

# *Balances de energía para sistemas líquidos que reaccionan*

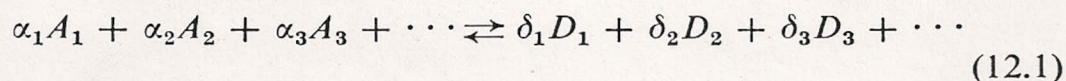
## 12.1 INTRODUCCION

En los capítulos 5 y 7 se desarrollaron los modelos matemáticos para los reactores tipo tanque y tubular ideales que operan en forma isotérmica en una fase líquida. En este capítulo se ampliará dicho desarrollo a la operación bajo condiciones no isotérmicas, y se adicionarán los términos de balance de energía a los balances de masa y a la velocidad de reacción desarrollados anteriormente. Se inicia con un estudio del calor de reacción y de los experimentos realizados en reactores intermitentes. Después se desarrollan los modelos para reactores con flujo y se estudia el comportamiento del reactor.

## 12.2 CALOR DE REACCION

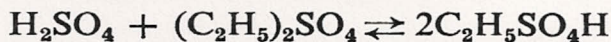
Cuando se efectúa una reacción química hay un reacomodo de la estructura molecular de los reactivos para formar un producto o productos. Este ordenamiento molecular, implica cambios de energía dentro de las moléculas. La manifestación macroscópica de estos efectos de energía molecular es el incremento o disminución de la temperatura a medida que la reacción sucede en un recipiente aislado del laboratorio. Al escribir la ecuación de energía para un sistema reaccionante, se observará que este comportamiento se asocia con el *calor de reacción*,  $\Delta H_R$ , que se define de la siguiente forma:

Expresando los reactivos como  $A_1, A_2, A_3, \dots$ , y los productos como  $D_1, D_2, D_3, \dots$  para la reacción:



## 406 Sistemas no isotérmicos

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \delta_1, \delta_2, \delta_3, \dots$  son los coeficientes estequiométricos para la reacción. Por ejemplo, en la reacción:



que se estudió en los ejemplos 5.1 y 5.4, se tiene  $\text{H}_2\text{SO}_4 = A_1$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4 = A_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{H} = D_1$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ ,  $\delta_1 = 2$ . En la mezcla reaccionante de  $A_1, A_2, A_3, \dots, D_1, D_2, D_3, \dots$  las entalpías molares parciales son  $\tilde{H}_{A_1}, \tilde{H}_{A_2}, \tilde{H}_{A_3}, \dots, \tilde{H}_{D_1}, \tilde{H}_{D_2}, \tilde{H}_{D_3}, \dots$ . El calor de reacción se define como:

$$\Delta \underline{H}_R = \delta_1 \tilde{H}_{D_1} + \delta_2 \tilde{H}_{D_2} + \delta_3 \tilde{H}_{D_3} + \dots - \alpha_1 \tilde{H}_{A_1} - \alpha_2 \tilde{H}_{A_2} - \alpha_3 \tilde{H}_{A_3} - \dots \quad (12.2)$$

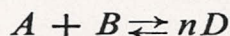
De esta forma, en la reacción ácido sulfúrico-sulfato de dietilo, para el calor de reacción se tiene:

$$\Delta \underline{H}_R = 2\tilde{H}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{H}} - \tilde{H}_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \tilde{H}_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4}$$

El calor de reacción  $\Delta \underline{H}_R$  se mide comúnmente en unidades de BTU/lb-mol, o también en calorías/g-mol.

### 12.3 REACTOR INTERMITENTE

Al considerar el funcionamiento de un reactor intermitente se demuestra en forma precisa, el papel que desempeña el calor de reacción en el comportamiento de proceso, y se proporcionan los medios experimentales para su medición. Considere el caso específico estudiado en la sección 5.6



Se demostró que las ecuaciones para la conservación de la masa en un reactor intermitente son (ecuaciones 5.27-5.29, 5.32):

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{dVc_A}{dt} = -rV \quad (12.3a)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{dVc_B}{dt} = -rV \quad (12.3b)$$

$$\frac{dn_D}{dt} = \frac{dVc_D}{dt} = +nrV \quad (12.3c)$$

donde la velocidad neta de reacción  $r = r_{A-} - r_{A+}$ . Por supuesto, al escribir las ecuaciones 12.3 se está describiendo al reactor, solamente después de que los reactivos han sido adicionados y se ha despreciado el corto tiempo, durante el cual se efectúa el mezclado inicial. Esto es válido, si el tiempo de reacción es muy grande en comparación a los pocos segundos que se requieren para mezclar e iniciar el proceso. Deberá tomarse en cuenta, la operación total del proceso semiintermitente con

objeto de calcular precisamente, cualquier reacción que se efectúe mientras los reactivos se adicionan en forma conjunta. Según se demostró en la sección 5.4 (ecuaciones 5.18 y 5.19), las ecuaciones 12.3 de balance de masas se pueden integrar para establecer una relación entre el número de moles de las especies que es válida para todo el tiempo:

$$n_A - n_{A0} = n_B - n_{B0} = -\frac{1}{n} [n_D - n_{D0}] \quad (12.4)$$

Aquí,  $n_{A0}$ ,  $n_{B0}$ , y  $n_{D0}$  se refieren al número de moles de cada una de las especies reaccionantes al principio del experimento.

El balance de energía para el proceso intermitente, después de que los reactivos se ponen en el reactor, se obtiene eliminando los términos de flujo en la ecuación 10.10. Despreciando el trabajo a la flecha, esto es:

$$\frac{dU}{dt} = Q \quad (12.5)$$

Para el sistema líquido se puede reemplazar  $dU/dt$  con  $dH/dt$  con un error despreciable. De esta forma:

$$\frac{dH}{dt} = Q = \frac{dq}{dt} \quad (12.6)$$

Esto se integra para tener:

$$H(T, n_A, n_B, n_D) - H(T_0, n_{A0}, n_{B0}, n_{D0}) = q \quad (12.7)$$

$T_0$  se refiere a la temperatura en el reactor al principio del experimento, y  $q$  es la cantidad total de calor que se adiciona durante el curso de la reacción. La entalpía es una función de la composición, y aquí eso se hace notar en forma explícita con objeto de no perder de vista los valores adecuados. De ahí, la notación  $H(T, n_A, n_B, n_D)$ , etc.

Siguiendo el procedimiento normal que se ha utilizado constantemente al aplicar la ecuación de la energía:

1. Utilice la capacidad calorífica para calcular todas las entalpías a la misma temperatura.
2. Expresa el sistema de entalpía, en términos de las entalpías molares parciales de los componentes.
3. Utilice el balance de masa para simplificar la ecuación de la energía.

Es más útil usar la temperatura del reactor para evaluar las entalpías. Entonces, a partir de la ecuación 10.34,

$$H(T, n_{A0}, n_{B0}, n_{D0}) = H(T_0, n_{A0}, n_{B0}, n_{D0}) + \rho_0 V_0 \underline{c}_{p0} [T - T_0] \quad (12.8)$$

$\rho_0$ ,  $V_0$ , y  $\underline{c}_{p0}$  se refieren a la densidad, volumen, y capacidad calorífica de la

## 408 Sistemas no isotérmicos

mezcla inicial  $\underline{c}_{p0}$  por conveniencia, se supone que es independiente de la temperatura. Por supuesto,  $\rho_0 V_0 = \rho V = \text{constante}$ . Si la mezcla inicial es aproximadamente ideal, entonces a partir de la ecuación 10.57,

$$\text{mezcla ideal: } \rho_0 V_0 \underline{c}_{p0} = n_{A0} \underline{c}_{pA} + n_{B0} \underline{c}_{pB} + n_{D0} \underline{c}_{pD} \quad (12.9)$$

Substituyendo la ecuación 12.8 en la 12.7 se obtiene:

$$H(T, n_A, n_B, n_D) - H(T, n_{A0}, n_{B0}, n_{D0}) = \mathbf{q} + \rho_0 V_0 \underline{c}_{p0} [T_0 - T] \quad (12.10)$$

Las entalpías se expresan en términos de las entalpías molares parciales, conforme a la ecuación 10.51:

$$H(T, n_A, n_B, n_D) = n_A \tilde{H}_A + n_B \tilde{H}_B + n_D \tilde{H}_D \quad (12.11a)$$

$$H(T, n_{A0}, n_{B0}, n_{D0}) = n_{A0} \tilde{H}_{A0} + n_{B0} \tilde{H}_{B0} + n_{D0} \tilde{H}_{D0} \quad (12.11b)$$

Aquí  $\tilde{H}_{A0}$  se refiere a la entalpía molar parcial de  $A$  en la composición de la mezcla inicial a la temperatura  $T$ . Si se utiliza el balance de masa en la forma de la ecuación 12.4 para despejar  $n_D$  y  $n_B$  en términos de  $n_A$  y, para substituir la ecuación 12.11 en la 12.10, entonces, reordenando se tiene:

$$\begin{aligned} [n_{A0} - n_A][n \tilde{H}_D - \tilde{H}_A - \tilde{H}_B] \\ = \mathbf{q} + \rho_0 V_0 \underline{c}_{p0} [T_0 - T] + n_{A0} [\tilde{H}_{A0} - \tilde{H}_A] + n_{B0} [\tilde{H}_{B0} - \tilde{H}_B] \\ + n_{D0} [\tilde{H}_{D0} - \tilde{H}_D] \end{aligned} \quad (12.12)$$

La cantidad en el miembro izquierdo de la ecuación es el calor de reacción, definido por la ecuación 12.2. Los tres últimos términos del miembro derecho de la ecuación representan los términos del mezclado semejantes a los que se consideraron en la sección 10.7, donde existían cambios en las entalpías molares parciales de cada una de las especies, debido a la composición cambiante. Estos últimos términos, son despreciables generalmente. Considere, por ejemplo, el caso más común en el que  $n_{D0} = 0$ ,  $n_{A0} = n_{B0}$ . Entonces  $n_A = n_B$  para todo el tiempo. Si el producto  $D$  forma una solución casi ideal en  $A$  y  $B$ , entonces por  $n_D$  prácticamente no modifica a  $\tilde{H}_A$  y  $\tilde{H}_B$  y dependen solamente de la relación molar  $n_A/n_B$ , que es constante. Entonces  $\tilde{H}_A = \tilde{H}_{A0}$ ,  $\tilde{H}_B = \tilde{H}_{B0}$ , y los tres términos desaparecen. En este punto se supondrá que estos términos son despreciables en comparación con  $\Delta \tilde{H}_R$ . Si no son despreciables, por lo común no hay una forma conveniente para separarlos de la medición de  $\Delta \tilde{H}_R$  y, por tanto, introducirán un error en la determinación del calor de reacción, pero ese problema no se tocará en este estudio. La ecuación 12.12 se convertirá finalmente en

$$[n_A - n_{A0}] \Delta \tilde{H}_R = -\mathbf{q} + \rho_0 V_0 \underline{c}_{p0} [T - T_0] \quad (12.13)$$

El experimento con el reactor intermitente para determinar  $\Delta H_R$  se conoce generalmente como el *experimento calorimétrico* y es muy común en los cursos de laboratorio de fisicoquímica. Las formas más sencillas para efectuar el experimento calorimétrico son: adiabática e isotérmica. En ambas, se permite que la reacción se desarrolle hasta su totalidad, y se mide la diferencia  $n_{A0} - n_A$ . En el experimento adiabático el calorímetro está perfectamente aislado ( $q = 0$ ), y se mide el cambio de temperatura adiabático desde el principio hasta el final. Entonces a partir de la ecuación 12.13:

$$\text{adiabático: } \Delta \tilde{H}_R = \frac{\rho_0 V_0 c_{p0} [T_{ad} - T_0]}{n_A - n_{A0}} \quad (12.14)$$

$T_{ad}$  es la temperatura adiabática final. En la figura 12.1 se muestra una gráfica representativa de temperatura y tiempo para un experimento calorimétrico adiabático. En un calorímetro isotérmico, el calor se añade o se elimina, de tal manera, que la temperatura final y la temperatura inicial sean iguales.  $q$  se mide experimentalmente, y  $\Delta \tilde{H}_R$  se calcula a partir de la relación:

$$\text{isotérmico: } \Delta \tilde{H}_R = \frac{-q}{n_A - n_{A0}} \quad (12.15)$$

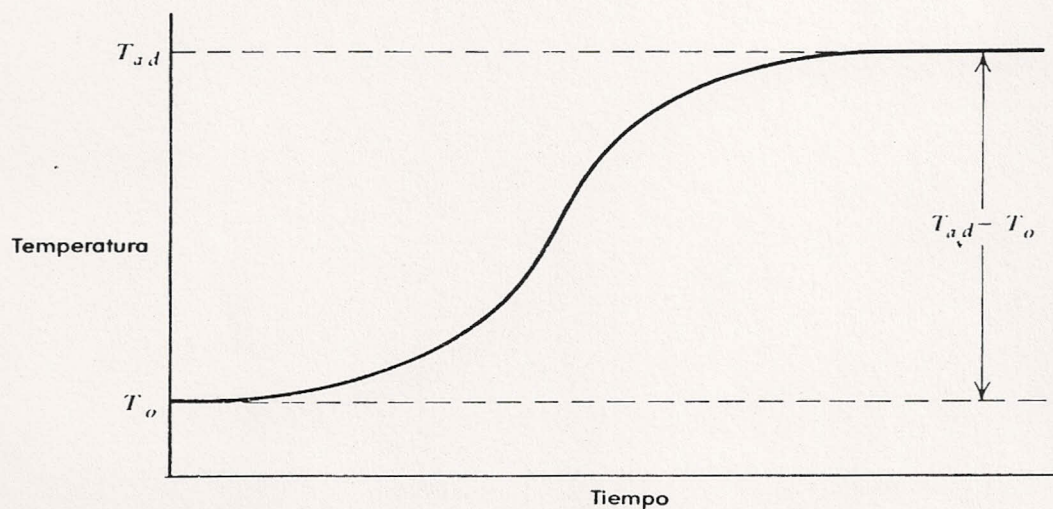


FIGURA 12.1 Cambio de temperatura debido a la reacción en un calorímetro adiabático graficado, en función del tiempo.

Una *reacción exotérmica* es aquella en la que existe un incremento adiabático de temperatura o, en forma equivalente, donde se debe eliminar el calor para mantener  $T = T_0$ . Dado que  $n_A < n_{A0}$ , se deduce de la

## 410 Sistemas no isotérmicos

ecuación 12.14 ó 12.15 que para una reacción adiabática  $\Delta H_R$  es negativo ( $q$  es positivo)

$$\text{exotérmica: } \Delta H_R < 0 \quad (12.16a)$$

Asimismo, en una *reacción endotérmica* donde existe una disminución adiabática de la temperatura, o aquella en la que debe adicionarse calor para mantener la operación bajo condiciones isotérmicas,  $\Delta H_R$  es positiva ( $q$  es negativo)

$$\text{endotérmica: } \Delta H_R > 0 \quad (12.16b)$$

$\Delta H_R$  es una función de la temperatura. Generalmente, los datos se tabulan a temperaturas normales como  $T^\circ = 25^\circ\text{C}$ . Si se repitieran todos los pasos del análisis anterior, pero, en vez de referir todas las entalpías a la temperatura  $T$  como se hizo en la ecuación 12.8, fuera necesario evaluar todas las entalpías a la temperatura de referencia  $T^\circ$ , se obtendría, en lugar de la ecuación 12.13,

$$[n_A - n_{A0}]\Delta H_R(T^\circ) = -q + \rho_0 V_0 \underline{c}_{p0}[T - T_0] + \rho V[T^\circ - T][\underline{c}_{p0} - \underline{c}_p] \quad (12.17)$$

$\underline{c}_p$  es la capacidad calorífica por unidad de masa de la mezcla final. Puede obtenerse una expresión para  $\Delta H_R$  a cualquier temperatura al comparar las ecuaciones 12.13 y 12.17 observando que en el sistema intermitente  $\rho V = \rho_0 V_0$ :

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(T^\circ) + \frac{\rho V[T^\circ - T][\underline{c}_p - \underline{c}_{p0}]}{n_A - n_{A0}} \quad (12.18)$$

Para sistemas ideales se tiene para el ejemplo  $A + B \rightarrow nD$

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(T^\circ) + [n\underline{c}_{pD} - \underline{c}_{pA} - \underline{c}_{pB}][T - T^\circ] \quad (12.19)$$

y para una reacción más general, definida por la ecuación 12.1,

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(T^\circ) + [\delta_1 \underline{c}_{pD_1} + \delta_2 \underline{c}_{pD_2} + \cdots - \alpha_1 \underline{c}_{pA_1} - \alpha_2 \underline{c}_{pA_2} + \cdots][T - T^\circ] \quad (12.20)$$

En sistemas líquidos  $\underline{c}_p$  y  $\underline{c}_{p0}$  rara vez tendrán un valor muy diferente, de tal manera, que  $\Delta H_R$  a menudo, puede considerarse independiente de la temperatura sin ser esto un error grave.

Es importante subrayar el hecho de que el análisis total de esta sección, supone que los reactivos pueden mezclarse rápidamente en relación al tiempo requerido para la reacción. Si existen cambios de entalpía al

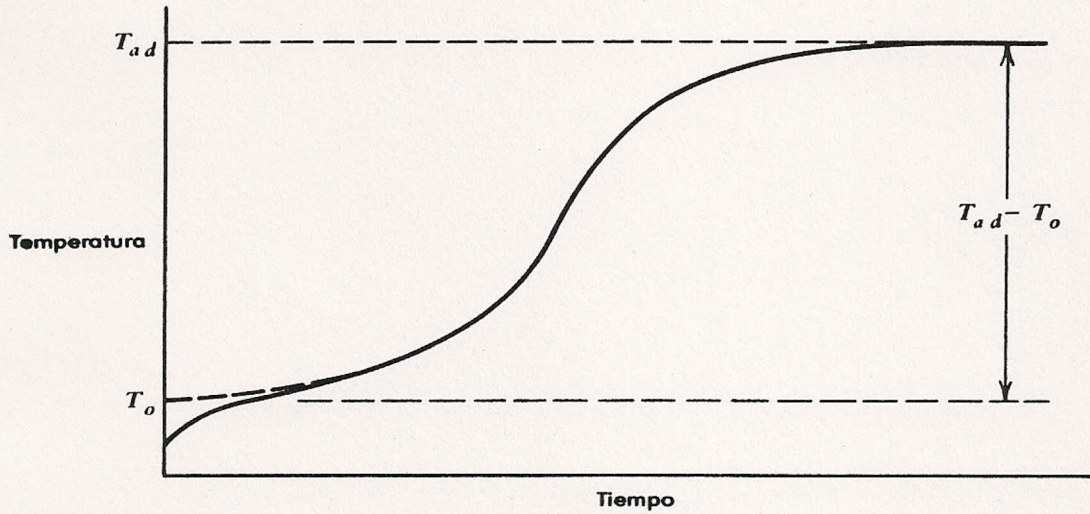


FIGURA 12.2 Cambio de temperatura graficado en función del tiempo en un calorímetro adiabático. La elevación inicial se debe al mezclado, la elevación subsecuente se debe a la reacción.  $T_o$  se calcula mediante extrapolación.

mezclar los reactivos, se puede observar un rápido cambio inicial en la temperatura, resultante del calor de mezclado. De esta forma, la temperatura inicial  $T_o$  podría ser diferente de la temperatura de los reactivos, pero  $T_o$  podría encontrarse aún por extrapolación, según se muestra en la figura 12.2. Por lo tanto, aun podría utilizarse la ecuación 12.14 para  $\Delta \bar{H}_R$ . El último paso será desarrollar ecuaciones para  $\Delta \bar{H}_R$  en las que no se haga la suposición de capacidades caloríficas constantes. Sin duda, en cualquier ecuación solamente será necesario substituir:

$$\bar{c}_p[T_2 - T_1] \text{ por } \int_{T_1}^{T_2} \bar{c}_p(T) dT$$

para obtener las relaciones apropiadas.

## 12.4 ECUACION DE LA TEMPERATURA

En el contexto de la sección previa, y como una preparación para trabajos subsecuentes, es útil deducir una ecuación para la velocidad de cambio de la temperatura en un reactor intermitente. Una vez más, el punto inicial será la ecuación de la energía:

$$\frac{dH}{dt} = Q \quad (12.6)$$

Dado que  $H$  depende de  $T$ ,  $n_A$ ,  $n_B$ , y  $n_D$ , se puede aplicar la regla de la cadena, y escribir (ecuación 10.46)

$$\frac{dH}{dt} = \rho V \bar{c}_p \frac{dT}{dt} + \bar{H}_A \frac{dn_A}{dt} + \bar{H}_B \frac{dn_B}{dt} + \bar{H}_D \frac{dn_D}{dt} = Q \quad (12.21)$$

## 412 Sistemas no isotérmicos

A partir de las ecuaciones 12.3 se pueden reemplazar las velocidades molares de cambio por la velocidad de reacción:

$$\rho V \underline{c}_p \frac{dT}{dt} + [\tilde{H}_A + \tilde{H}_B - n\tilde{H}_D] [-rV] = Q \quad (12.22)$$

A partir de esta definición se introduce el calor de reacción, ecuación 12.2, para dar

$$\rho V \underline{c}_p \frac{dT}{dt} = [-\Delta H_R] rV + Q \quad (12.23)$$

La ecuación 12.23 debe resolverse simultáneamente con las ecuaciones 12.3 para las concentraciones, y con una ecuación constitutiva que relacione la velocidad con las concentraciones y la temperatura.

La ecuación 12.23 proporciona los medios para evaluar las suposiciones que se hacen al pasar de la ecuación 12.12 a la 12.13 en la que se despreciaron diversas diferencias de entalpía. Se supone que, a pesar de la concentración cambiante, la capacidad calorífica de la mezcla  $\underline{c}_p$  y el calor de reacción  $\Delta H_R$ , permanecen constantes. Entonces, observando que  $rV = -dn_A/dt$ ,  $Q = dq/dt$ , la ecuación 12.23 puede escribirse:

$$\underline{c}_p, \Delta H_R = \text{constante: } \frac{d}{dt} [\rho V \underline{c}_p T] = \frac{d}{dt} [\Delta H_R n_A + q]$$

y después de integrar en ambos miembros,

$$\rho V \underline{c}_p [T - T_0] = \Delta H_R [n_A - n_{A0}] + q$$

que es la ecuación 12.13. Así, estas dos condiciones son suficientes para asegurar que no son importantes los términos de entalpía molar parcial que se despreciaron en la ecuación 12.13. Muy a menudo, la suposición de  $\underline{c}_p$  constante es buena, y se puede verificar en forma experimental. Es difícil demostrar que  $\Delta H_R$  depende de la concentración, y rara vez se tienen datos disponibles al respecto; usualmente, es consecuente suponer  $\Delta H_R$  constante ya que tampoco se tiene mejor información.

## 12.5 CALCULO DE LOS CALORES DE REACCION A PARTIR DE DATOS TABULADOS

Si el calor de reacción  $\Delta H_R$ , no se ha medido para una reacción en particular, a menudo, es posible calcular su valor a partir de datos tabulares. Aquí se bosqueja uno de tales procedimientos, junto con las suposiciones que implica. Los datos tabulados son los que se muestran en la tabla 12.1 para el *calor de formación* del compuesto  $i$ ,  $\Delta H_{Fi}$ , a 25°C. El

TABLA 12.1 Calor de formación de líquidos y sólidos a 25°C, Kcal/mol.

|  |         |
|--|---------|
| <i>n</i> -pentano, C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>          | -41.36  |
| <i>n</i> -hexano, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>           | -47.52  |
| 2,3-dimetilbutano, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>          | -49.58  |
| <i>n</i> -octano, C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>           | -59.74  |
| benceno, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                     | 11.72   |
| tolueno, C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>                     | 2.87    |
| etanol, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O                    | -66.35  |
| etilenglicol, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> | -107.91 |
| óxido de etileno, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O (8°C)  | -10.0   |
| HNO <sub>3</sub>   | -41.35  |
| H <sub>2</sub> O   | -68.32  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                             | -193.69 |
| KNO <sub>3</sub>   | -118.08 |
| KOH  | -102.02 |

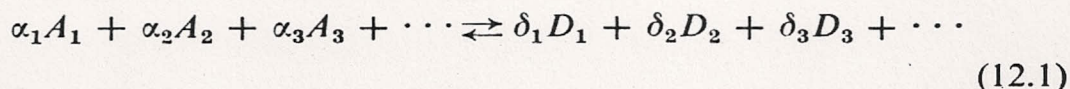
calor de formación se define como el calor de reacción cuando se forma un compuesto por la reacción (que posiblemente no existe), a partir de sus elementos en su estado natural.

elementos  $\rightarrow$  compuesto *i*

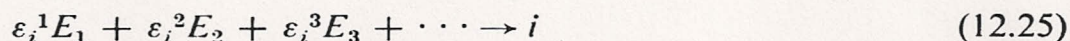
La relación que se derivará en la ausencia de entalpías de mezclado que puedan medirse, es:

$$\Delta H_R = \delta_1 \Delta H_{FD_1} + \delta_2 \Delta H_{FD_2} + \cdots - \alpha_1 \Delta H_{FA_1} - \alpha_2 \Delta H_{FA_2} - \cdots \quad (12.24)$$

donde  $\delta_1, \delta_2, \dots, \alpha_1, \alpha_2, \dots$  son los coeficientes estequiométricos en la reacción:



La ecuación química para la formación de un mol de la especie *i*, a partir de los elementos es:



Aquí, *i* se refiere a  $A_1, A_2, A_3, \dots, D_1, D_2, D_3, \dots, E_1, E_2, E_3, \dots$  que son los elementos en su estado natural, y  $\varepsilon_i^k$  es el coeficiente estequiométrico del elemento *k* en la reacción para formar el compuesto *i*. El calor de formación es:

$$\Delta H_{Fi} = H_i - \varepsilon_i^1 H_{E_1} - \varepsilon_i^2 H_{E_2} - \varepsilon_i^3 H_{E_3} - \cdots \quad (12.26)$$

## 414 Sistemas no isotérmicos

Se supone que no existen efectos de mezclado, y que se utilizan las entalpías de los componentes puros. En la mezcla reaccionante para la ecuación 12.1, primero se supone un comportamiento ideal, de tal manera, que  $\tilde{H}_i = H_i$ . Entonces, combinando la ecuación 12.2 para  $\Delta H_R$  y la ecuación 12.26 para  $\Delta H_F$  se obtienen:

$$\begin{aligned}\Delta H_R &= \delta_1 \tilde{H}_{D_1} + \delta_2 \tilde{H}_{D_2} + \cdots - \alpha_1 \tilde{H}_{A_1} - \alpha_2 \tilde{H}_{A_2} - \cdots \\ &= \delta_1 H_{D_1} + \delta_2 H_{D_2} + \cdots - \alpha_1 H_{A_1} - \alpha_2 H_{A_2} - \cdots \\ &= \delta_1 [\Delta H_{FD_1} + \varepsilon_{D_1}^1 H_{E_1} + \varepsilon_{D_1}^2 H_{E_2} + \cdots] \\ &\quad + \delta_2 [\Delta H_{FD_2} + \varepsilon_{D_2}^1 H_{E_1} + \varepsilon_{D_2}^2 H_{E_2} + \cdots] + \cdots \\ &\quad - \alpha_1 [\Delta H_{FA_1} + \varepsilon_{A_1}^1 H_{E_1} + \varepsilon_{A_1}^2 H_{E_2} + \cdots] \\ &\quad - \alpha_2 [\Delta H_{FA_2} + \varepsilon_{A_2}^1 H_{E_1} + \varepsilon_{A_2}^2 H_{E_2} + \cdots] - \cdots \quad (12.27)\end{aligned}$$

Considere los términos que multiplican a  $H_{E_1}$ :

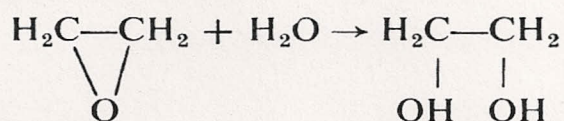
$$H_{E_1} [\delta_1 \varepsilon_{D_1}^1 + \delta_2 \varepsilon_{D_2}^1 + \cdots - \alpha_1 \varepsilon_{A_1}^1 - \alpha_2 \varepsilon_{A_2}^1 - \cdots]$$

La suma  $\delta_1 \varepsilon_{D_1}^1 + \delta_2 \varepsilon_{D_2}^1 + \cdots$  representa el número total de átomos del elemento 1 en el miembro derecho de la ecuación 12.1, la suma  $\alpha_1 \varepsilon_{A_1}^1 + \alpha_2 \varepsilon_{A_2}^1 + \cdots$  el número total de átomos en el miembro izquierdo. Estos deben ser iguales para que la ecuación química quede balanceada, de tal manera, que el coeficiente de  $H_{E_1}$  es simplemente igual a cero. De manera semejante, los coeficientes de  $H_{E_2}, H_{E_3}, \dots$  también son iguales a cero, y la ecuación 12.27 se reduce a la ecuación 12.24, expresando el calor de reacción en función de los calores de formación.

Observe que se podría haber obtenido este resultado adoptando la convención de que *la entalpía de un elemento en estado natural a la temperatura de referencia, es igual a cero*. La entalpía del elemento en estado natural siempre se eliminará de cualquier formulación, de tal manera, que se podría simplificar el procedimiento algebraico, igualando a cero al principio. Esta convención se aplica universalmente, y la razón por la que funciona es evidente de la ecuación 12.27.

### Ejemplo 12.1

Calcule  $\Delta H_R$  para la reacción entre óxido de etileno ( $A_1$ ) y agua ( $A_2$ ) para formar etilenglicol ( $D_1$ ):



De la tabla 12.1,

$$\text{etilenglicol: } \Delta H_{FD_1} = -107.9 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{óxido de etileno: } \Delta H_{FA_1} = -10.0$$

$$\text{agua: } \Delta H_{FA_2} = -68.3$$

$$\Delta H_R = [-107.9] - [-10.0] - [-68.3] = -29.6 \text{ kcal/mol}$$

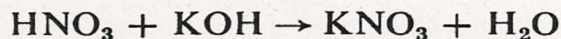
La reacción es exotérmica, puesto que  $\Delta H_R$  es negativo.

Si hay un calor de solución determinable para cualquiera de los compuestos que intervienen en una reacción, el procedimiento derivado anteriormente, debe modificarse puesto que el calor de formación será ahora el del compuesto en solución. Debe disponerse de datos sobre calores de solución para que este efecto pueda tomarse en cuenta.

### Ejemplo 12.2

Soluciones de  $\text{HNO}_3$ , 6.25 mol por ciento (1 mol  $\text{HNO}_3$ ) a (15 moles  $\text{H}_2\text{O}$ , 18.9% de ácido, en peso) y  $\text{KOH}$ , 6.25 mol por ciento (17.2% de base, en peso) reaccionan para formar una solución de 3.23 mol por ciento de  $\text{KNO}_3$  (1 mol  $\text{KNO}_3$  a 31 moles  $\text{H}_2\text{O}$ , 15.3% de sal en peso). Estime el calor de reacción.

La reacción en solución es



Los calores de solución del  $\text{HNO}_3$  líquido puro,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH}$  cristalino y  $\text{KNO}_3$  se obtienen a partir de la tabla 12.1.

$$\text{HNO}_3 \text{ líquido: } \Delta H_F = -41.35 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{KOH cristal: } \Delta H_F = -102$$

$$\text{KNO}_3 \text{ cristal: } \Delta H_F = -118$$

$$\text{H}_2\text{O líquido: } \Delta H_F = -68.3$$

Por la figura 10.6 puede verse que la solución de hidróxido de potasio está a dilución infinita, y las soluciones de ácido nítrico y de sal final casi lo están. Los calores de solución son:

$$\text{HNO}_3 + 15\text{H}_2\text{O: } \Delta H_s = -7.3 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{KOH} + 15\text{H}_2\text{O: } \Delta H_s = -12.6$$

$$\text{KNO}_3 + 30\text{H}_2\text{O: } \Delta H_s = +7.5$$

No debe haber efectos posteriores de solución cuando se mezclan el ácido y la base diluidos, de manera que el calor de formación en la reacción en

## 416 Sistemas no isotérmicos

solución puede calcularse aproximadamente, sumando el calor de formación y el calor de solución:

$$\text{HNO}_3 \text{ solución: } \Delta H_F = -41.35 - 7.3 = -48.7 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{KOH solución: } \Delta H_F = -102 - 12.6 = -114.6$$

$$\text{KNO}_3 \text{ solución: } \Delta H_F = -118 + 7.5 = -110.5$$

$$\text{H}_2\text{O líquido: } \Delta H_F = -68.3$$

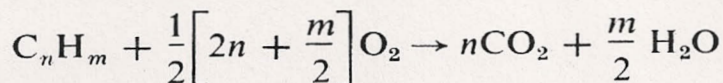
$$\begin{aligned}\Delta H_R &= [-110.5] + [-68.3] - [-48.7] - [-114.6] \\ &= -15.5 \text{ kcal/mol}\end{aligned}$$

### Ejemplo 12.3.

Soluciones al 25% en mol de  $\text{HNO}_3$  (1 mol  $\text{HNO}_3$  a 3 moles  $\text{H}_2\text{O}$ , 53.8% de ácido en peso) y 3.58% en mol  $\text{KOH}$  (1 mol  $\text{KOH}$  a 27 moles  $\text{H}_2\text{O}$ , 10.33% de base en peso) reaccionan para formar una solución al 3.23% en mol de  $\text{KNO}_3$ . Calcule el calor de reacción.

El calor de reacción se calcula, utilizando las concentraciones de las especies en el reactor. La mezcla de reacción en este ejemplo, 1 mol  $\text{HNO}_3$ , 1 mol  $\text{KOH}$  y 30 moles  $\text{H}_2\text{O}$ , es idéntica a la del ejemplo anterior, de manera, que el calor de reacción  $\Delta H_R$ , debe tener el mismo valor,  $-15.5$  kcal/mol. La concentración de alimentación de  $\text{HNO}_3$  no está a dilución infinita, de manera, que cuando se mezclan las corrientes de alimentación, el ácido se diluye, lo que produce un calor de solución. Este calor de solución puede calcularse, observando que el calor de solución para el  $\text{HNO}_3$  y  $3\text{H}_2\text{O}$ , según puede verse en la figura 10.6, es  $\Delta H_s = -5.6$  kcal/mol. En una solución infinita  $\Delta H_s$  es  $-7.3$  kcal/mol, de manera, que cuando se mezclan el ácido y la base para formar la solución a dilución infinita, habrá un calor de solución de  $-1.7$  kcal/mol. Un experimento en un calorímetro, medirá la suma de este calor de solución y del calor de reacción, dando un valor experimental de  $-15.5 - 1.7 = -17.2$  kcal/mol. Si el efecto de solución no se toma en cuenta y se supone, que el valor medido es el calor de reacción, habrá un error de más de 10% en el valor de  $\Delta H_R$ . En una reacción rápida como la que se efectúa entre un ácido y una base, los efectos del mezclado y de la reacción no serán, en general, distintos como en la figura 12.2.

De los *calores de combustión* tabulados pueden obtenerse calores de formación para hidrocarburos; que es el calor de la reacción de oxidación:



Por ejemplo, el calor de combustión tabulado del *n*-octano líquido,  $C_8H_{18}$ , con oxígeno gaseoso para formar agua líquida y  $CO_2$  gaseoso, es  $-1307.53$  kcal/mol. El hecho de incluir gases no tiene efecto sobre la definición y el cálculo de calores de formación y de reacción. Entonces,

$$\Delta H_R = 8\Delta H_{F\ CO_2} + 9\Delta H_{F\ H_2O} - 12.5\Delta H_{F\ O_2} - \Delta H_{F\ C_8H_{18}}$$

El calor de formación del elemento oxígeno es cero. Los calores de formación de  $CO_2$  gaseoso y  $H_2O$  líquido son:

$$\Delta H_{F\ CO_2} = -94.05 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{F\ H_2O} = -68.32$$

Por consiguiente,

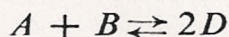
$$-1307.53 = 8[-94.05] + 9[-68.32] - 12.5[0] - \Delta H_{F\ C_8H_{18}}$$

$$\Delta H_{F\ C_8H_{18}} = -59.75 \text{ kcal/mol}$$

En general, este cálculo no es necesario para hidrocarburos de menos de diez átomos de carbono, donde generalmente  $\Delta H_F$  se tabula por separado. Como todas las reacciones de combustión son exotérmicas, los calores de combustión se tabulan (incorrectamente) sin el signo menos. Por consiguiente, el calor de combustión del *n*-octano se encuentra en las tablas como 1307.53 kcal/mol.

## 12.6 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCION

La velocidad a que una reacción química se verifica depende considerablemente de la temperatura. El efecto de la temperatura sobre los parámetros en la ecuación básica que relaciona la velocidad y las concentraciones, se determina muy sencillamente, efectuando una serie de experimentos intermitentes isotérmicos a varias temperaturas y evaluando la expresión de velocidad a cada temperatura de acuerdo con el procedimiento desarrollado en el capítulo 5. Por ejemplo, si la reacción



tiene una velocidad:

$$r = k_1 c_A c_B - k_2 c_D^2$$

como en el ejemplo 5.4, entonces  $k_1$  y  $k_2$  pueden determinarse a cada temperatura  $T$ . Experimentalmente, se encuentra para casi todos los

## 418 Sistemas no isotérmicos

sistemas reaccionantes que al trazar una gráfica de  $\log. k$  con respecto a  $1/T$ , donde  $T$  es la temperatura absoluta, se obtendrá una línea recta con pendiente negativa. En la figura 12.3 se muestran los datos típicos para la descomposición del ditionato de sodio tratada en la sección 5.9.

La relación entre la temperatura y la constante de velocidad se escribe generalmente, en la siguiente forma:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (12.28)$$

donde  $R$  es la constante de los gases y  $E$  tiene dimensiones de energía por mol. Esta forma de *Arrhenius* está de acuerdo con los datos que se muestran en la figura 12.3, puesto que

$$\ln k = \ln k_0 - \left[ \frac{E}{R} \right] \frac{1}{T}$$

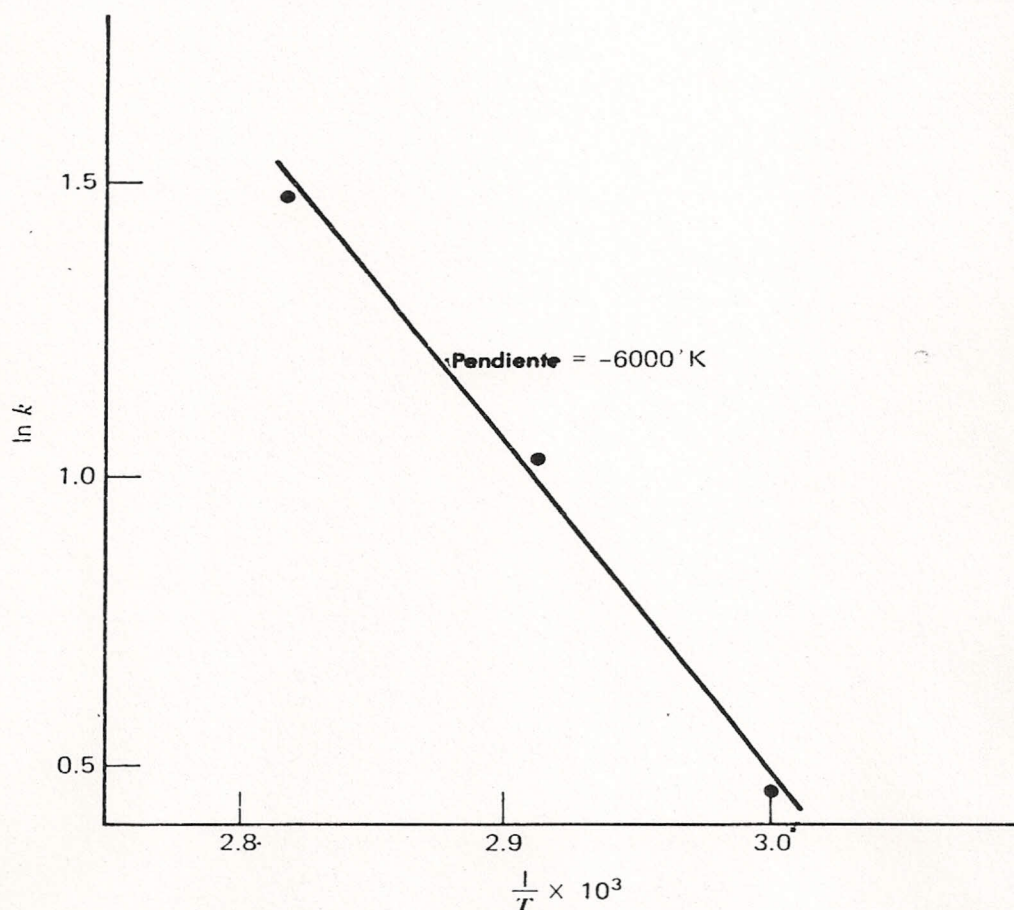


FIGURA 12.3 Descomposición de ditionato de sodio,  $r' = kc_{S_2O_4}c_{H^+}$ . Logaritmo natural de  $k$ , litro/mol-seg, contra el recíproco de la temperatura,  $^{\circ}\text{K}$ .  $k = 1.1 \times 10^8 \exp [-6000/T]$ . (Datos de Rinker et al., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 4, 282 (1964).]

Para la reacción del ditionato, la pendiente de  $\ln k$  en función de  $1/T$  es aproximadamente  $-6000^\circ\text{K}$ , de manera, que  $E$  es aproximadamente  $12,000 \text{ cal/g-mol}$  para esta reacción. La *energía de activación*  $E$  está en el intervalo de  $10,000 - 30,000 \text{ calorías/g-mol}$ . La ecuación 12.28 puede deducirse de los argumentos fisicoquímicos, pero generalmente las predicciones teóricas de  $k_0$  de  $E$  son poco satisfactorias, y siempre se requieren mediciones experimentales.

## 12.7 RELACION CONCENTRACION-TEMPERATURA-TIEMPO EN EL REACTOR INTERMITENTE

Ahora se está en posición de tratar el reactor intermitente en forma completa. Para la reacción  $A + B \rightleftharpoons nD$ , las ecuaciones de conservación de masa y energía están dadas por las ecuaciones 12.3 y 12.23:

$$\frac{dVc_A}{dt} = -rV \quad (12.3a)$$

$$\frac{dVc_B}{dt} = -rV \quad (12.3b)$$

$$\frac{dVc_D}{dt} = nrV \quad (12.3c)$$

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = [-\Delta H_R]rV + Q \quad (12.23)$$

Para concentraciones dadas, y temperatura en el tiempo cero, y para una ecuación básica de la velocidad especificada, estas ecuaciones pueden integrarse para obtener las concentraciones y la temperatura en función del tiempo. De hecho, las ecuaciones se simplifican considerablemente al tratar de obtener una solución. Solamente se requiere una ecuación de la concentración, puesto que  $c_B$  y  $c_D$  pueden relacionarse a  $c_A$  y a los valores iniciales de la concentración de  $A$ ,  $B$ , y  $D$ . Más aún, la concentración y la temperatura están relacionadas a través de la ecuación 12.13, de manera, que finalmente sólo es necesario integrar una de las ecuaciones.

Para ilustrar este punto de vista sin recurrir a complejidades algebraicas, se considerará el caso más sencillo de un reactor adiabático ( $Q = 0$ ) con una reacción irreversible cuya expresión de velocidad es, aplicando la ecuación 12.28,

$$r = k_0 e^{-E/RT} c_A c_B$$

si  $c_{A0} = c_{B0}$ , entonces  $c_A = c_B$  en todo momento. Se considerará la densidad como lineal a las concentraciones utilizadas, y la velocidad de cambio de la densidad con la concentración será proporcional al peso

## 420 Sistemas no isotérmicos

molecular, como se estudió en la sección 5.8. Entonces, el volumen es constante y las ecuaciones 12.3 y 12.23, se simplifican a:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_0 e^{-E/RT} c_A^2 \quad (12.29)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{[-\Delta H_R]}{\rho \underline{c}_p} k_0 e^{-E/RT} c_A^2 \quad (12.30)$$

$$c_A = c_{A0}, \quad T = T_0 \quad \text{a} \quad t = 0$$

Suponga además, que  $\Delta H_R$  y  $\rho \underline{c}_p$  son constantes. (Ninguna de estas suposiciones es necesaria, pero el álgebra es menos compleja y cualquier error que se introduzca, es generalmente despreciable). Entonces, las ecuaciones 12.29 y 12.30 se combinan en:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= - \frac{[-\Delta H_R]}{\rho \underline{c}_p} \frac{dc_A}{dt} \\ T - T_0 &= - \frac{[-\Delta H_R]}{\rho \underline{c}_p} [c_A - c_{A0}] \end{aligned} \quad (12.31)$$

La ecuación 12.31 es un caso especial de la ecuación 12.13. La ecuación 12.29 puede escribirse totalmente en función de la concentración:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_0 c_A^2 \exp \left\{ - \frac{E}{R \left\{ T_0 + \frac{-\Delta H_R}{\rho \underline{c}_p} [c_{A0} - c_A] \right\}} \right\} \quad (12.32)$$

La ecuación 12.32 es separable (sección 15.9). La solución puede expresarse en forma de una integral:

$$\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc}{c^2 \exp \left[ - \frac{E}{R \left\{ T_0 + \frac{-\Delta H_R}{\rho \underline{c}_p} [c_{A0} - c] \right\}} \right]} = -k_0 t \quad (12.33)$$

Esta integral debe evaluarse numéricamente.

### Ejemplo 12.4

La reacción  $A + B \rightarrow$  productos, tiene las siguientes propiedades físicas y químicas:

$$\Delta H_R = -38,000 \text{ BTU/lb-mol de } A$$

$$E = 18,500 \text{ cal/g-mol}$$

$$k_0 = 10^9 \text{ pie}^3/\text{lb-mol min}$$

$$\rho = 62.4 \text{ lb}_m/\text{pie}^3 = \text{constante}$$

$$\underline{c}_p = 1.0 \text{ BTU/lb}_m^\circ\text{F} = \text{constante}$$

Las condiciones iniciales son  $c_{A0} = c_{B0} = 0.5 \text{ lb-mol/pie}^3$ ,  $T_0 = 200^\circ\text{F}$ . Estime la variación de la temperatura y la concentración con el tiempo.

Conforme a la ecuación 12.31, la temperatura aumentará monotónicamente desde  $T_0$  hasta algún valor límite, a medida que  $c_A$  varía desde  $c_{A0}$  hasta cero. Es conveniente calcular la temperatura límite, directamente como una verificación de los cálculos subsecuentes. Fijando  $c_A = 0$  en la ecuación 12.31 se tiene:

$$\begin{aligned} t \rightarrow \infty: \quad T &= T_0 + \frac{[-\Delta H_R]c_{A0}}{\rho \underline{c}_p} \\ &= 200 + \frac{[38,000][0.5]}{[62.4][1.0]} = 504^\circ\text{F} \end{aligned}$$

La energía de activación está dada en unidades de cgs, para las cuales, la constante de los gases es  $R = 1.99 \text{ cal/g-mol}^\circ\text{K}$ . Para ser consecuentes la temperatura debe expresarse en  $^\circ\text{K}$ , utilizando la ecuación 12.31 en la siguiente forma:

$$\begin{aligned} T &= T_0 + \frac{[-\Delta H_R]}{\rho \underline{c}_p} [c_{A0} - c_A] = 200 + 304 - 609c_A, ^\circ\text{F} \\ &= 200 + 304 - 609c_A + 460, ^\circ\text{R} \\ &= 964 - 609c_A, ^\circ\text{R} \\ &= \frac{1}{1.8} [964 - 609c_A], ^\circ\text{K} \end{aligned}$$

$$T = 536 - 338c_A, ^\circ\text{K}$$

La ecuación 12.33 puede escribirse:

$$\begin{aligned} t &= -\frac{1}{k_0} \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc}{c^2 \exp \left[ -\frac{E}{RT} \right]} \\ &= -10^{-9} \int_{0.5}^{c_A} \frac{dc}{c^2 \exp \left\{ -\frac{18,500}{1.99[536 - 338c]} \right\}} \end{aligned}$$

$$t = 10^{-9} \int_{c_A}^{0.5} \frac{dc}{c^2 \exp \left[ - \frac{17.2}{1 - 0.631c} \right]}$$

La integral no puede evaluarse en términos de funciones conocidas, pero para cada valor de  $c_A$ , puede efectuarse la integración numéricamente, utilizando la regla del trapecioide estudiada en la sección 15.6 o algún otro método numérico. En la figura 12.4 se grafica la función:

$$\phi(c) = \frac{10^{-9}}{c^2 \exp \left[ - \frac{17.2}{1 - 0.631c} \right]}$$

con respecto a  $c$  como:

$$t = \int_{c_A}^{0.5} \phi(c) dc$$

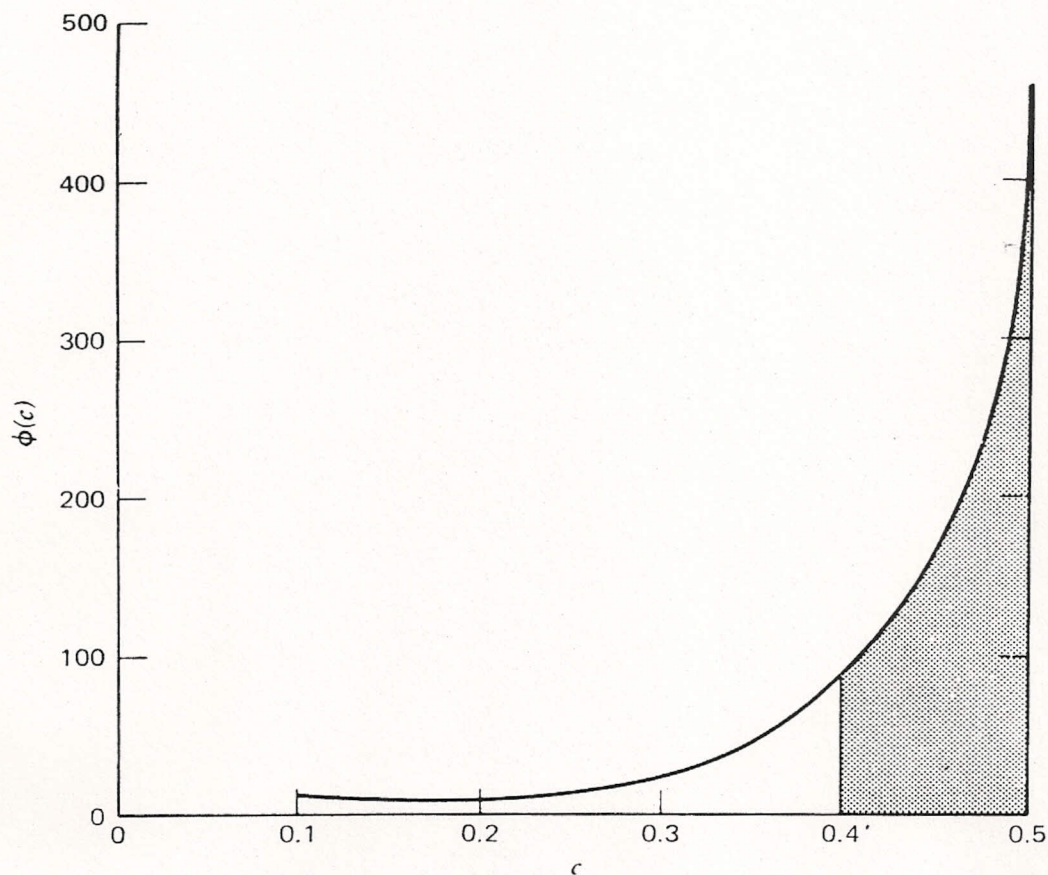


FIGURA 12.4  $\phi(c)$  en función de  $c$ . El tiempo para que la concentración disminuya de 0.5 a 0.4 es igual al área bajo la curva entre 0.4 y 0.5.

el valor de  $t$  correspondiente a un valor dado de  $c_A$  se calcula a partir de la integral. Por ejemplo, para  $c_A = 0.4$ , el valor de  $t$  es el área sombreada de la figura 12.4. En la tabla 12.2 se encuentran las relaciones concentración-tiempo calculadas, y las temperaturas correspondientes, y éstas se grafican en la figura 12.5. La concentración se lee en la ordenada a la izquierda y la temperatura a la derecha. Una sola curva es suficiente, puesto que, según la ecuación 12.31,  $c_{A0} - c_A$ , siempre es proporcional a  $T - T_0$ .

TABLA 12.2 Concentración y temperatura contra el tiempo para la reacción  $A + B \rightarrow$  productos en un reactor adiabático intermitente. Los parámetros se dan en el ejemplo 12.4

| $c_A$ , lb-mol/pie <sup>3</sup> | $T$ , °F | $t$ , min |
|---------------------------------|----------|-----------|
| 0.5                             | 200      | 0         |
| 0.4                             | 261      | 18.9      |
| 0.3                             | 322      | 23.9      |
| 0.2                             | 382      | 25.5      |
| 0.1                             | 443      | 26.7      |
| 0                               | 504      | $\infty$  |

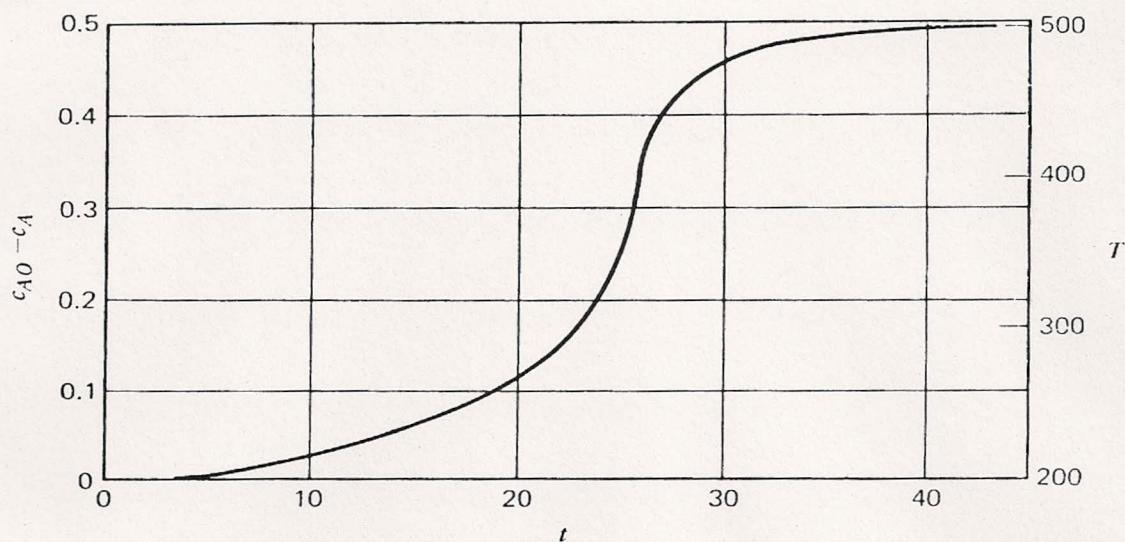


FIGURA 12.5 Concentración en función de tiempo, y temperatura en función de tiempo en un reactor intermitente adiabático.

## 12.8 REACTOR TIPO TANQUE AGITADO DE FLUJO CONTINUO

El reactor tipo tanque agitado de flujo continuo se trató detalladamente en el capítulo 7, donde se efectuaron los cálculos de diseño para la operación en condiciones constantes. En el problema total de diseño se debe tomar en cuenta la ecuación de la energía, y ésta se derivará en la presente sección. En la figura 12.6 se muestra la configuración del flujo. Para mantener los procedimientos algebraicos sencillos, se considera que las corrientes de entrada se mezclan justamente antes de alimentarse al reactor, de manera, que hay una sola corriente de alimentación al reactor. El flujo que entra y sale, se mantiene a una velocidad volumétrica  $q$ , y se hacen las suposiciones estándar respecto a su densidad (sección 5.8), de manera, que el volumen permanece constante en estas condiciones. Para la reacción  $A + B \rightleftharpoons nD$  las ecuaciones de la conservación de la masa son

$$\frac{dn_A}{dt} = V \frac{dc_A}{dt} = q[c_{Af} - c_A] - rV \quad (12.34a)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = V \frac{dc_B}{dt} = q[c_{Bf} - c_B] - rV \quad (12.34b)$$

$$\frac{dn_D}{dt} = V \frac{dc_D}{dt} = q[c_{Df} - c_D] + nrV \quad (12.34c)$$

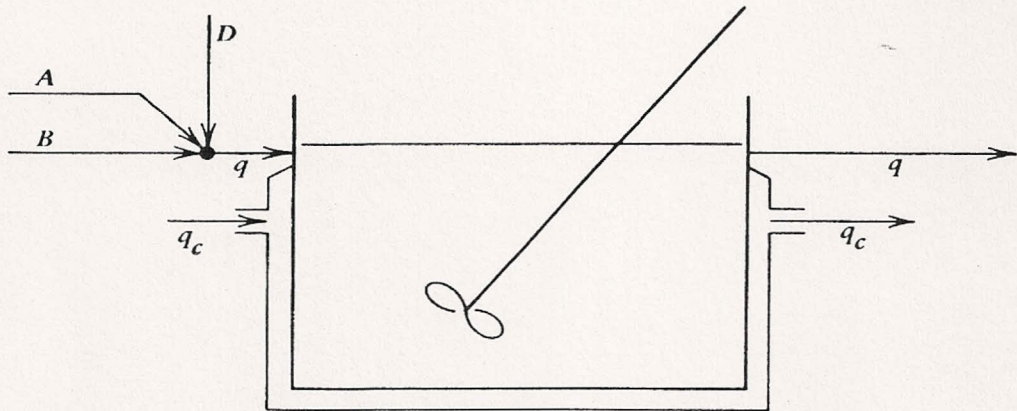


FIGURA 12.6 Reacción  $A + B \rightleftharpoons nD$  en un RTT AFC encamisado.

La ecuación de la conservación de energía aplicada al tanque es:

$$\frac{dU}{dt} = \rho_f q H_f(T_f) - \rho q H(T) + Q - W_S$$

o, sea  $dU/dt \simeq dH/dt$  para el sistema líquido,

$$\frac{dH}{dt} = \rho_f q H_f(T_f) - \rho q H(T) + Q - W_S \quad (12.35)$$

Las entalpías pueden ser evaluadas a la temperatura del reactor, utilizando la ecuación 10.34

$$H_f(T_f) = H_f(T) + \underline{c}_{pf}[T_f - T] \quad (12.36)$$

$\underline{c}_{pf}$  es la capacidad calorífica de la alimentación. Más aún, se tienen las siguientes identidades (ecuación 10.53)

$$\rho_f H_f(T) = c_{Af} \tilde{H}_{Af}(T) + c_{Bf} \tilde{H}_{Bf}(T) + c_{Df} \tilde{H}_{Df}(T) \quad (12.37)$$

$$\rho H(T) = c_A \tilde{H}_A(T) + c_B \tilde{H}_B(T) + c_D \tilde{H}_D(T) \quad (12.38)$$

De la ecuación 10.46, que es una aplicación de la regla de la cadena:

$$\frac{dH}{dt} = \rho \underline{c}_p V \frac{dT}{dt} + \tilde{H}_A \frac{dn_A}{dt} + \tilde{H}_B \frac{dn_B}{dt} + \tilde{H}_D \frac{dn_D}{dt} \quad (12.39)$$

Utilizando para las velocidades de cambio de las composiciones, las ecuaciones 12.34, la ecuación 12.35 se convierte en:

$$\begin{aligned} \rho V \underline{c}_p \frac{dT}{dt} + \tilde{H}_A [qc_{Af} - qc_A - rV] + \tilde{H}_B [qc_{Bf} - qc_B - rV] \\ + \tilde{H}_D [qc_{Df} - qc_D + nrV] \\ = \rho_f q \underline{c}_{pf} [T_f - T] + qc_{Af} \tilde{H}_{Af} + qc_{Bf} \tilde{H}_{Bf} + qc_{Df} \tilde{H}_{Df} \\ - qc_A \tilde{H}_A - qc_B \tilde{H}_B - qc_D \tilde{H}_D + Q - W_S \end{aligned}$$

Ciertos términos aparecen a la izquierda y a la derecha, por ejemplo  $qc_A \tilde{H}_A$ . Estos pueden cancelarse, y la ecuación se reordena para dar

$$\begin{aligned} \rho V \underline{c}_p \frac{dT}{dt} = \rho_f q \underline{c}_{pf} [T_f - T] \\ - [n\tilde{H}_D - \tilde{H}_A - \tilde{H}_B] rV + q \{ c_{Af} [\tilde{H}_{Af} - \tilde{H}_A] \\ + c_{Bf} [\tilde{H}_{Bf} - \tilde{H}_B] + c_{Df} [\tilde{H}_{Df} - \tilde{H}_D] \} + Q - W_S \end{aligned} \quad (12.40)$$

El término  $n\tilde{H}_D - \tilde{H}_A - \tilde{H}_B$ , es simplemente, el calor de reacción,  $\Delta \tilde{H}_R$ , definido por la ecuación 12.2. Anteriormente, se dijo cómo obtener el valor numérico de este término, ya sea experimentalmente, o mediante cálculos a partir de datos tabulados. El término que implica  $\tilde{H}_{Af} - \tilde{H}_A$ , etc., representa el cambio de entalpía al mezclar la corriente de alimentación con el contenido del reactor. Como se estudió según la ecuación 12.12, estos términos, generalmente, serán pequeños comparados con  $\Delta \tilde{H}_R$ , y desapare-

## 426 Sistemas no isotérmicos

cerán en una solución ideal. Aquí se despreciarán. Por consiguiente, la ecuación de energía se convierte en:

$$\rho V \underline{c}_p \frac{dT}{dt} = \rho_f q \underline{c}_{pf} [T_f - T] + [-\Delta H_R] r V + Q - W_S \quad (12.41)$$

Si una camisa enfría al reactor como se muestra en la figura 12.6, con una temperatura del fluido de enfriamiento  $T_c$ , entonces la ecuación 11.50 para la temperatura de la camisa puede escribirse:

$$\rho_c V_c \underline{c}_{pc} \frac{dT_c}{dt} = \rho_c q_c \underline{c}_{pc} [T_{cf} - T_c] - Q \quad (12.42)$$

donde el subíndice "c" se refiere al líquido de enfriamiento tomando en cuenta el hecho de que  $Q_c = -Q$ . De la ecuación 11.45, la velocidad de transferencia de calor se expresa en términos del área y del coeficiente de transferencia de calor como:

$$Q = -ha[T - T_c] \quad (12.43)$$

Igualando a cero las derivadas, las ecuaciones 12.34, 12.41, a 12.43, junto con la expresión de velocidad de reacción, constituyen las ecuaciones de diseño para el reactor de flujo continuo en su estado estable. Note que el problema de diseño se divide en dos partes. A cualquier temperatura, las ecuaciones de conservación de la masa son las que se trataron en el capítulo 7, y por consiguiente, ese desarrollo es válido. Sin embargo, note que debe especificarse la temperatura de operación del reactor, antes de que el diseño esté completo, y que esto implica un conjunto adicional de consideraciones, además de las que se trataron en el capítulo 7. Examine las características esenciales de este problema, considerando el diseño en condiciones constantes.

## 12.9 RTTAFc EN ESTADO ESTABLE

Las ecuaciones para el reactor tipo tanque agitado de flujo continuo tienen una interesante estructura matemática que tiene un efecto significativo sobre el diseño y sobre el funcionamiento real del reactor. La estructura se manifiesta con un mínimo de complicación matemática, considerando la reacción de pseudoprimer orden  $A \rightarrow D$ , como se observa en la sección 5.5. En este caso se tiene:

$$r = kc_A = k_0 e^{-E/RT} c_A$$

Entonces, las ecuaciones 12.34a y 12.41 a 12.43 se convierten en:

$$V \frac{dc_A}{dt} = q[c_{Af} - c_A] - k_0 V e^{-E/RT} c_A \quad (12.44)$$

$$\begin{aligned} \rho V \underline{c}_p \frac{dT}{dt} = & \rho_f q \underline{c}_{pf} [T_f - T] + [-\Delta H_R] k_0 V e^{-E/RT} c_A \\ & - ha[T - T_c] - W_S \end{aligned} \quad (12.45)$$

$$\rho_c V_c \underline{c}_{pc} \frac{dT_c}{dt} = \rho_c q_c \underline{c}_{pc} [T_{cf} - T_c] + ha[T - T_c] \quad (12.46)$$

Es conveniente definir el tiempo de residencia para el tanque,  $\theta = V/q$ , y para la chaqueta de enfriamiento,  $\theta_c = V_c/q_c$ , así como los grupos  $J = -\Delta H_R / \rho \underline{c}_p$ ,  $K = ha / \rho_c q_c \underline{c}_{pc}$ , y  $u = \rho_c q_c \underline{c}_{pc} K / [1 + K] \rho q \underline{c}_p$ . Las características esenciales del problema, se retienen si se hacen las aproximaciones razonables de que  $\rho_f = \rho$ ,  $\underline{c}_{pf} = \underline{c}_p$ . Las ecuaciones de trabajo son, por lo tanto,

$$\theta \frac{dc_A}{dt} = c_{Af} - c_A - k_0 \theta e^{-E/RT} c_A \quad (12.47)$$

$$\begin{aligned} \theta \frac{dT}{dt} = & T_f - T + J k_0 \theta e^{-E/RT} c_A \\ & - u[1 + K][T - T_c] - W_S / \rho q \underline{c}_p \end{aligned} \quad (12.48)$$

$$\theta_c \frac{dT_c}{dt} = T_{cf} - T_c + K[T - T_c] \quad (12.49)$$

En estado estable, despreciando el término relativo al trabajo para simplificar ( $W_S = 0$ ), se tienen las siguientes ecuaciones básicas de diseño:

$$0 = c_{Af} - c_A - k_0 \theta e^{-E/RT} c_A \quad (12.50)$$

$$0 = T_f - T + J k_0 \theta e^{-E/RT} c_A - u[1 + K][T - T_c] \quad (12.51)$$

$$0 = T_{cf} - T_c + K[T - T_c] \quad (12.52)$$

Esto se simplifica despejando  $T_c$  en la ecuación 12.52, y sustituyendo su valor en la ecuación 12.51, dejando solamente dos ecuaciones para resolverlo en forma simultánea, la ecuación 12.50 para la concentración y la ecuación 12.53 para la temperatura,

$$0 = T_f - T + J k_0 \theta e^{-E/RT} c_A + u[T_{cf} - T] \quad (12.53)$$

Estas dos ecuaciones se pueden arreglar de forma más apropiada para deter-

## 428 Sistemas no isotérmicos

minar la naturaleza de la solución. La ecuación 12.50 se multiplica por  $J$ , y se suma a la ecuación 12.53, se obtiene:

$$0 = J[c_{Af} - c_A] + T_f - T + u[T_{cf} - T]$$

$$c_A = c_{Af} + \frac{1}{J} [T_f + uT_{cf}] - \frac{1+u}{J} T \quad (12.54)$$

La ecuación 12.50 puede arreglarse para dar:

$$c_A = \frac{c_{Af}}{1 + k_0 \theta e^{-E/RT}} \quad (12.55)$$

Cada una de las ecuaciones 12.54 y 12.55 permiten graficar  $c_A$  contra  $T$ . La intersección de las dos curvas define el punto en que ambas ecuaciones se satisfacen simultáneamente, proporcionando la solución.

La ecuación 12.55 tiene la forma que se muestra en la curva I de la figura 12.7. Cuando  $T \rightarrow 0$ ,  $c_A \rightarrow c_{Af}$  con una pendiente de cero, mientras, cuando  $T \rightarrow \infty$ ,  $c_A$  se aproxima asintóticamente a  $c_{Af}/[1 + k_0 \theta]$ .

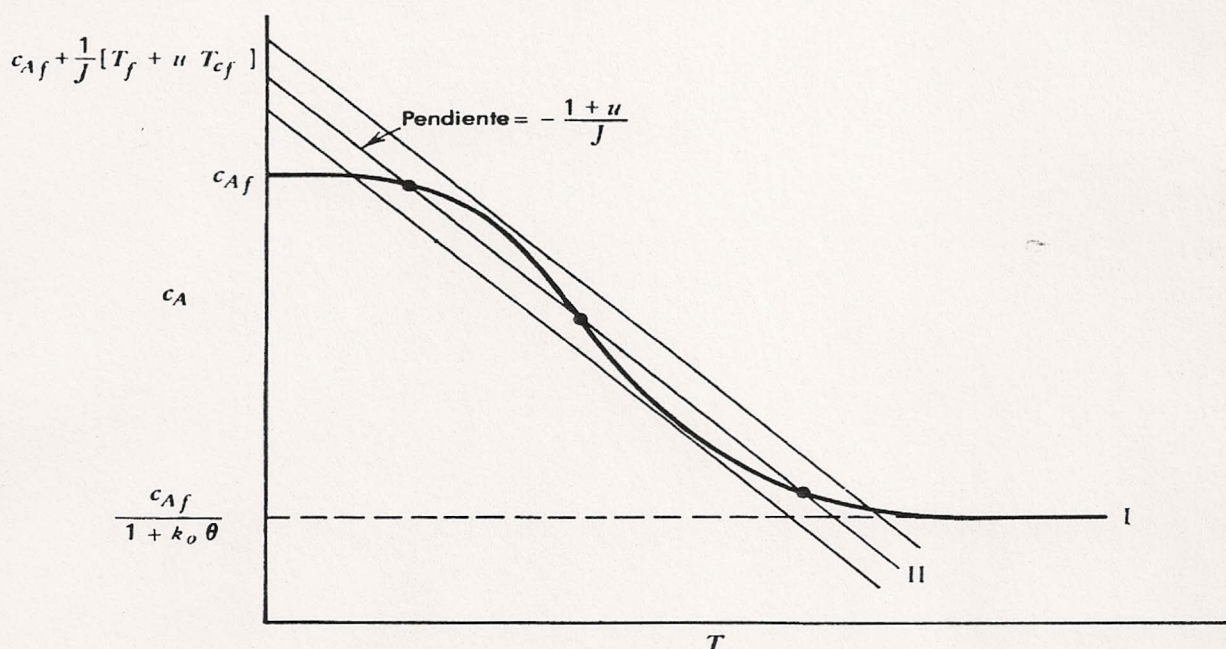


FIGURA 12.7  $c_A$  en función de  $T$ . La línea I es la ecuación 12.55, y la línea II la ecuación 12.48. Las intersecciones de las dos líneas definen posibles soluciones para la operación en estado estable del RTT AFC.

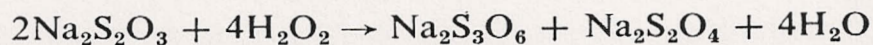
Por otro lado, la ecuación 12.54 es una línea recta con una pendiente  $-[1 + u]/J$ , que se muestra como la línea número II en la figura 12.7. La intersección de las líneas I y II define el par  $c_A$ ,  $T$ , que proporciona la solución simultánea a las ecuaciones del reactor. *Dependiendo de los*

valores de los parámetros podrá haber hasta tres diferentes soluciones para estas ecuaciones.

En un principio, podría parecer extraño que hubiera más de un par concentración-temperatura que proporcione una solución a las ecuaciones de diseño del reactor. Aunque reflexionando es posible observar que en realidad esto no es tan extraño. Las ecuaciones algebraicas son no lineales, y aun la ecuación algebraica no lineal más simple, a menudo, tiene más de una solución real. (Considere  $x^2 - 1 = 0$ , que tiene *dos* soluciones  $x = +1$  y  $x = -1$ .) En problemas físicos, a menudo, se puede descartar más de una solución sobre la base de que éstas no tienen ningún significado físico por ejemplo, una temperatura negativa. La aproximación simple no funcionará aquí, ya que es evidente, a partir de la figura 12.7, que las tres temperaturas posibles son positivas, y quedan dentro de los límites físicos posibles, al igual que para las concentraciones. Los ejemplos 16.1 y 16.3 consideran un caso particular con:  $u = 0$ ,  $\theta = 0.3$  hr,  $c_{Af} = 0.5$  mol pie<sup>3</sup>,  $T_f = 311^\circ\text{K}$ ,  $k_0 = 10^9$  min<sup>-1</sup>,  $E = 1.85 \times 10^4$  cal/g-mol,  $\Delta H_R = -3.8 \times 10^4$  BTU/lb-mol, y las propiedades físicas del agua. Las soluciones se encuentran cuando  $c_A = 0.499$ ,  $T = 311.4$ ;  $c_A = 0.257$ ,  $T = 393.4$ ; y  $c_A = 0.008$ ,  $T = 477.5$ .

Los parámetros para el ejemplo se escogieron con objeto de producir el caso en que se tienen tres soluciones. En aplicaciones prácticas no es común que se presente este caso, y se necesita estar consciente de dicha posibilidad, ya que las cuestiones que se afrontan son extremadamente serias e interesantes. ¿Cómo se puede tener la certeza de que un sistema diseñado para operar a  $T = 478^\circ\text{K}$ , y a alta conversión no operará después de haber iniciado operaciones a  $T = 311^\circ\text{K}$  y a una conversión baja?. Si un proceso está operando en condiciones de diseño, y existe un cambio momentáneo en las condiciones, por ejemplo, si la temperatura del agua de enfriamiento se eleva unos cuantos grados, ¿regresará el sistema a las condiciones de diseño o existirá alguna otra posible solución a la ecuación?

La figura 12.8 muestra los resultados de un estudio experimental de la reacción



en un reactor tipo tanque con agitación, de flujo continuo y operando en condiciones adiabáticas. Los datos para el reactor intermitente se utilizaron para determinar la velocidad de reacción y el calor de reacción, obteniéndose, la curva calculada de  $T$  en función de  $\theta$  que se muestra en la figura. Para los tiempos de residencia en el intervalo aproximado de 7–18 seg. existen tres posibles temperaturas de operación en estado estable. Experimentalmente se encontraron dos de ellas, una a alta temperatura y otra a

## 430 Sistemas no isotérmicos

baja temperatura. En la práctica no se pudo encontrar una solución a las ecuaciones bajo condiciones intermedias de operación. Subsecuentemente, se demostrará que siempre que la pendiente de la línea I en la figura 12.7 sea más negativa que la de la línea II, no se podrá alcanzar la operación bajo estado estable, aunque lo inverso no es necesariamente cierto.

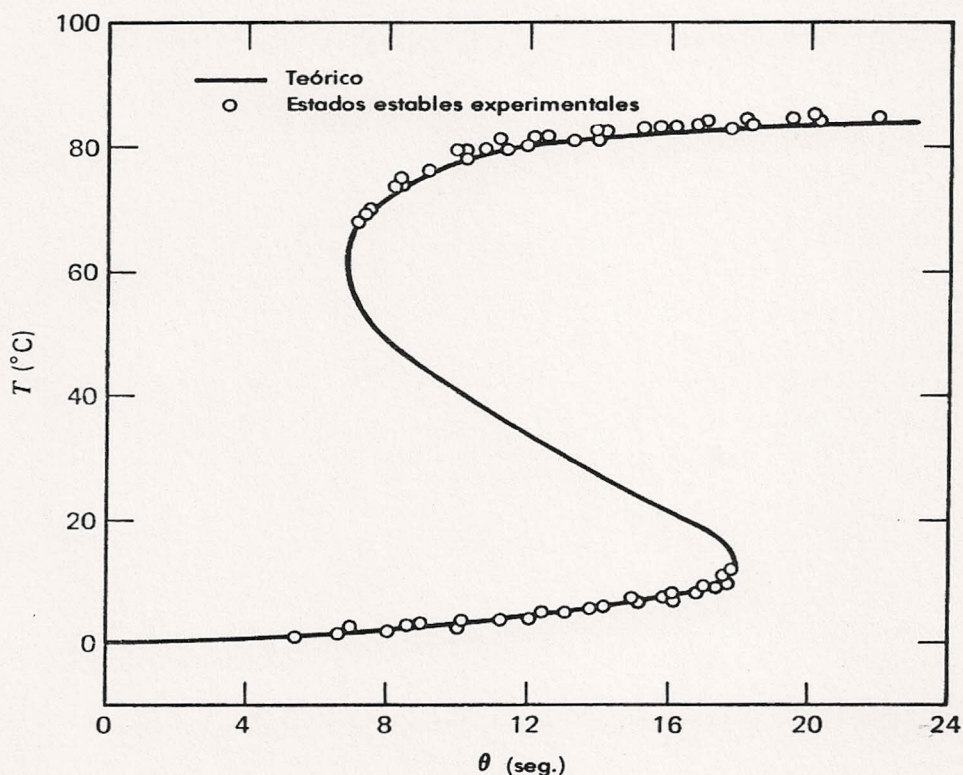


FIGURA 12.8 Operaciones en estados estables, determinadas experimentalmente en un RTTAF como una función de  $\theta$ . Se pueden obtener dos posibilidades de operación en estado estable con las mismas condiciones de alimentación para  $\theta$  en el intervalo de 7-18 seg. La curva teórica que muestra tres posibilidades de operación bajo estado estable se calculó a partir de los datos para el reactor intermitente. [Datos de Vejtasa and Schnitz, *A.I.Ch.E.J.*, 16, 410 (1970), reproducido con permiso.]

### 12.10 IMPOSIBILIDAD DE ALCANZAR EL ESTADO ESTABLE

La posibilidad de dar solución a un conjunto de ecuaciones no lineales en el estado estable, requiere algunas precauciones, pero puede suponerse la *imposibilidad* de alcanzar dicho estado en forma más o menos sencilla. En cualquier sistema real hay fluctuaciones en todas las corrientes, de manera que un proceso siempre varía un poco de su estado estable. Si se puede detectar que *cualquier* fluctuación, como una pequeña desviación del estado estable, se hace cada vez mayor, entonces está claro que existe una situación inestable inherente, que no puede alcanzarse en la práctica. Esto puede realizarse para el estado estable intermedio del reactor, considerando

una *fluctuación especial* en donde  $c_A$  y  $T$  están relacionadas algebraicamente entre sí, a través de la relación que es válida en el estado estable, la ecuación 12.50. Se supondrá que la temperatura, y la temperatura del líquido de enfriamiento varían de acuerdo a la ecuación 12.52. La otra ecuación transitoria, 12.48, puede utilizarse para examinar el comportamiento cuando no se ha alcanzado el estado estable en estas *condiciones especiales*. En este caso, para cualquier temperatura, el sistema se encuentra entre la línea I en la figura 12.7, y la temperatura satisface la siguiente ecuación transitoria que se obtiene combinando las ecuaciones 12.48, 12.50 y 12.52 y despreciando  $W_s$ :

$$\theta \frac{dT}{dt} = T_f - T + J[c_{Af} - c_A] + u[T_{ef} - T] \quad (12.56)$$

La línea II se define mediante la ecuación 12.54. Si los subíndices I y II se refieren a las líneas I y II, respectivamente, a una temperatura dada, entonces la ecuación 12.56 puede combinarse con la ecuación 12.54 para dar:

$$\theta \frac{dT}{dt} = J[c_{AII} - c_{AI}] \quad (12.57)$$

Considere el estado intermedio en la figura 12.7. Si se desplaza a una temperatura ligeramente menor, entonces  $c_{AII} - c_{AI}$  es negativo,  $dT/dt < 0$ , y la temperatura disminuye aún más. En forma similar, a una temperatura ligeramente mayor,  $c_{AII} - c_{AI} > 0$ ,  $dT/dt > 0$ , y la temperatura aumenta. Obviamente, el estado estable intermedio no puede mantenerse, puesto que ciertas fluctuaciones pequeñas que siguen la línea I se sumarán y la desplazarán más todavía. Esto equivale a la observación respecto a las pendientes de las líneas I y II que se hizo al final de la sección anterior. Un argumento similar, aplicado a los estados estables a baja y a alta temperatura, sugeriría que son estables y que pueden mantenerse, puesto que las pequeñas fluctuaciones del tipo que se describe aquí, serían cada vez más pequeñas. Sin embargo, esta lógica no puede utilizarse, para demostrar la estabilidad, puesto que existiría otra perturbación, que no se ha tomado en cuenta aquí, que aumentaría en lugar de desaparecer. En el capítulo 13 se considera el análisis cuantitativo completo.

## 12.11 COMPORTAMIENTO TRANSITORIO CUALITATIVO

La solución gráfica que se desarrolló en las secciones anteriores, puede extenderse para obtener información sobre el comportamiento transitorio general del reactor tipo tanque agitado y, específicamente, sobre la incógnita de iniciar la operación del reactor de manera que permita obtener

### 432 Sistemas no isotérmicos

las condiciones de operación deseadas. Considerando un reactor adiabático,  $Q = 0$ , y despreciando el trabajo a la flecha, puede desarrollarse el método con un mínimo de manipulación algebraica. Las ecuaciones 12.47 y 12.48 pueden reordenarse para despejar  $c_A$ ,

$$\text{Ecuación 12.47: } c_A = \frac{c_{Af}}{1 + k_0 \theta e^{-E/RT}} - \frac{\theta \frac{dc_A}{dt}}{1 + k_0 \theta e^{-E/RT}} \quad (12.58)$$

$$\text{Ecuación 12.48: } c_A = \frac{[T - T_f] e^{E/RT}}{J k_0 \theta} + \frac{\theta e^{E/RT} \frac{dT}{dt}}{J k_0 \theta} \quad (12.59)$$

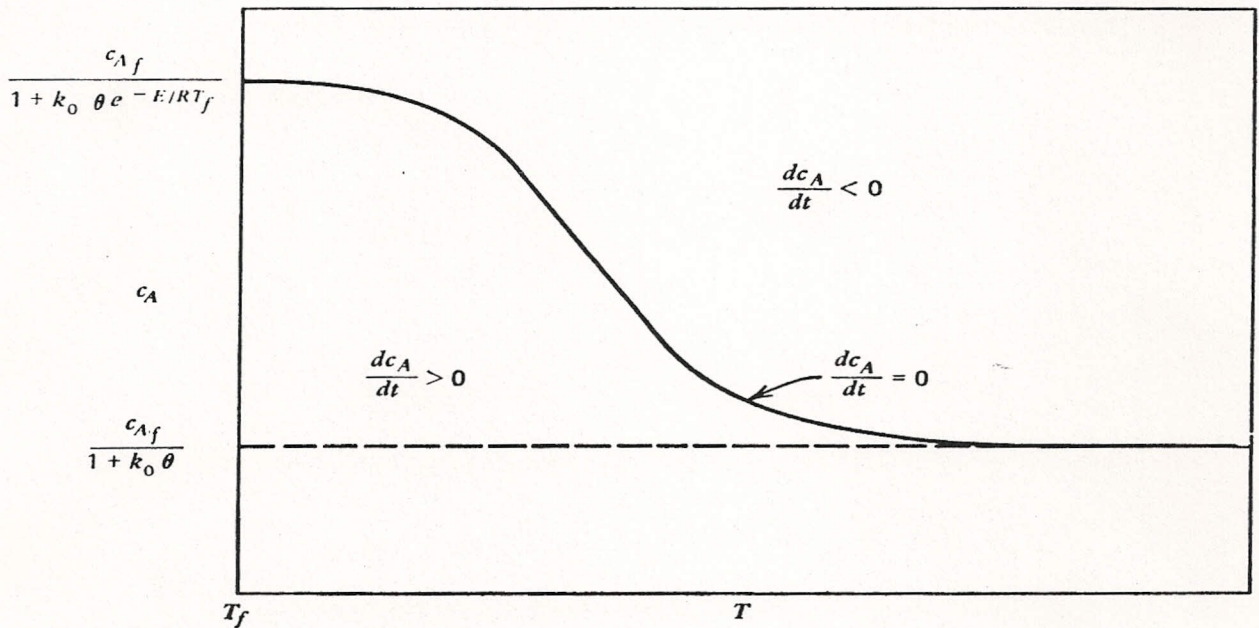


FIGURA 12.9 Regiones de valores positivos y negativos de  $dc_A/dt$  en el plano  $c_A$ - $T$ . La línea I se calcula a partir de la ecuación 12.58 con  $dc_A/dt = 0$ .

Cuando  $dc_A/dt$  es cero, la ecuación 12.58 conduce a la curva I para  $c_A$  en función de  $T$ , (vea figura 12.9). Esta línea divide el plano  $c_A$ - $T$  en dos regiones. Sobre la línea, donde  $c_A > c_{Af}/[1 + k_0 \theta e^{-E/RT}]$ , de la ecuación 12.58 se deduce que  $dc_A/dt < 0$  y  $c_A$  disminuye con el tiempo. Asimismo, debajo de la línea  $dc_A/dt > 0$  y  $c_A$  aumenta con el tiempo.

Lo mismo puede hacerse con la ecuación 12.59. Cuando  $dT/dt = 0$  se obtiene la curva III para  $c_A$  en función de  $T$ , como se muestra en la figura

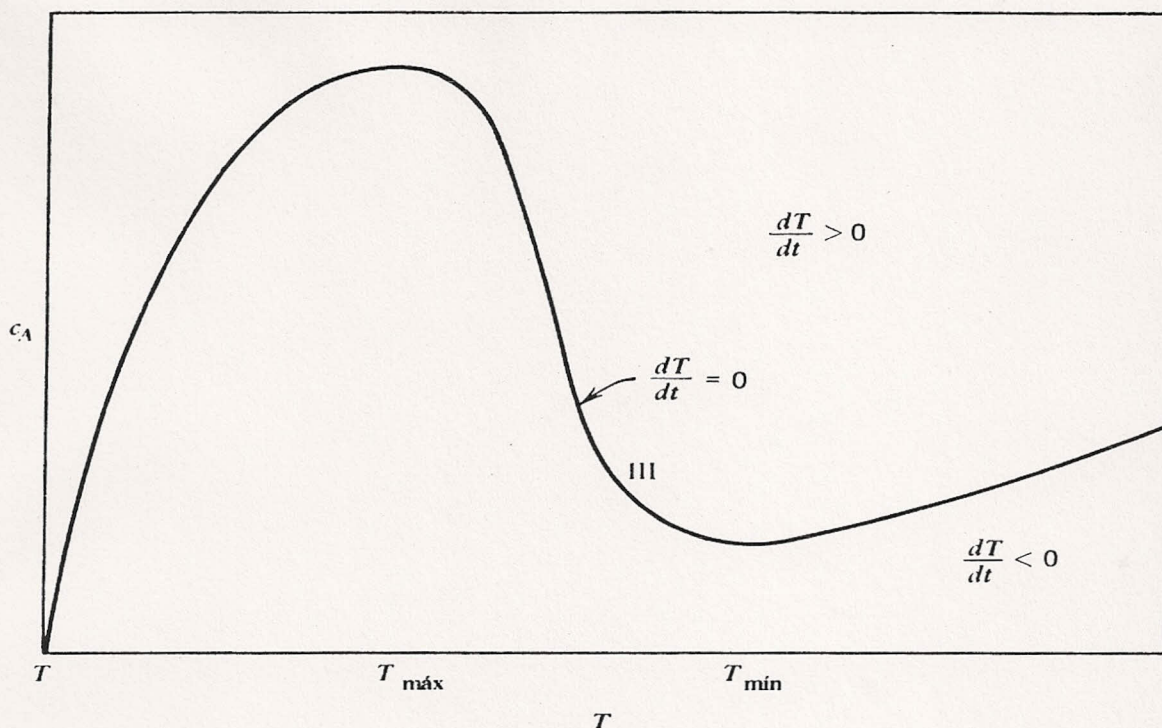


FIGURA 12.10 Regiones de valores positivos y negativos de  $dT/dt$  en el plano  $c_A$ - $T$ . La línea III se calcula a partir de la ecuación 12.59 con  $dT/dt = 0$ . A partir de la ecuación 12.60 se calculan  $T_{\text{máx}}$  y  $T_{\text{mín}}$ .

12.10. Diferenciando  $c_A$  con respecto a  $T$ , y haciendo la derivada igual a cero, se establece que el máximo y el mínimo en la curva III ocurre a:

$$T_{\text{máx,mín}} = \frac{E \pm E^{1/2}[E - 4RT_f]^{1/2}}{2R} \quad (12.60)$$

Conforme a la ecuación 12.60 se presentará un máximo y un mínimo siempre que  $E > 4RT_f$ . Por lo común, éste será el caso, puesto que  $E$  normalmente excede a 10,000 calorías/mol, mientras que  $R$  es aproximadamente 2 cal/mol °K y  $T$  no llegará generalmente a 1000 °K. Cuando  $c_A$  se encuentre sobre la línea III, de la ecuación 12.59, se deduce que  $dT/dt > 0$ , y  $T$  aumenta con el tiempo. Para  $c_A$  por debajo de la línea III  $dT/dt < 0$ , y  $T$  disminuye con el tiempo.

La figura 12.11 muestra las líneas I y III superpuestas. Las curvas se intersectan tres veces, pero note que ajustando  $J$ ,  $k_0\theta$ , y  $T_f$  podría desplazarse una con respecto a la otra, de manera, que solamente hubiera una intersección. Puesto que estas líneas representan  $dc_A/dt = 0$  y  $dT/dt = 0$ , su intersección corresponde al estado estable. Las dos líneas dividen el plano  $c_A$  -  $T$  en seis regiones, y en cada una de éstas se muestra el signo

## 434 Sistemas no isotérmicos

algebraico de  $dc_A/dt$  y  $dT/dt$ . En la figura 12.12 las desigualdades están reemplazadas por flechas. Por ejemplo, una flecha que apunta a la izquierda y hacia arriba, significa “ $T$  disminuye, aumentando  $c_A$ ,” o  $dT/dt < 0$ ,  $dc_A/dt > 0$ , y así sucesivamente. Siguiendo las flechas puede determinarse la forma en que  $c_A$  y  $T$  cambian a medida que transcurre el tiempo. Note que las flechas se alejan del estado estable medio, indicando que es imposible alcanzarlo. Siguiendo las flechas, se halla que cuando se encuentran a la derecha de la línea punteada IV, conocida como *separatrix*, siempre se dirigirán al estado estable a alta temperatura; a la izquierda, siempre se llegará al estado estable a alta temperatura. Por consiguiente, se sabe qué condiciones deben prevalecer al iniciar la operación del reactor para alcanzar el punto de operación deseado.

El método de solución que se muestra en la figura 12.12 puede hacerse cuantitativo, observando que las pendientes de las flechas representan el cambio de  $c_A$  con respecto a  $T$ , en cualquier punto del plano  $c_A - T$ , algunas veces conocido como *plano de fase*. Sea a partir de la regla de cadena, sección 15.4,

$$\frac{dc_A}{dT} = \frac{dc_A/dt}{dT/dt} = \frac{c_{Af} - c_A - k_0\theta e^{-E/RT}c_A}{T_f - T + Jk_0\theta e^{-E/RT}c_A} \quad (12.61)$$

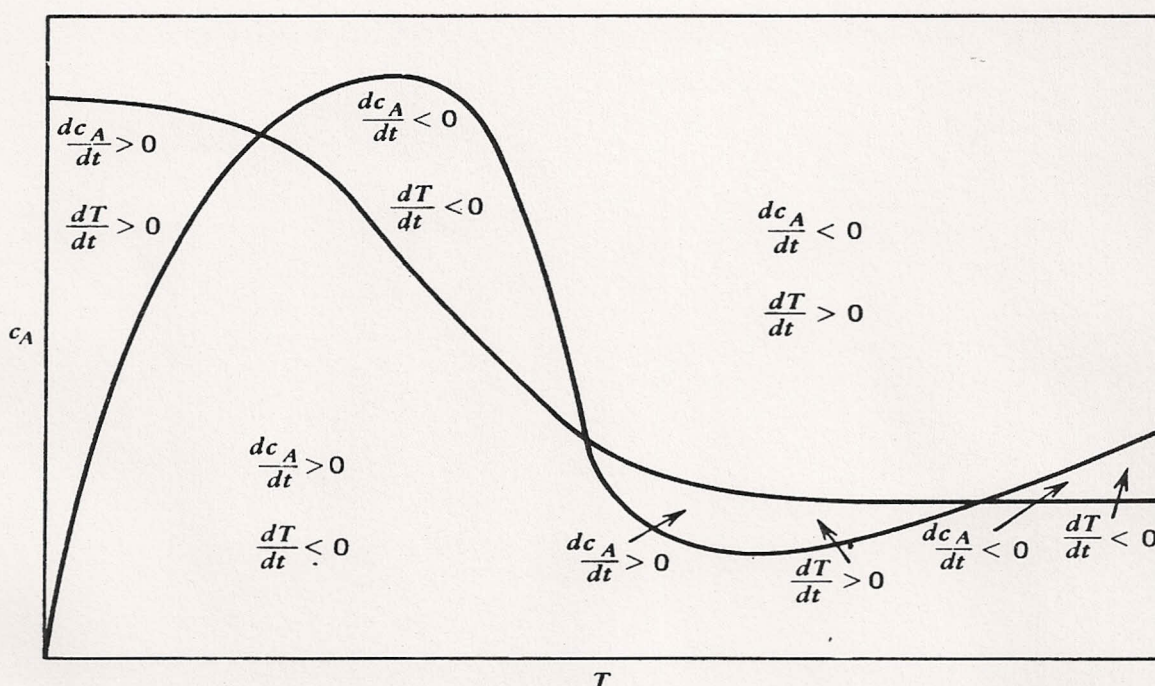


FIGURA 12.11 Superposición de las figuras 12.9 y 12.10, mostrando regiones positivas y negativas de  $dc_A/dt$  y  $dT/dt$  en el plano  $c_A-T$ .

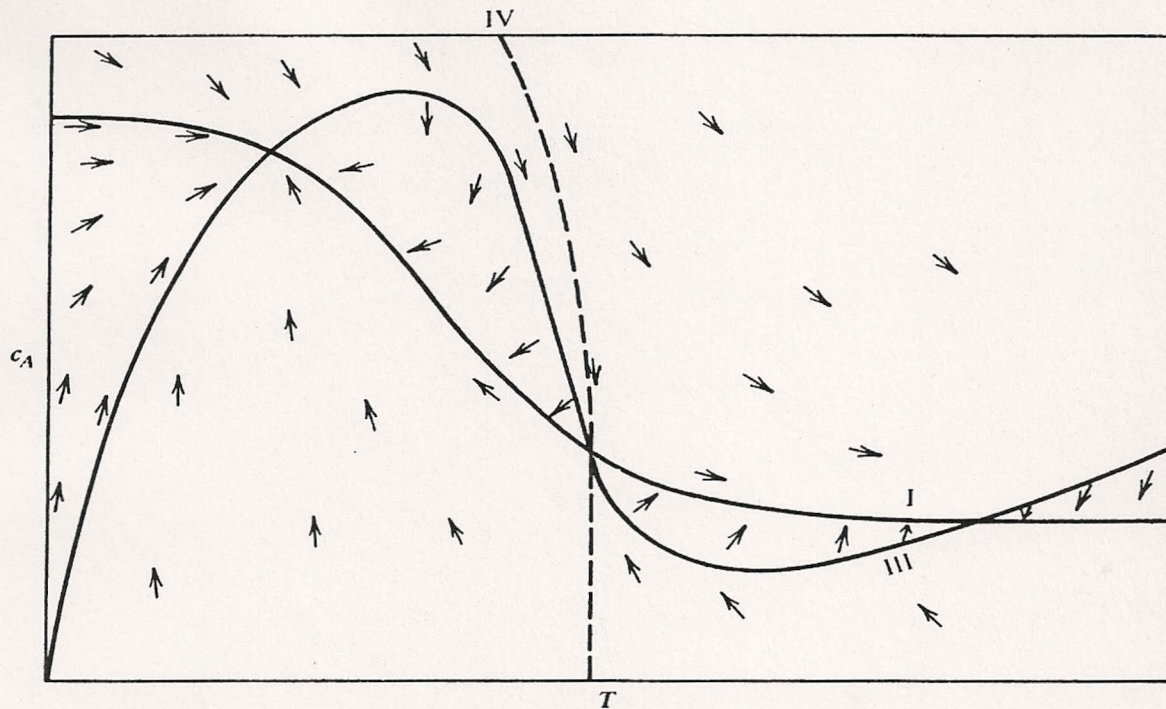


FIGURA 12.12 Direcciones de cambio de  $c_A$  y  $T$ , calculadas según los signos algebraicos de  $dc_A/dt$  y  $dT/dt$ .

Por consiguiente, puede calcularse la pendiente para cualquier valor de  $c_A$  y  $T$ . Esto se conoce como el *método de isoclinas*. Este método es una forma particularmente sencilla de determinar el comportamiento temperatura-composición, pero no proporciona ninguna información acerca del tiempo en que se deba efectuar el proceso. Solamente puede relacionarse el tiempo, integrando las ecuaciones diferenciales 12.47 y 12.48. Las figuras 12.13 y 12.14 muestran la temperatura y la concentración como funciones del tiempo para los parámetros del reactor utilizados en el ejemplo 16.1, con una concentración inicial en el reactor de  $c_0 = 0.3 \text{ lb-mol/pie}^3$  y temperaturas iniciales  $T_0 = 390^\circ\text{K}$  y  $T_0 = 400^\circ\text{K}$ , respectivamente. Las ecuaciones se integraron numéricamente, utilizando la técnica descrita en la sección 17.12. Note que en un caso se alcanza el estado estable a baja temperatura, mientras que en el otro se obtiene el estado a alta temperatura. Las curvas correspondientes en el plano concentración-temperatura se muestran en la figura 12.15.

## 12.12 EL DISEÑO DE SISTEMAS RTT AFC

En el capítulo 7 se demostró que el diseño óptimo de un reactor tipo tanque de flujo continuo, no podía efectuarse sin considerar el efecto del reactor sobre la economía del proceso total. Se supuso tácitamente, que la temperatura del reactor se conocía y no se afirmó nada sobre la selección de

## 436 Sistemas no isotérmicos

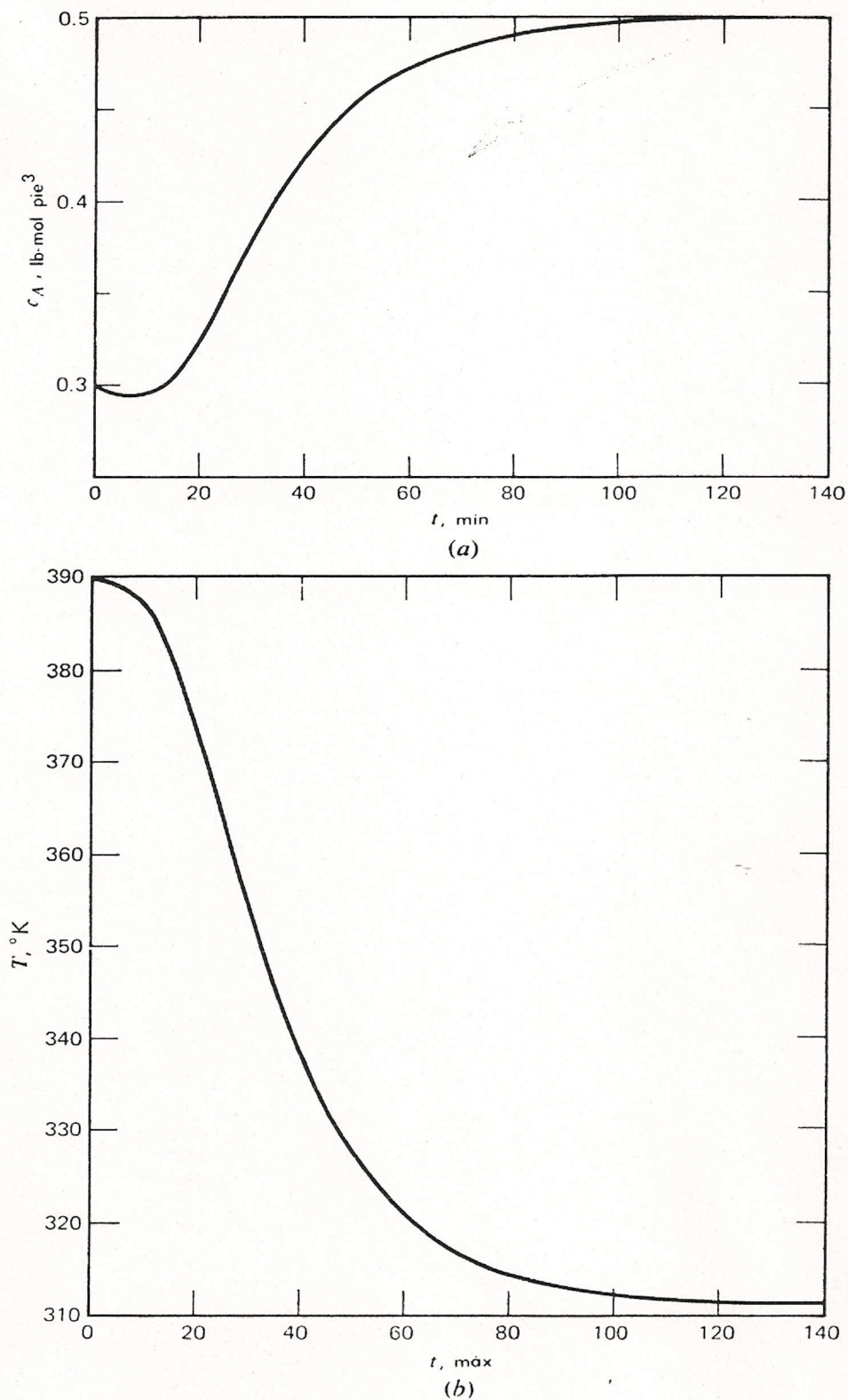


FIGURA 12.13 Concentración (a) y temperatura (b) contra el tiempo, para un RTTAFRC con condiciones iniciales  $c_{A0} = 0.3$  lb-mol/ft<sup>3</sup>,  $T_0 = 390^\circ\text{K}$ . Note el descenso inicial en la concentración.

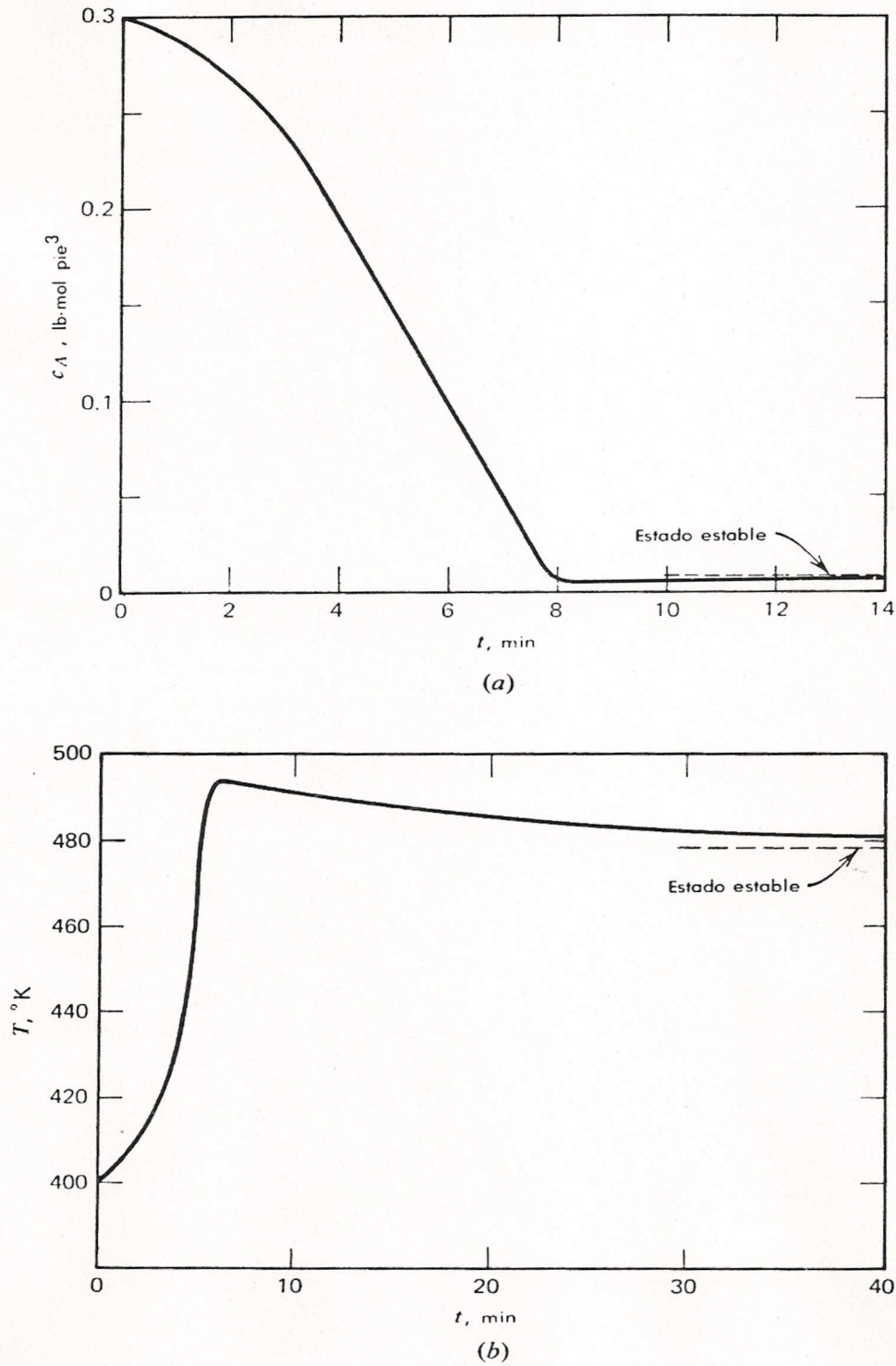


FIGURA 12.14 Concentración (a) y temperatura (b) en función del tiempo para un RTTAF con condiciones iniciales  $c_{A0} = 0.3$ ,  $T_0 = 400^\circ\text{K}$ . Note cómo tanto la concentración y la temperatura sobrepasan el estado estable final. Compare las escalas de tiempo sobre la base de estas cifras con las correspondientes a la figura 12.13.

## 438 Sistemas no isotérmicos

la temperatura óptima de operación. Aunque este problema no se incluye en los temas de este texto introductorio, es posible, utilizando los conocimientos de las secciones anteriores, presentar algunas de las bases lógicas necesarias, para determinar la temperatura óptima de operación en un sistema de reactor tipo tanque agitado.

Las ecuaciones 12.50 a 12.52 son las ecuaciones básicas del diseño para la reacción simple  $A \rightarrow D$ . Los datos intermitentes proporcionan los valores de  $k_0$ ,  $E$ ,  $\Delta H_R$  y  $c_p$ , y se supondrá que las condiciones de entrada  $c_{Af}$ ,  $T_f$  y  $T_{cf}$  se especifican, y no están sujetas al control que ejerce el ingeniero. Por lo tanto, para la reacción que se está estudiando, es posible controlar la temperatura de operación, únicamente mediante la conversión de  $A$ , y el diseño del intercambiador térmico. El diseño más simple es aquel en que no es necesario un cambiador de calor, y éste será el primer caso que se considerará en cualquier análisis. Hay una desventaja en la operación adiabática, cuando conduce a temperaturas excesivamente elevadas que requieren equipo costoso de alta presión; si lleva a temperaturas muy bajas, que requieren un reactor demasiado grande o bien si los cambios de temperatura provocan reacciones secundarias indeseables que no se han previsto.

Entonces, para cualquier reacción sencilla, la estrategia es obvia. Se diseña para operación adiabática y posteriormente se consideran las consecuencias económicas de calentar o de enfriar el reactor; por lo general, puede justificarse un sistema de enfriamiento cuando el diseño adiabático conduce a temperaturas que no es posible obtener con materiales de construcción razonable; cuando conduce a presiones de trabajo excesivamente altas o cuando el diseño adiabático origina una pérdida de materia prima por producción de subproductos no deseados. Un sistema de calentamiento para el reactor puede justificarse, solamente si sus costos de capital y de operación, son menores que los costos de capital de operación para el reactor de mayor tamaño que resultará si se utiliza un diseño adiabático. Podrían aplicarse los mismos comentarios al precalentador para las corrientes de alimentación, si se permitiera variar las temperaturas de alimentación.

Para reacciones más complicadas como las que se consideran en la sección 7.6, deberá considerarse el efecto de la temperatura sobre la distribución del producto, así como sobre el tamaño del reactor. Se puede lograr una mejor comprensión de la estructura general de este problema, examinando el caso específico representado por las ecuaciones 7.45 a 7.47. En estas ecuaciones de estado estable para la distribución de producto de  $R$ ,  $S$ , y  $T$ , el efecto de la temperatura se expresa en las relaciones de las constantes de velocidad.

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k_{20}}{k_{10}} \exp \left[ \frac{E_1 - E_2}{RT} \right]$$

$$\frac{k_3}{k_1} = \frac{k_{30}}{k_{10}} \exp \left[ \frac{E_1 - E_3}{RT} \right]$$

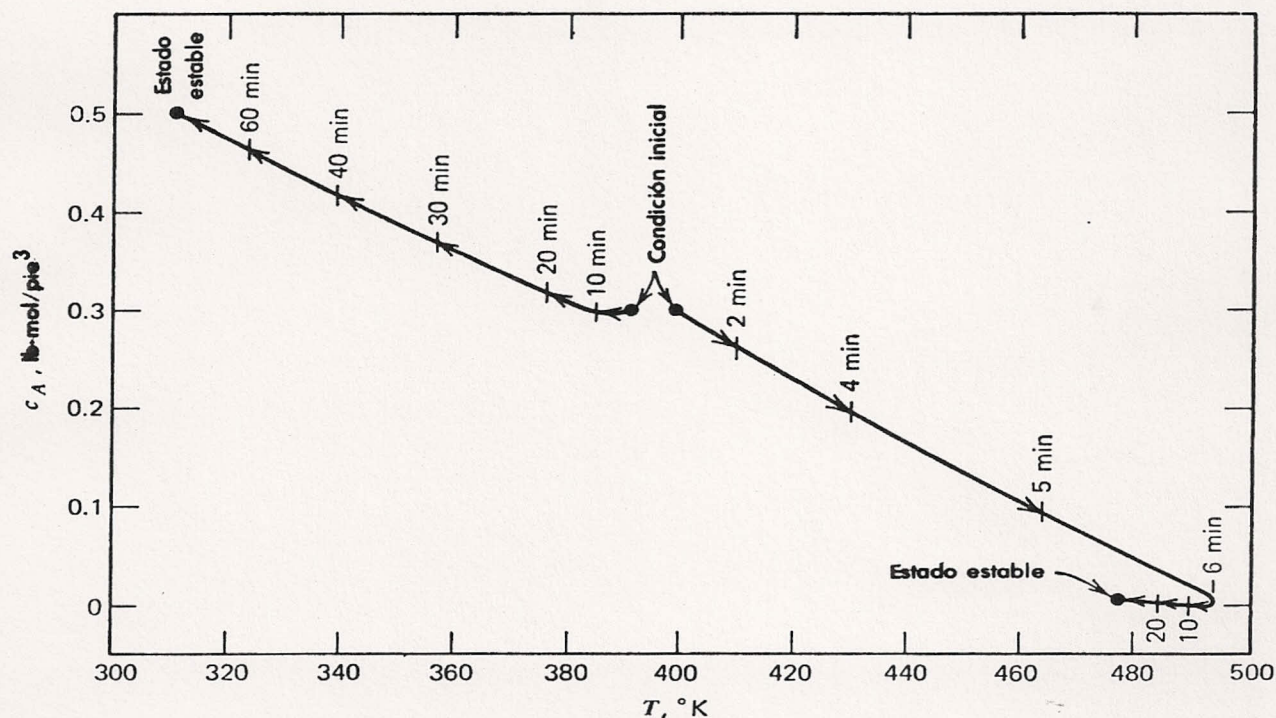


FIGURA 12.15 Gráfica del plano de fase concentración-temperatura para un RTT AFC con  $c_{A0} = 0.3$ ,  $T_0 = 390^\circ\text{K}$  y  $400^\circ\text{K}$ . Los tiempos requeridos para llegar a los diversos puntos a lo largo de la trayectoria se muestran en la figura. Note que la aproximación al estado estable de alta temperatura-alta conversión es más rápida.

Si  $E_1$ ,  $E_2$ , y  $E_3$  no son iguales, la distribución del producto para cualquier valor de  $x_A$  será afectada por la temperatura de operación  $T$ . Entonces, económicamente puede justificarse un intercambiador que caliente o enfríe el reactor sobre la base de permitir una mezcla de producto más favorable de  $R$ ,  $S$ , y  $T$ . Si  $E_1 = E_2 = E_3$  (que es el caso para la reacción del etilenglicol), la temperatura de operación no tiene efecto, y se puede encontrar la  $T$  óptima según se estudió para la reacción sencilla.

### 12.13 REACTOR TUBULAR

La ecuación de la energía para el reactor tubular se desarrolló, siguiendo la aproximación observada en las secciones 7.5 y 11.10. Se encontró que el balance de masa en estado estable es:

## 440 Sistemas no isotérmicos

$$\frac{4q}{\pi D^2} \frac{dc_A}{dz} = -r \quad (12.62)$$

De manera semejante, la ecuación de energía se convierte en:

$$\rho q c_p \frac{dT}{dz} = \frac{\pi D^2}{4} [-\Delta H_R]r + \pi Dh[T_c - T] \quad (12.63)$$

Las manipulaciones de la sección 12.7 para el reactor intermitente se pueden efectuar directamente sobre estas ecuaciones de diseño para el reactor tubular. El diseño de la camisa de enfriamiento determinará la manera en que  $T_c$  varía con respecto a  $z$ , y, en general, se requerirá una ecuación adicional para  $T_c$ . El análisis para el reactor tubular es más complicado que el reactor tipo tanque con agitación y de flujo continuo, debido a que la temperatura en el reactor tubular varía con la distancia a lo largo del reactor, a menos que sea empleado un sistema de enfriamiento para mantener condiciones isotérmicas.

Debido a las complicaciones matemáticas este libro no tiene como finalidad estudiar el diseño para sistemas tubulares en condiciones no isotérmicas, pero es posible hacer algunas indicaciones generales en relación al estudio para sistemas con agitación y tipo tanque:

1. Siempre deberá considerarse primero, un diseño adiabático ( $Q = 0$ ), que esto dará como resultado el diseño más simple.
2. Deberá determinarse la posibilidad económica de utilizar calentamiento o enfriamiento, determinándola al hacer un balance entre los costos del intercambiador de calor y los costos para el reactor sin intercambiador.
3. Para reacciones complicadas, deberá considerarse el efecto del perfil de temperatura sobre la distribución del producto junto con el problema de la determinación del tamaño del reactor. Este análisis puede ser bastante complicado para sistemas tubulares y su estructura, a menudo, se investiga utilizando una computadora. No obstante, un cálculo aproximado del comportamiento isotérmico permite a menudo, que se efectúen algunas decisiones útiles respecto al diseño, y dicha aproximación deberá utilizarse antes de que se efectúe una programación excesiva.

## 12.14 CONCLUSIONES

En este capítulo, la idea más importante es la del calor de reacción. Asegúrese de comprender la forma en que se define (ecuación 12.2), y cómo puede determinarse para una reacción en particular mediante experimentación o utilizando los calores de formación que se encuentran en forma

tabulada. Compare el desarrollo de las ecuaciones del reactor con aquellas para el mezclado que se determinaron en capítulos previos. Si se comprende plenamente la forma en que se utiliza la entalpía molar parcial para llegar a estas ecuaciones finales del trabajo, no habrá dificultad con situaciones más complejas.

Note que la derivación del balance de masa no cambia desde los capítulos 5 y 7, donde se supusieron condiciones isotérmicas. Este balance de masa deberá ser siempre parte de una descripción más completa. Debido a la forma en que se introduce la temperatura en la expresión de velocidad, la manipulación de las ecuaciones del modelo es mucho más difícil, y, los métodos elementales de integración pocas veces serán adecuados para determinar el comportamiento del modelo. Considere cuidadosamente la sección 12.9. Al leerse por primera vez, representa un verdadero desafío a la propia intuición física, y demuestra la importancia de examinar el comportamiento del modelo.

Los calores de formación y de combustión se encuentran tabulados en las tablas de referencia 4.6 a 4.8. Los textos de ingeniería citados para el diseño del reactor en el capítulo 7 son referencias fundamentales para este capítulo.

## 12.15 PROBLEMAS

12.1 Desarrolle la descripción matemática completa en términos de las ecuaciones diferenciales de primer orden en  $T$  y  $c_i$ , para las siguientes reacciones en fase líquida, que se efectúan en condiciones no isotérmicas en un reactor intermitente.

(a)  $A \rightarrow R$

$$r_{A-} = r_{R+} = kc_A$$

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

(b)  $A \rightleftharpoons R$

$$r_{A-} = r_{R+} = k_1 c_A$$

$$r_{A+} = r_{R-} = k_2 c_R$$

$$k_1 = k_{10} e^{-E_1/RT}$$

$$k_2 = k_{20} e^{-E_2/RT}$$

(c)  $A \rightarrow B \rightarrow C$

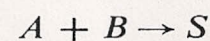
$$r_{A-} = r_{B+} = k_1 c_A$$

$$r_{B-} = r_{C+} = k_2 c_B$$

$$k_1 = k_{10} e^{-E_1/RT}$$

$$k_2 = k_{20} e^{-E_2/RT}$$

(d)  $A + B \rightarrow R$



$$r_{R+} = k_1 c_A c_B$$

$$r_{S+} = k_2 c_A c_B$$

$$k_1 = k_{10} e^{-E_1/RT}$$

$$k_2 = k_{20} e^{-E_2/RT}$$

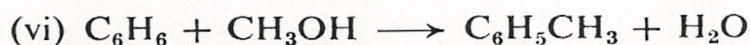
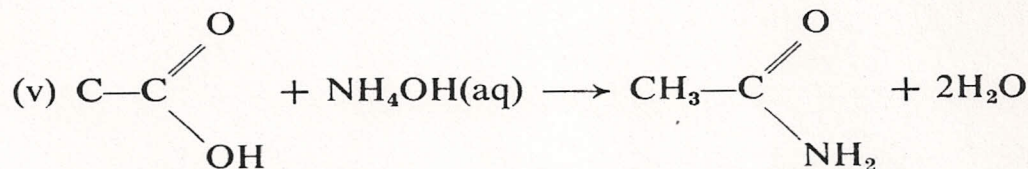
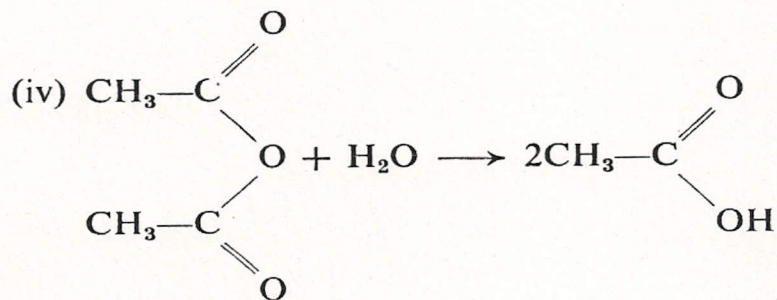
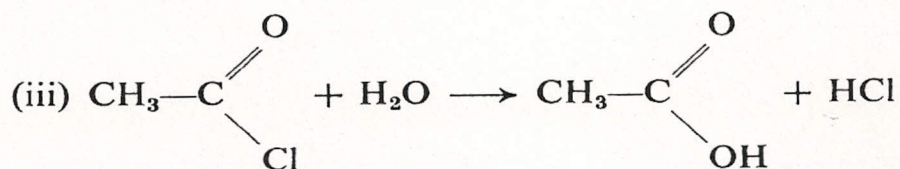
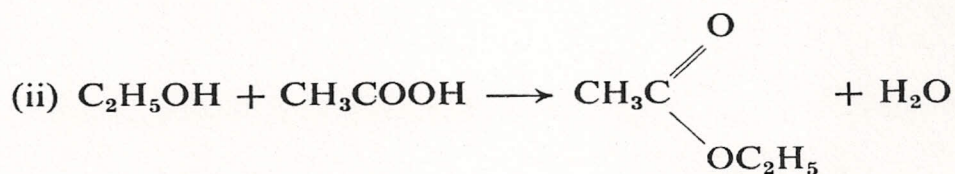
## 442 Sistemas no isotérmicos

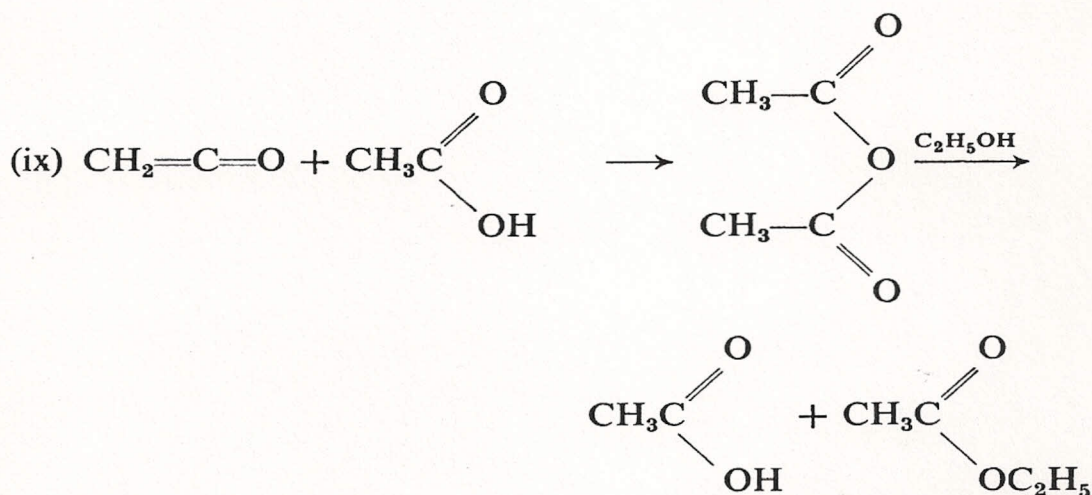
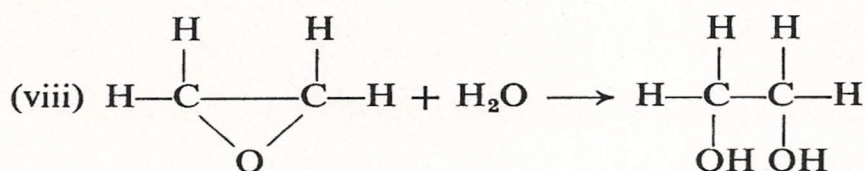
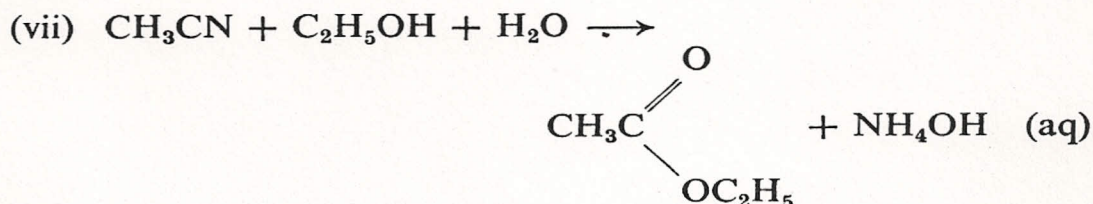
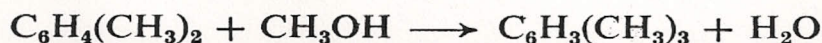
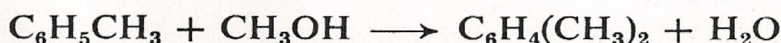
Suponga que en el tiempo  $t = 0$  solamente se encuentra presente el reactivo. Designe las temperaturas iniciales  $T_0$ , y muestre claramente, cómo se obtiene  $\Delta H_R$  en la ecuación del modelo que contiene a  $dT/dt$ .

- 12.2 Utilizando la ecuación 12.20 y una fuente para obtener datos sobre capacidades caloríficas, determine el coeficiente de  $[T - T^\circ]$  para la siguiente reacción:

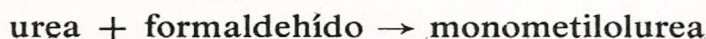


- 12.3 (a) Utilizando la tabla de calores de formación, encuentre  $\Delta H_R$  para cada una de las reacciones siguientes.
- (b) Utilizando la tabla de calores de combustión, encuentre  $\Delta H_R$  y, si se puede aplicar, compare su valor con el resultado obtenido en la parte (a).





#### 12.4 Para la reacción:



Smith [*J. Phys. & Colloid Chem.*, **51**, 369 (1947)] ha reportado la constante de velocidad de reacción específica como una función de la temperatura:

| $T, ^\circ\text{C}$      | 30                   | 40                    | 50                    | 60                    |
|--------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $k$ , litros/<br>mol seg | $5.5 \times 10^{-5}$ | $11.8 \times 10^{-5}$ | $24.5 \times 10^{-5}$ | $50.1 \times 10^{-5}$ |

Verifique la validez de la relación de Arrhenius, y determine la energía de activación,  $E$ .

#### 12.5 Para la formación de glucosa a partir de la celulosa que, se estudió

## 444 Sistemas no isotérmicos

en el problema 5.6, la constante de velocidad  $k_1$  muestra la influencia de la temperatura a una concentración de HCl de 0.055 mol/litro:

| $T, ^\circ\text{C}$    | 160     | 170     | 180    | 190    |
|------------------------|---------|---------|--------|--------|
| $k_1, \text{min}^{-1}$ | 0.00203 | 0.00568 | 0.0190 | 0.0627 |

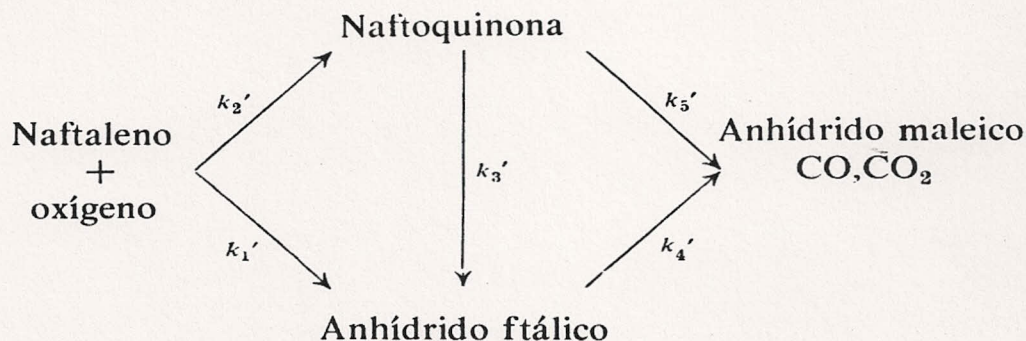
¿Cuál es la energía de activación,  $E$ ?

- 12.6 ¿Cuál es, aproximadamente, el valor que debe tener la energía de activación,  $E$ , si es válida la regla de que “la velocidad de reacción se duplica para cada aumento de  $10^\circ\text{C}$  en la temperatura”?
- 12.7 Para la reacción (a) del problema 12.5 que se efectúa en condiciones adiabáticas ( $Q = 0$ ), desarrolle una expresión para el tiempo con objeto de alcanzar un valor dado de  $c_A$ , en términos de una integral que comprenda solamente a  $c_A$  y constantes.
- 12.8 Si para la siguiente reacción se va a efectuar un experimento en condiciones isotérmicas, demuestre cómo debe variar  $Q$  como una función del tiempo
- $$A + B \rightarrow nD$$
- 12.9 Si el experimento a que se hace referencia en el problema 12.8, y que se efectúa en condiciones isotérmicas, se desarrolla en un reactor con camisa, ¿cómo deberán variar las condiciones del refrigerante con respecto al tiempo?
- 12.10 (a) Repita el ejemplo 12.4 para una operación isotérmica a  $200^\circ\text{F}$  y grafique  $Q$  como una función del tiempo, utilizando los parámetros dados. ( $V = 10 \text{ pie}^3$ )
- (b) Compare la concentración de  $A$  que se obtiene después de 20 min de operación a  $200^\circ\text{F}$ , con la que se obtiene para el mismo tiempo en el caso adiabático.
- 12.11 Calcule el número de BTU que tendrían que adicionarse al sistema descrito en el ejemplo 12.4, si se reduce la concentración de  $A$  hasta  $0.1 \text{ lb-mol/pie}^3$  en 10 min mediante una operación *isotérmica*. ¿A qué temperatura deberá funcionar el reactor?
- 12.12 Modifique el desarrollo que conduce a las ecuaciones 12.29 y 12.30 para la operación de un reactor en condiciones no adiabáticas con
- (a) una chaqueta
- (b) un serpentín
- Presente el conjunto completo de ecuaciones diferenciales que son necesarias y haga comentarios sobre su solución.
- 12.13 Se dispone de los siguientes datos para la reacción  $A \rightarrow R$ .

$$r_{A-} = kc_A$$

$k = k_0 e^{-E/RT}$ ,  $k_0 = 10^9 \text{ min}^{-1}$ ,  $E = 18,500 \text{ cal/g-mol}$ ,  $\Delta H_R = -38,000 \text{ BTU/lb-mol}$  de  $A$  reaccionados (se puede suponer constante con respecto a  $T$ ). Suponga que todas las propiedades físicas son las correspondientes al agua y que son, también esencialmente constantes; tome el peso molecular de  $A$  como 18. El volumen de un RTT AFC adiabático en el que se está efectuando esta reacción es 30  $\text{pies}^3$  y la velocidad de flujo bajo condiciones constantes, hacia y desde, el reactor es de 100  $\text{pies/hr}$ . Determine  $c_A$  y  $T$ , la concentración de salida y la temperatura, si  $c_{Af}$  es 0.50  $\text{lb-mol/pie}^3$ , y  $T_f = 100^\circ\text{F}$ .

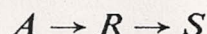
- 12.14 Si  $c_{Af}$  debe ser 0.1  $\text{lb-mol/pie}^3$ , encuentre  $T$  y el volumen del reactor. Todas las condiciones restantes son las mismas que las del problema 12.13.
- 12.15 Calcule el volumen de un reactor necesario para la situación descrita en el problema 7.17, si la reacción se efectúa a  $150^\circ\text{C}$ . La energía de activación,  $E$ , es 18,500 calorías/g-mol.
- 12.16-12.20 Esta descripción del proceso se aplica a los cinco siguientes problemas. Se considera que la reacción catalítica en fase gaseosa entre el naftaleno y el oxígeno para producir anhídrido ftálico, se efectúa así:



Esta reacción ha sido estudiada por DeMaría, Longfield y Butler, *Ind. Eng. Chem.*, 53, 259 (1961) en un reactor con lecho fluidizado con dos catalizadores diferentes, designados como "A" y "B". Una forma adecuada y eficiente para la obtención del modelo de este reactor, consiste en suponer que éste se comporta de manera semejante a un reactor tipo tanque con agitación y de flujo continuo, en el que se puede aplicar el mismo procedimiento y nomenclatura utilizados para sistemas líquidos.

El análisis del laboratorio ha demostrado también que es factible suponer el siguiente esquema cinético que describe al proceso:

## 446 Sistemas no isotérmicos



$$r_{A-} = k_1 c_A$$

$$r_{R-} = k_2 c_R$$

En este esquema cinético,  $A$  es el naftaleno,  $R$  el anhídrido ftálico y  $S$  son los productos de combustión sin valor comercial. Esta descripción se aplica solamente cuando el oxígeno se encuentra en exceso, lo que sucede en la producción comercial. Se aplican los siguientes datos:

$$k_1 = k_{10} e^{-E_1/RT} \quad k_2 = k_{20} e^{-E_2/RT}$$

Catalizador A

Catalizador B

$$E_1 = 42,400 \text{ cal/g-mol}$$

$$20,600 \text{ cal/g-mol}$$

$$E_2 = 20,200$$

$$46,200$$

$$k_1 = 2.6 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1} \text{ a } 224^\circ\text{C}$$

$$13 \text{ seg}^{-1} \text{ a } 497^\circ\text{C}$$

$$k_2 = k_1 \text{ a } 224^\circ\text{C}$$

$$k_1 \text{ a } 497^\circ\text{C}$$

- 12.16** Escriba las ecuaciones de balance de masa y energía para operación bajo estado estable en un reactor tipo tanque con agitación y de flujo continuo, y otro de tipo tubular y de flujo tipo tapón.
- 12.17** Calcule la selectividad del reactor,  $s$ , así como el rendimiento,  $y$ , en un reactor tipo tanque con agitación y de flujo continuo en un tiempo de residencia  $V/q = 1$  seg para temperaturas del reactor  $T = 224^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ , y  $450^\circ\text{C}$  para cada catalizador, y grafique  $s$  y  $y$  en función de  $T$ .

$$s = c_R/[c_{Af} - c_A] \quad y = c_R/c_{Af}$$

(Compare con el problema 7.11).

- 12.18** Seleccione la temperatura de operación del reactor como el punto donde pueda estimar que existe un máximo en la curva del rendimiento. Seleccione dos tiempos de permanencia diferentes a un seg e intente mejorar el rendimiento. ¿Cuál catalizador es más efectivo?
- 12.19** ¿Cómo influye la selectividad en el diseño del reactor? ¿Existen diferencias entre el catalizador A y el B?
- 12.20** ¿Cómo se seleccionará el tiempo óptimo de retención para la reacción del anhídrido ftálico? ¿Ayuda a la decisión la solución del problema 7.12?
- 12.21** Las constantes de velocidad de reacción para la reacción descrita en el problema 7.24, han sido medidas y reportadas por Laidler

(*Chemical Kinetics*, 2nd ed., McGraw-Hill, 1965) como:

$$k_1 = 3 \times 10^6 \exp \left[ \frac{-16,700}{RT} \right] \text{ litros/g-mol seg}$$

$$k_2 = 6 \times 10^{12} \exp \left[ \frac{-34,000}{RT} \right] \text{ seg}^{-1}$$

$$k_3 = 10^{10} \exp \left[ \frac{-25,000}{RT} \right] \text{ litros/g-mol seg}$$

Las energías de activación: 16,700; 34,000 y 25,000 están dadas todas en kcal/g-mol.

Calcule  $c_R$ ,  $c_B$ , y  $c_D$ , si la reacción se efectúa en un RTT AFC que funciona a 158°F. El ciclopentadieno entra al reactor a 100°F y se convierte en un 90%. La composición de la corriente de entrada es de 20% en peso de ciclopentadieno (A), 70% en peso de isopentano, que se puede considerar como un material inerte y 10% en peso de  $t - 1, 3$  pentadieno.