

RESUMEN CINÉTICA Y REACTORES

n° moles

velocidad

$$r \left(\frac{\text{mol}}{\text{L seg}} \right) = \frac{1}{V} \frac{dM}{dt}$$

Referido a reactivo limitante

ECUACION REACTOR

DISCONTINUO



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = C_{A0} \frac{dx}{dt}$$

CSTR

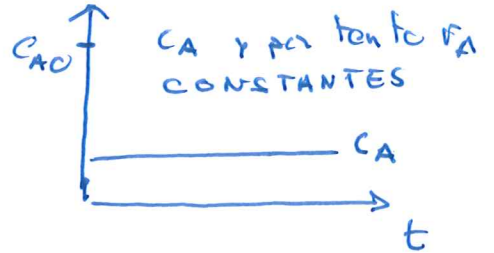
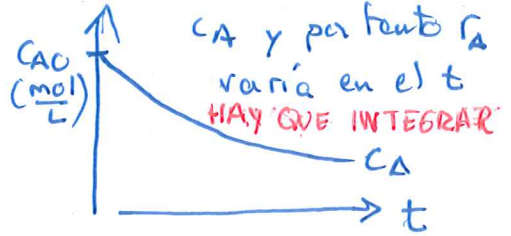
(continuo Agitado)



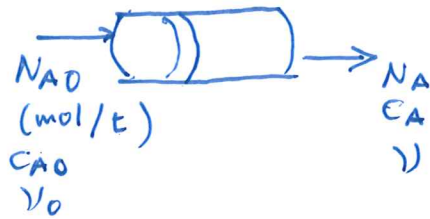
$N_{A0} \left(\frac{\text{mol}}{t} \right)$
 $v_0 \left(\frac{\text{L}}{t} \right)$

$N_A \text{ mol/t} = C_A v$
 $C_A \text{ mol/L}$
 $v \left(\frac{\text{L}}{t} \right)$

$$-r_A = N_{A0} \frac{x}{V}$$



PFR



$$-r_A = N_{A0} \frac{dx}{dV}$$



Para resolver \Rightarrow $\left\{ \begin{array}{l} \text{ECUACION REACTOR} \\ \text{ECUACION CINETICA} \end{array} \right\} \Rightarrow$ Poner

en función de una única variable respecto al tiempo o el volumen separar variables e integrar (en discontinuo y PFR en CSTR no hace falta integrar xq CA no varia)

ECUACION CINÉTICA

solo depende de la reacción
 $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$-r_A = K C_A^\alpha C_B^\beta$$

si ley elemental $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = a \\ \beta = b \end{array} \right.$

C_A y C_B (los reactivos) varían (en el discontinuo y en el PFR) y debemos poner todo en función sob del reactivo limitante



si es elemental

CASOS POSIBLES

- Solo hay un reactivo $\Rightarrow -r_A = k C_A^a$
- Hay 2 reactivos pero $\left. \begin{matrix} C_{A0} = C_{B0} \\ a = b \end{matrix} \right\} \Rightarrow$ mismo n° inicial de moles y cada vez que se consume 1 de A lo hace 1 de B luego $C_B = C_A$ en cualquier instante
 - $-r_A = k C_A^a C_B^b = k C_A^{a+b}$
- Uno de los reactivos esta en mucha mayor proporción que el otro $C_B \gg C_A \rightarrow$ se puede hacer la aproximación $C_B \approx cte$
 - $-r_A = k C_A^a C_B^b$; $-r_A = k' C_A^a$
- Ambos reactivos estan en concentraciones comparables. Habrá que poner todas las concentraciones en función de la conversión del reactivo limitante

A) VALIDO si

- Reactor Discontinuo
- Reacción Fase líquida
- No hay variación N° moles

En estos casos $v = v_0$

$$C_A = C_{A0} (1-x)$$

$$C_B = C_{A0} \left(\theta_B - \frac{b}{a} x \right)$$

Si fuera reacción reversible y tuvieramos que sustituir tambien $C_{productos}$

$$C_C = C_{A0} \left(\theta_C + \frac{c}{a} x \right)$$

si es reactivo

si es producto



B) Si reacción en fase gas + Reactor continuo + Variación $\Rightarrow \nu \neq \nu_0$

Depende solo de la reacción:
Implica $[a+b \neq c+d]$

~~$$C_A = C_{A0}(1-x)$$~~

$$C_A = \frac{C_{A0}(1-x)}{1+\epsilon x}$$

$$\epsilon = Y_{A0} \delta$$

Y_{A0} = fracción molar de A a la entrada

Ej: si entra A puro $Y_{A0} = 1$

- Si entra una mezcla en la que A es el 30% molar o en vol.

$$Y_{A0} = 0,3$$

$$C_B = \frac{C_{A0} \left(\theta_B - \frac{b}{a} x \right)}{1 + \epsilon x} \frac{T_0 P}{T P_0} \frac{V_0}{V}$$

si es reactivo

$$C_C = \frac{C_{A0} \left(\theta_C + \frac{d}{a} x \right)}{1 + \epsilon x} \frac{T_0 P}{T P_0}$$

si es producto

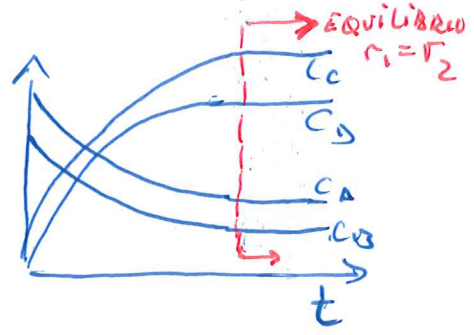
$$\delta = \frac{c}{a} + \frac{d}{a} - \frac{b}{a} - 1$$

coeficientes estequiométricos de productos entre "a" (el del r. limitante) coef. estequiométricos de reactivos entre "a"

REACCIÓN REVERSIBLE



- $r_1 = k_1 C_A^a C_B^b \rightarrow$ Reacción Directa o a la derecha
- $r_2 = k_2 C_C^c C_D^d \rightarrow$ Reacción inversa o a la izda



$$r_{global} = r_1 - r_2 = k_1 C_A^a C_B^b - k_2 C_C^c C_D^d$$

EN EL EQUILIBRIO
MÁXIMA CONVERSIÓN

$$\left. \begin{array}{l} C_A = cte \\ C_B = cte \\ C_C = cte \\ C_D = cte \end{array} \right\} r_{global} = 0$$

concentraciones variables con el t antes de llegar al equilibrio

$$r_1 = r_2 \Rightarrow k_1 C_A^a C_B^b = k_2 C_C^c C_D^d$$

concentraciones en el equilibrio CONSTANTES

A la relación $\frac{k_1}{k_2}$ se le llama $K_{equilibrio}$

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$$

son las concentraciones en el equilibrio, valores fijos y definidos a una temperatura

Ecuación de Arrhenius

en Kelvin

$$K = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

no depende de T

Para hallar K a una temp. T₂ conociendo K a T₁

$$\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{A \cdot e^{-E_a/RT_2}}{A \cdot e^{-E_a/RT_1}} \quad \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = e^{\frac{-E_a}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]}$$

$$R = 0,082 \frac{\Delta t L}{K mol} = 8,314 \frac{J}{K mol} = 1,987 \frac{cal}{K mol}$$

No olvidaros que en FASE GAS: (es muy útil en cinética y en otros temas)

volumenes parciales o totales

$$\frac{vol A}{vol B} = \frac{moles A}{moles B} = \frac{P_{parcial A}}{P_{parcial B}}$$

Ley DALTON → P_T = P_A + P_B + ...

Ley gaser perfectes

$$P V = n R T$$

¡¡¡OJO!!!
 Si n parcial → P parcial
 Si n total → P total

Nos permite calcular concentraciones

$$P = \left(\frac{n}{V} \right) R T \Rightarrow C_{AO} = \frac{P_{AO}}{RT}$$

moles es concentración

En los casos en que V ≠ V₀

- Si entra solo A y_{AO} = 1 C_{AO} = $\frac{P_T}{R_T}$
- Si A entra diluido o mezclado con otras sustancias
 - y_{AO} < 1 y
 - C_{AO} ↓ x_g C_{AO} = $\frac{P_{AO}}{RT}$ Presion Parcial = y_{AO} · P_T de A

Recordar también que en FASE GAS si nos dan datos de presión se puede usar la ecuación cinética en función de P: $-\frac{dP_A}{dt} = K P_A^a P_B^b$

TRATAMIENTO DATOS CINÉTICOS

DATOS

t	0	t ₁	t ₂	t ₃	---
C	C _{AO}	C _{A1}	C _{A2}	C _{A3}	---

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^\alpha$$

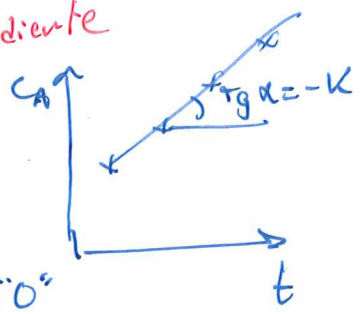
$$-\int_{C_{AO}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^\alpha} = \int_0^t k dt$$

Suponer orden "0"

Integrando *pendiente*

$$C_A = C_{AO} - kt$$

Ecuación Recta

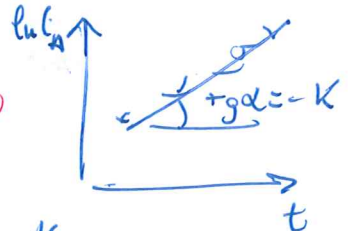


si da recta se cumple orden "0"

Suponer orden "1"

$$\ln C_A = \ln C_{AO} - kt$$

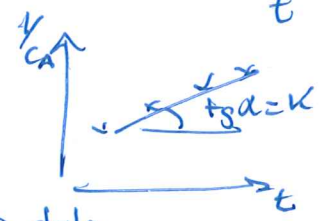
¿recta?



Suponer orden "2"

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{AO}} + kt$$

¿recta?



CON EXCEL sacar $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ecuación recta que se ajuste a datos} \\ y = a + bx \end{array} \right. \rightarrow k$
 Coeficiente de Regresión ≈ 1 (x,y: 0,99) \Leftarrow BUEN AJUSTE

SIN EXCEL Despejar K

por ejemplo (orden "0") $k = \frac{C_{AO} - C_A}{t}$

$$\left. \begin{array}{l} C_{A1} \quad t_1 \rightarrow k_1 \\ C_{A2} \quad t_2 \rightarrow k_2 \\ \dots \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{si son} \\ \text{iguales} \\ \text{se CUMPLE} \\ \text{ORDEN} \end{array}$$

si NO conozco C_{AO} se puede 'sacar k con cualquier pareja de datos $\Rightarrow k = \frac{C_{A1} - C_{A2}}{t_2 - t_1}$

