

CINÉTICA

Problemas Tema # 3

- 1) Se llevó a cabo la reacción: $A + B \rightarrow 2C + D$, en un reactor por cargas operado a temperatura y volumen constante. Comenzando con $C_{A0}=C_{B0}=1,011$ gmol/lit se obtuvieron los siguientes resultados:

C_C (gmol/lit)	0	0.182	0.331	0.627	1.066	1.250	1.730
t (seg)	0	60	120	240	480	600	1200

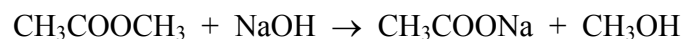
Determine el orden total de la reacción y su constante cinética por el Método Diferencial y verifique la validez de los resultados obtenidos mediante el Método Integral.

- 2) La cinética de la reacción de saponificación del acetato de metilo, fue estudiada a 25°C comenzando con una solución 0,01 molar tanto en álcali como en éster. Titulando dicha solución a diferentes intervalos de tiempo con ácido standard se obtuvieron los siguientes datos:

$C_{NaOH} \times 10^3$ (gmol/lit)	7.40	6.34	5.5	4.64	3.63
t (seg)	3	5	7	10	15

- (a) Establezca mediante el Método Diferencial si la reacción es de segundo orden.
(b) Verifique su resultado utilizando el Método Integral y calcule la constante cinética de esta reacción.

Nota: La reacción estudiada es:



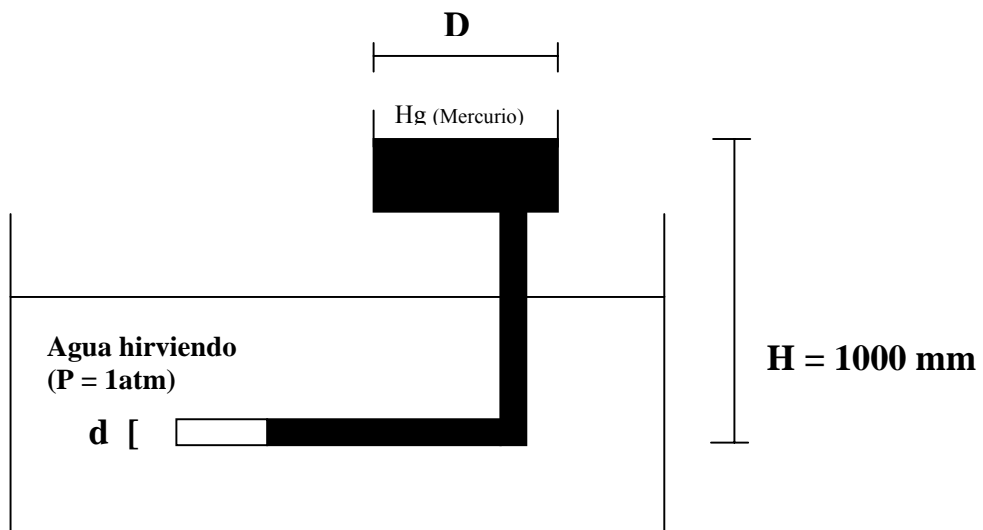
3) La reacción en fase gaseosa $A \rightarrow 2B$, se efectuó a 100°C y a presión constante de 1 atm en un reactor tipo “batch”, operado a temperatura y presión constantes. Partiendo de A puro se obtuvieron los siguientes datos:

t (min)	0.00	1.00	2.00	3.00	5.00	7.00	9.00
V/Vo	1.00	1.20	1.35	1.48	1.66	1.78	1.86

- (a) Determine mediante la aplicación del método diferencial el orden de esta reacción y su correspondiente constante cinética
- (b) Calcule el tamaño de un reactor Flujo Pistón, que opere a las mismas condiciones que el reactor “batch”, que se requerirá para obtener una conversión del 90% de A, a partir de una alimentación de 600 gmol/min, con una composición molar de 95 % de A y 5 % de inertes.

4) La sustancia gaseosa A, se prepara bajo refrigeración y se introduce en un capilar de pared delgada que actúa como recipiente de reacción, tal como se muestra en la figura. Bajo estas condiciones el reactante A se descompuso según la reacción: $A \rightarrow R + S$, y se obtuvieron los datos abajo indicados. A partir de esta información determine la ecuación cinética expresada en gmol, litros y minutos.

Tiempo (min)	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	6.0	10.0	∞
Longitud del capilar ocupado (cm)	6.1	6.8	7.2	7.5	7.8	8.1	8.4	8.7	9.4



↑ Recipiente de reacción

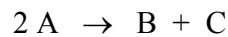
Nota: $D \gg \dots \gg d$

5) Se realizó un estudio cinético de la reacción en fase gaseosa $2A \rightarrow B + C$, a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se obtuvieron los siguientes datos:

C_{A0} (gmol/l)	1.20	1.85	2.04	2.75	3.70
$t_{1/2}$ (seg)	471	376	361	311	268

Explique en forma detallada el método que seguiría para determinar el orden de la reacción y aplique dicho método para determinar el orden y la constante de velocidad de esta reacción a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6) Se estudió en un Reactor Por Cargas isotérmico la reacción en fase líquida:



Se realizaron varias pruebas a una cierta temperatura comenzando en cada caso con una solución acuosa de A, pero con diferentes concentraciones iniciales de A. En cada prueba se midió el tiempo de semi-reacción de A, encontrándose los siguientes resultados:

C_{A0} (gmol/l)	0.25	0.35	0.50	0.75	1.00
$t_{1/2}$ (seg)	133	95	67	44	33

Determine con esta información el orden de la reacción y su constante de velocidad.

7) Durante el estudio experimental de la reacción de descomposición de A en fase gaseosa, según $2A \rightarrow R + S$, a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, en un RPC de volumen constante, se obtuvieron los siguientes datos:

t (seg)	0	20	40	60	80	100	140	200	260	330	420
P_A (atm)	1.0	0.80	0.68	0.56	0.45	0.37	0.25	0.14	0.08	0.04	0.02

A partir de esta información:

- Determine los parámetros cinéticos de la reacción estudiada aplicando el Método de los Tiempos de Semi-Reacción o Tiempos de Vida Media.
- Verifique la veracidad de los resultados obtenidos en (a) por medio del Método Integral.

- c) Aplique cualquier otra técnica numérica para determinar los parámetros cinéticos de la reacción en estudio. Compare sus resultados con los obtenidos en (a) y comente.
- d) Calcule el volumen del RFP requerido para operar a 100 °C y 1 atm, y obtener una conversión del 92 % de A, a partir de una alimentación de 100 gmol/hr de A en una corriente con 25 % de Inertes (molar).

Nota: Adaptado del Texto Chemical Reaction Engineering, por Octave Levenspiel (Capítulo 5, Problema 5.28).

8) La descomposición térmica del éter dimetílico en fase gaseosa ha sido estudiada en un reactor discontinuo en el cual se midió el incremento de presión a 504°C. Comenzando con 100% de éter a una presión inicial de 312 mmHg, se obtuvieron los siguientes datos:

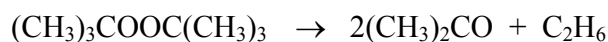
t (seg)	390	777	1195	3155	infinito
Pt (mmHg)	408	488	562	779	931

Tomando en cuenta que la reacción en estudio es: $(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$,
Determine la ecuación de velocidad de esta reacción..

9) La reacción de descomposición del peróxido di-ter-butilico $[(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3]$ fue estudiada experimentalmente por J. H. Raley y colaboradores, a objeto de determinar sus parámetros cinéticos. En uno de los experimentos realizados a 154.6 °C, se obtuvieron los siguientes datos: :

t (min)	0	3	6	8	10	14	18	24	32
Pt (mmHg)	174.5	192.5	210.7	222.4	233.0	254.4	273.5	301.2	331.0
t (min)	43	50	67	85	110	130	∞		
Pt (mmHg)	367.3	386.0	423.3	452.1	478.0	492.5	521.6		

La estequiometría de la reacción estudiada es:



a) A partir de esta información determine los parámetros cinéticos de la reacción en estudio aplicando el Método de los Tiempos de Semi-reacción o Vida Media ($t_{1/2}$).

b) Determine de nuevo los parámetros cinéticos de la reacción, aplicando esta vez el Método Diferencial. Compare con los resultados anteriores y discuta..

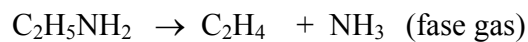
c) Confirme la validez de sus resultados por medio del Método Integral.

10) Se realizaron mediciones experimentales de presión total vs. tiempo, en un reactor a escala de laboratorio, para la reacción de dimerización del butadieno ($2B \rightarrow D$) operado a $326\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a volumen constante. Sabiendo que la ecuación cinética, en este caso puede expresarse de la forma: $-dP_B/dt = k_p * P_B^n$, donde P_B es la presión parcial del butadieno.

Determine n y k_p a partir de los siguientes datos:

t (min)	0	5	10	20	30	35	40	45	50
Pt (mmHg)	632	611	592	558.5	533.5	523	514	505	497

11) A elevadas temperaturas la Etilamina se descompone según la reacción:



El estudio de esta reacción fue realizado en un RPC, trabajando a volumen y temperatura constante ($504\text{ }^{\circ}\text{C}$), donde se midió la variación de la presión total de la mezcla reaccionante en función del tiempo y se obtuvieron los siguientes resultados:

Pt (mmHg)	60	64	72	84	89	102	107
t (min)	1	2	4	8	10	20	40

Sabiendo que la alimentación estuvo constituida por Etilamina pura y que la presión inicial fue de 55 mmHg . Determine:

(a) El orden y la constante cinética de esta reacción por el Método Diferencial. y por el Método de los Tiempos de Vida Media.

(b) Calcule, a partir de los resultados obtenidos con cada uno de los Métodos aplicados, la presión total de la mezcla de reacción al cabo de 72 min , 107 min y 250 min . Compare los valores obtenidos y establezca sus conclusiones.

(c) Verifique la veracidad de los parámetros cinéticos obtenidos en (a) aplicando el Método Integral..

12) Se estudió la cinética de la pirólisis gaseosa de la acetona en un reactor de Flujo Pistón a escala de laboratorio operando a presión atmosférica y a 520 °C. El reactor en cuestión tenía 3.3 cm de diámetro y 80 cm de largo y la alimentación utilizada en el estudio cinético fue acetona pura. Los resultados obtenidos en cinco pruebas realizadas a las condiciones antes indicadas fueron los siguientes:

Flujo de Alimentación (g/hr)	130	50	21	14.5	10.8
Conversión	0.05	0.13	0.24	0.30	0.35

La estequiometría de la reacción es la siguiente: $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_4$

(a) Determine el orden de la reacción y la constante de velocidad por el método diferencial, verifique el valor del orden de reacción y calcule de nuevo la constante de velocidad por el método integral. Compare y discuta los resultados obtenidos.

13) Con el objeto de determinar la ecuación de velocidad de la reacción:



se realizó un estudio cinético utilizando un reactor de mezcla continua de 5 lts de capacidad, que opera a 200 °C y presión atmosférica; la alimentación estuvo constituida por 70% de A y 30% de inertes (molar) y con una concentración de A en la alimentación de 0.06 gmol/lit. A diferentes flujos de alimentación se determinó la conversión de A en la salida del reactor y se obtuvo la siguiente tabla de datos:

v_0 (lt/min)	1.182	0.980	0.370	0.113	0.026
X_A (adim.)	0.22	0.62	0.75	0.88	0.96

Nota: los valores de V_0 están referidos a 200 °C y 1 atm.

A partir de esta información:

- Determine el orden y la constante de velocidad de la reacción en estudio.
- Se desea producir R en gran escala, para lo cual se dispone de un RMC de 2 m³ de capacidad y de una alimentación de 12 m³/hr (gas a 200 °C y 1 atm) con una composición de 60% de A, 20% de S y 20% de inertes (molar). Determine la

producción de R (gmol/lit) que se obtiene en este proceso considerando que el reactor opera a 200 °C y 1 atm.

14) El clorodiazobenceno se descompone en solución acuosa a 50 °C de acuerdo con la reacción: $C_6H_5N_2Cl(aq) \rightarrow C_6H_5Cl(aq) + N_2(g)$

En un experimento a 50°C y 1 atm, realizado en un reactor por cargas, comenzando con una solución acuosa de cloruro de diazobenceno, a una concentración inicial de $C_6H_5N_2Cl$ de 10 gr/lit, se midieron las siguientes cantidades de (N_2) desprendido de la reacción y expresadas como cm^3 a PTN (0°C y 1 atm):

N_2 desprendido (cm^3 a PTN)	19.3	26.0	32.6	36.0	41.3	43.3	45.0	46.5	48.4	50.3
T de reacción (min)	6	9	12	14	18	20	22	24	26	30

Por otra parte se determinó que la descomposición completa del $C_6H_5N_2Cl$ ($t \rightarrow \infty$) produjo $58.3 cm^3$ a PTN de N_2 . A partir de esta información determine el orden de esta reacción y su constante de velocidad aplicando:

- El Método Diferencial.
- El Método de los Tiempos de Semi-reacción.
- Compruebe la validez de sus resultados por medio del método integral.
- Calcule la velocidad al inicio de la reacción.

15) A un reactor tipo Mezcla Continua entra continuamente una corriente de hidrocarburo HC de alto peso molecular la cual esta siendo sometida a craqueo térmico a muy alta temperatura, dando una serie de compuestos de menor peso molecular que se pueden identificar bajo la denominación de R. La estequiometría de la reacción se puede representar en forma aproximada como: $HC \rightarrow 5 R$.

A diferentes caudales de alimentación, v_0 (lt/hr), medidos a la temperatura y la presión de operación, se obtuvieron las intensidades de craqueo (concentraciones de HC a la salida del reactor) que se indican a continuación:

v_0 (lt/h)	50	30	10	3
--------------	----	----	----	---

C_{HC} (gmol/l)	0.060	0.050	0.030	0.016
-------------------	-------	-------	-------	-------

Sabiendo que el volumen del reactor es 0.1 lts y que la concentración de A en la alimentación es de 0.1 gmol/l, determine el orden de esta reacción y su correspondiente constante de velocidad.

16) Para la reacción en solución acuosa: $H_2SO_4 + (C_2H_5)_2SO_4 \rightarrow 2 C_2H_5SO_4H$, Hellin y Jungers determinaron los siguientes datos a 23 °C:

$C_{C_2H_5SO_4H}$ (gmol/l)	Tiempo (seg)
0	0
1.18	41
1.38	48
1.63	55
2.24	75
2.75	96
3.31	127
3.76	146
3.81	162
4.11	180
4.31	194
4.45	212
4.86	267
5.15	318
5.32	368
5.35	379
5.42	410
5.80	Oo

Considerando que al inicio de la reacción ambos reactantes se encontraban en proporción equimolar, determine el orden de la reacción y su constante de velocidad.

17) La reacción de formación de disulfuro de carbono: $CH_4 + 2S_2 \longrightarrow CS_2 + 2H_2S$, fue estudiada por Fisher y Smith en un reactor tipo RFP, que consistía en una sección de tubería de acero inoxidable de 1" de diámetro por 6" de longitud. A fin de variar el volumen del reactor, dentro de éste se colocaba un relleno de un sólido inerte, lo que además permitía favorecer la transferencia de calor y la homogeneidad de la mezcla reaccionante. Del estudio realizado se obtuvieron los siguientes datos:

Exp. N°	Volumen de reactor Disponible (ml)	Flujo de alimentación de CH ₄ (gmol/hr)	Conversión de CH ₄
1	67	0.238	0.105
2	67	0.417	0.075
3	67	0.119	0.180
4	35.2	0.0595	0.133
5	35.2	0.0298	0.269
6	35.2	0.119	0.058
7	35.2	0.0298	0.268
8	35.2	0.238	0.025
9	35.2	0.119	0.066
10	35.2	0.0595	0.144

En cada corrida o experimento la alimentación utilizada fue una mezcla de CH₄ y S₂ en proporción estequiométrica.

- a) A partir de esta información determine el orden de esta reacción aplicando el Método Diferencial
a) Verifique la validez de sus resultados mediante el Método Integral, y discuta sus resultados.

18) Durante el estudio cinético de la reacción en fase gas entre A y B, se efectuaron mediciones experimentales y a T= ctte. del tiempo o periodo de vida media del reactante B a diferentes composiciones iniciales de alimentación. Los resultados obtenidos en cada una de las 4 pruebas realizadas se muestran a continuación:

P _{Ao} (mm Hg)	500	125	250	250
P _{Bo} (mm Hg)	10	15	10	20
t _{1/2} (min)	80	213	160	80

A partir de estos datos compruebe que la reacción es de primer orden respecto a A y de segundo orden respecto a B, y determine el valor de su constante específica de velocidad..

19) El estudio de la reacción de descomposición, en fase gas, del cloruro de sulfurilo (SO₂Cl₂) en cloro y dióxido de azufre, para determinar su ecuación cinética a 279.2 °C, se realizó en un RPC, operando isotérmicamente y a volumen constante. Durante uno de los experimentos realizados, se obtuvieron los datos que se reportan a continuación:

tiempo (min)	3.4	15.7	28.1	41.1	54.5	68.3	82.4	96.3
P _T (mm Hg)	325	335	345	355	365	375	385	395

A partir de estos datos establezca el orden de esta reacción.