

INTRODUCCIÓN AL DISEÑO DE REACTORES

REPARTIDO 1

1. La descomposición del óxido de etileno, $C_2H_4O \rightarrow CH_4 + CO$, se realiza a 687 K y a volumen constante. Se obtuvieron los siguientes resultados:

P_{tot} (torr)	116.5	122.6	125.7	128.7	133.2	141.4
t (s)	0	300	420	540	720	1080

Determinar la velocidad de reacción de cada componente.

RESOLUCIÓN:

La reacción es $A \rightarrow B + C$

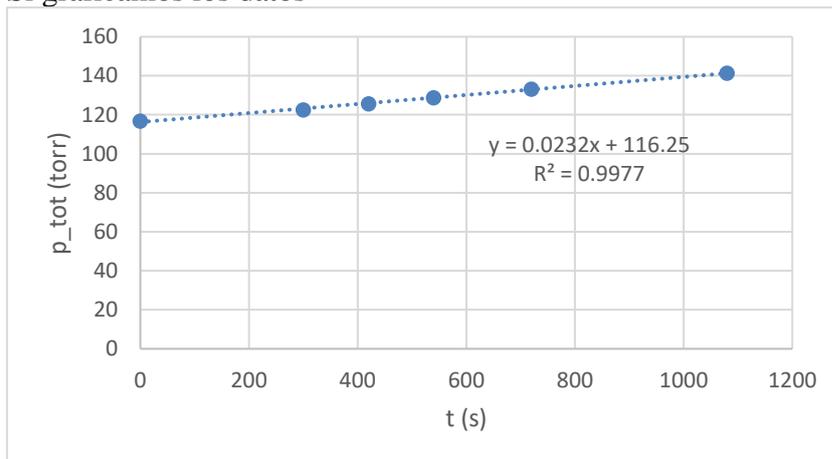
Del balance en batch $r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt}$

Aplicando la Ley de los gases $r_A = -\frac{1}{RT} \frac{dp_A}{dt}$

Según la estequiometría $-\Delta p_A = \Delta p_{tot}$

Por lo tanto $r_A = \frac{1}{RT} \frac{dp_{tot}}{dt}$

Si graficamos los datos



Se observa que los puntos están alineados, por lo tanto pendiente constante, implica cinética de orden 0

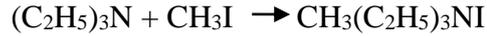
$$r_A = \frac{1}{RT} \frac{dp_{tot}}{dt} = k \quad p_{tot,t} = p_{tot,0} + kRTt$$

Correlación $r^2 = 0.9977$.. muy buena, pendiente = $kRT = 0.0232$ torr/s

$R = 0.082$ L.atm/mol.K $T = 687$ K entonces $k = 5.5 \times 10^{-7}$ mol/L.s

$$r_A = 5.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L.s} = r_{CH_4} = r_{CO} = r_{C_2H_4O} \quad (\text{por estequiometría})$$

2. La reacción entre la trimetilamina y el yoduro de metilo se da a 20°C:



Partiendo de condiciones iniciales iguales de 0.224 mol/L se acompañó la reacción titulando con CCl_4 y determinando la concentración de amina no reaccionada de acuerdo con la tabla siguiente:

t (min)	10	40	90	150	300
C_A (mol/L)	0.212	0.183	0.149	0.122	0.084

Determinar la velocidad de reacción.

RESOLUCIÓN

La reacción es $A + B \rightarrow C$ con $C_{A0} = C_{B0} = 0.224$ mol/L

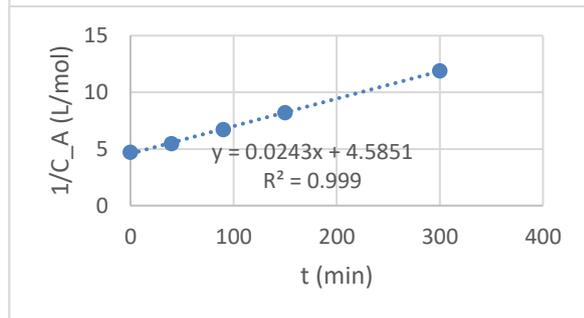
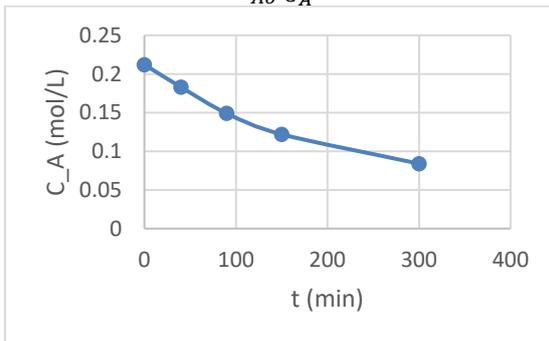
Supongamos primer orden para cada reactivo; después lo verificaremos

$r_A = kC_A C_B$ pero como la estequiometría es 1 a 1 y se parte de cantidades iguales

$C_A = C_B$ y entonces $r_A = kC_A^2$

Es en batch a V constante por tanto $r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$

Integrando $-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = kt$ o sea $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$



La gráfica de la derecha muestra los puntos alineados y el coeficiente de correlación $r^2 = 0.999\dots$ por lo que se verifica la hipótesis formulada.

La pendiente = $k = 0.0243$ L/mol.min

3. Calcúlese el orden global de la reacción irreversible



a partir de los siguientes datos a volumen constante, empleando cantidades equimoleculares de H_2 y NO :

Presión total inicial (mmHg)	200	240	280	320	326
$t_{1/2}$ (s)	265	186	115	104	67

RESOLUCIÓN

La reacción sería $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{productos}$

Pero por la estequiometría 2 a 2 y partiendo de cantidades equimoleculares podríamos escribir la cinética dependiendo solo de A

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k \left(\frac{N_A}{V} \right)^n$$

Por el momento no haremos ninguna suposición sobre el orden.

Si $V = \text{cte.}$ $-V^{n-1} \int_{N_{Ao}}^{N_A} \frac{dN_A}{N_A^n} = kt$

Si $t = t_{1/2}$ $N_A = N_{Ao}/2$ entonces $-V^{n-1} \int_{N_{Ao}}^{N_{Ao}/2} \frac{dN_A}{N_A^n} = kt_{1/2}$

Si fuera $n=1$ resultaría $\ln 2 = kt_{1/2}$ y entonces $t_{1/2}$ sería constante; no es el caso.

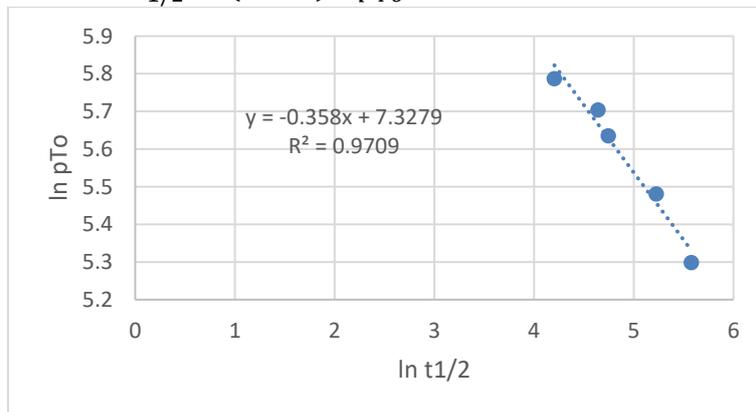
Por tanto $n \neq 1$ y podemos integrar $\frac{V^{n-1}}{n-1} \left[\frac{1}{N_{Ao}^{n-1}} - \frac{2^{n-1}}{N_{Ao}^{n-1}} \right] = kt_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{1 - 2^{n-1}}{n-1} \frac{V^{n-1}}{k} N_{Ao}^{-(n-1)} = (\text{cte}) N_{Ao}^{1-n}$$

A su vez $N_{Ao} = \frac{p_{Ao}V}{RT}$ por lo tanto $t_{1/2} = (\text{cte}') p_{Ao}^{1-n}$

Como $p_{Ao} = p_{To}/2$ $t_{1/2} = (\text{cte}'') p_{To}^{1-n}$

O sea $\ln t_{1/2} = (1-n) \ln p_{To} + \text{cte}'''$



Razonablemente alineados $r^2 = 0.97\dots$ pendiente = $-0.36 = 1-n$

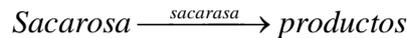
Por tanto, $n \approx 1.4$

4. En la descomposición del dioxano (1,4 dietilendióxido) a 504°C se ha determinado la presión a los 2 minutos partiendo de diferentes presiones iniciales, según la tabla.

P_{A0} (mmHg)	200	400	600	800
P_A , 2 min (mmHg)	189.2	376.0	544.4	713.8

Determinar la expresión de velocidad.

5. La sacarosa se hidroliza a la temperatura ambiente por la acción catalítica de la enzima sacarasa, del siguiente modo:



En un reactor discontinuo se han obtenido los siguientes datos cinéticos partiendo de una concentración de sacarosa $C_{A0} = 1.0$ mmol/L y una concentración de enzima de 0.01 mmol/L.

C_A (mmol/L)	0.84	0.68	0.53	0.38	0.27	0.16	0.09	0.04	0.018	0.006	0.0025
t (h)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

Compruébese si estos datos se pueden ajustar por una ecuación cinética del tipo de la de Michaelis-Menten, es decir

$$r_A = \frac{kC_A C_{E0}}{C_A + M} \quad \text{donde } M = \text{constante de Michaelis}$$

En caso afirmativo calcúlense los valores de k y M .

6. En un reactor discontinuo se planifica la conversión de A en R. La reacción se efectúa en fase líquida, la estequiometría es $A \rightarrow R$ y la velocidad de reacción es la indicada en la siguiente tabla:

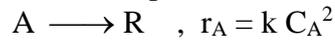
C_A (mol/L)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0	1.3	2.0
R_A (mol/L.min)	0.1	0.3	0.5	0.6	0.5	0.25	0.10	0.06	0.05	0.045	0.042

Calcúlese el tiempo que ha de reaccionar cara carga para que la concentración descienda de $C_{A0} = 1.3$ mol/L hasta $C_{Af} = 0.3$ mol/L.

7. Calcúlese el tamaño del reactor de flujo pistón necesario para alcanzar la conversión del 80% con una alimentación de 1000 molA/h ($C_{A0} = 1.5$ mol/L) para la misma reacción del problema anterior.
8. a) Para la reacción del problema anterior calcúlese el tamaño del reactor de mezcla completa necesario para alcanzar la conversión del 75% con una alimentación de 1000 molA/h ($C_{A0} = 1.2$ mol/L).

- b) Repítase el apartado a) si se duplica el caudal de alimentación, es decir, para tratar 2000 molA/h ($C_{A0} = 1.2$ mol/L).
- c) Repítase el apartado a) si $C_{A0} = 2.4$ mol/L, manteniendo la alimentación de 1000 molA/h y $C_{Af} = 0.3$ mol/L.

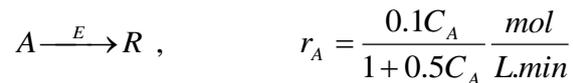
9. En un reactor de mezcla completa se realiza la reacción en fase líquida homogénea



y tiene lugar una conversión del 50%.

- a) Plantear la ecuación de diseño del reactor
- b) Calcúlese la conversión si el reactor se sustituye por otro seis veces mayor, sin modificar las demás condiciones.
- c) Calcúlese la conversión si se sustituye el reactor original de mezcla completa por un reactor de flujo en pistón de igual tamaño, sin modificar las demás condiciones.

10. La enzima E cataliza la fermentación del sustrato A (el reactivo) para producir R. Encontrar el tamaño del RCAI necesario para alcanzar una conversión del 95% con un caudal de alimentación de 25 L/min y una concentración de 2 mol/L de reactante. La cinética está dada por



11. En dos tanques ideales con agitación de 40000 L cada uno conectados en serie se han de tratar 100 L/h de un fluido radiactivo que tiene una vida media de 20 h. Calcúlese el descenso de su actividad a su paso a través del sistema.

12. Se está efectuando la reacción elemental en fase líquida $A + B \longrightarrow 2R + S$ en un reactor de flujo en pistón empleando cantidades equimolares de A y B. La conversión es del 96%, con $C_{A0} = C_{B0} = 1$ mol/L.

- a) Indíquese en cuánto aumentaría la producción si se añadiera un reactor de mezcla completa 10 veces mayor que el de flujo en pistón en serie con la unidad existente y cuál ha de ser el primero en la serie, manteniendo las mismas condiciones de entrada.
- b) Indíquese si influye la concentración de la alimentación sobre el resultado anterior y en caso afirmativo el modo en que lo hace.