

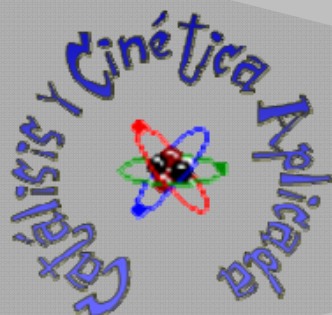
UNIVERSITAT DE BARCELONA

REACTORES QUÍMICOS

APUNTES

FIDEL CUNILL. MONTSERRAT IBORRA.

JAVIER TEJERO



2010

ERO

BIBLIOGRAFIA

1. Levenspiel, O. "Ingeniería de las reacciones químicas". Ed. Reverté, 1990.
2. Levenspiel, O. "Chemical Reaction Engineering 3rd Ed". Wiley, 1998.
3. Levenspiel, O. "Ingeniería de las reacciones químicas" 3a ed. México, D.F. : Limusa Wiley, 2004
4. Levenspiel, O. "Omnilibro de los reactores químicos". Ed. Reverté, 1986.
5. Santamaría, J.M., Herguido, J., Menéndez, M.A., Monzón, A. "Ingeniería de reactores", Ed. Síntesis, 1999.
6. Escardino, A.; Berna, A. "Introducció a l'enginyeria dels reactors químics". Publicacions de la Universitat de Valencia. 2003
7. Hill, C.G.Jr., "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design", Wiley 1977.
8. Scott Fogler, H. "Elements of Chemical Reaction Engineering 3rd Ed". Prentice-Hall, 1999. (Existeix una traducció al castellà de l'any 2001)
9. Missen, R.W.; Mims, Ch.A.; Saville, B.A. "Introduction to Chemical Reaction Engineering & Kinetics". Ed. Wiley & Sons, 1999.
10. Smith, J.M. "Chemical Engineering Kinetics". 3rd Edition. McGraw-Hill, 1981.
11. Carberry, J.J. "Chemical and Catalytic Reaction Engineering". McGraw-Hill, 1984
12. Westerterp, K.R., van Swaaij, W.P.M. and Beenackers, A.A.C.M. "Chemical Reactor Design and Operation", Ed. Wiley, 1963.
13. Froment, G.F. y Bischoff, K.B., "Chemical Reactor Analysis and Design", Ed. Wiley, 1990.
14. Tominaga, H. y Tamaki, M., "Chemical Reaction and Reactor Design", Wiley, 1997.
15. Costa, J.; Cervera.; Cunill, F.; Esplugas, S.; Mans, C. Mata, J. "Curso de Ingeniería Química". Reverté. Diversos anys
16. Izquierdo, J.F.; Cunill, F.; Tejero, J.; Iborra, M.; Fité, C. "Cinètica de les reaccions químiques". Metodología 16, Edicions Universitat de Barcelona 2004
17. Izquierdo, J.F.; Cunill, F.; Tejero, J.; Iborra, M.; Fité, C. "Problemes resolts de cinètica de les reaccions químiques". Metodología 16, Edicions Universitat de Barcelona 2004
18. Levenspiel, O. "Flujo de fluidos e intercambio de calor." Barcelona . Reverté, cop. 1993 .

INDICE

1. Fundamentos del diseño de los reactores químicos.
 - 1.1. Introducción al diseño de reactores.
 - 1.2. Métodos generales de diseño.
 - 1.3. Clasificación de los reactores.
 - 1.4. Puesta en marcha de un reactor tanque agitado continuo.
 - 1.5. Reactores tanque agitado de mezcla perfecta semicontinuos.

2. Análisis de reactores ideales.
 - 2.1. Introducción a los reactores ideales.
 - 2.2. Reactor discontinuo de mezcla perfecta. Ecuación de diseño. Régimen isotérmico. Régimen adiabático.
 - 2.3. Reactor continuo de mezcla perfecta. Ecuación de diseño. Régimen isotérmico. Régimen adiabático. Multiplicidad de estados estacionarios.
 - 2.4. Reactor de flux en pistón. Ecuación de diseño. Régimen isotérmico. Régimen adiabático.
 - 2.5. Distribución óptima de temperatura.

3. Selección del tipo de reactor ideal para una sola reacción.
 - 3.1. Criterio de óptimo: tiempo espacial mínimo.
 - 3.2. Reactor con recirculación. Ecuación de diseño. Razón de recirculación óptima.
 - 3.3. Sistemas de un solo reactor.
 - 3.4. Sistemas de más de un reactor. Reactores continuos tanque agitado conectados en serie. Combinaciones de reactor mezcla perfecta i flux en pistón.

4. Selección del tipo de reactor ideal para reacciones múltiples simultaneas.
 - 4.1. Criterio de óptimo: selectividad máxima.
 - 4.2. Reacciones en paralelo. Rendimiento fraccional instantáneo.
 - 4.3. Reacciones en serie. Reactor de mezcla perfecta continua i discontinuo. Reactor de flux en pistón.
 - 4.4. Reacciones en serie-paralelo.

5. Reactores no ideales.
 - 5.1. Desviaciones del flux ideal. Escala i tiempo de mezcla.
 - 5.2. Balance de población. Funciones residencia-tiempo. Métodos experimentales no químicos para la determinación de las funciones de distribución de tiempo de residencia. Funciones de distribución de los modelos de flujo ideales.
 - 5.3. Modelos de flux no ideales. Modelo de dispersión axial. Modelo de tanques en serie. Modelos combinados. Modelo de advección pura.
 - 5.4. Predicción de la conversión en un reactor real. Influencia de la micromezcla. Micro i macrofluido. Modelo de Levenspiel.

NOMENCLATURA

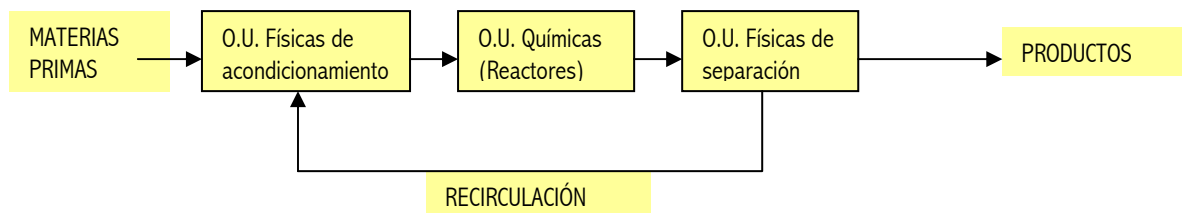
H	Altura
D_R	Diámetro del reactor
D_a	Diámetro del agitador
V^0	Volumen inicial de reacción
V	Volumen de reacción
n	Cantidad de materia (moles o kg)
n_j	Cantidad de materia del componente j (moles o kg)
t	Tiempo
ν_{ij}	Coefficiente estequiométrico del componente j en la reacción i
R_j	Caudal de generación del componente j
R	Velocidad extensiva de la reacción
r	Velocidad intensiva de la reacción
r_j	Velocidad intensiva de generación del componente j
c_j	Concentración del componente j
T	Temperatura
X_j	Conversión porcentual del componente j
P	Presión
R	Constante general de los gases
z	Compresibilidad
ϵ_j	Coefficiente de expansión volumétrica respecto al componente j
\hat{c}_p	Capacidad calorífica (J/(kg·K), (J/(mol·K))
w_m	Caudal de materia de la corriente m
w_{mj}	Caudal de materia del componente j en la corriente m
H	Entalpía del sistema o de la corriente
\hat{H}	Entalpía por unidad de materia
w_c	Caudal de materia del fluido refrigerante o calefactor
λ	Calor de cambio de fase
A	Área de intercambio de calor
U	Coefficiente global de transmisión de calor
Q	Calor intercambiado
q	Caudal volumétrico
ρ	Densidad
θ	Tiempo espacial/Tiempo reducido
\bar{v}	Coefficiente global de la reacción
k	Constante cinética de la reacción
A	Factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius
E	Energía de activación de la reacción
L	Longitud del reactor
RCTA	Reactor continuo tanque agitado
RFP	Reactor de flujo en pistón
MP	Mezcla perfecta
FP	Flujo en pistón
RFPR	Reactor de flujo en pistón con recirculación
R	Razón de recirculación
N	Número de reactores en serie
\bar{t}	Tiempo medio de residencia
Φ	Rendimiento fraccional global

φ	Rendimiento fraccional instantáneo
$E(t), E(\theta)$	Densidad de distribución de tiempos de residencia en base tiempo y en base tiempo reducido
$F(t), F(\theta)$	Distribución de tiempos de residencia en base tiempo y en base tiempo reducido
θ	Tiempo reducido
M	Cantidad de materia de trazador introducida en impulso
D	Coefficiente de dispersión axial o longitudinal m^2/s
Pe	Número de Peclet
\mathcal{D}	Coefficiente de difusión molecular
D	Coefficiente de difusión efectivo
v	Velocidad lineal de paso
σ^2	Varianza de una función
σ	Desviación estándar de una función
d_p	Diámetro de partícula
μ	Viscosidad
ε	Fracción de huecos
Sc	Número de Schmidt
Re	Número de Reynolds
d_t	Diámetro de tubo
Bo	Número de Bodenstein
\bar{t}	Tiempo medio de residencia
$\dot{Q} \dot{W}$	Caudal de calor intercambiado y Caudal de trabajo
$\Delta \hat{H}^*$	Entalpía de la reacción en el estado de referencia por unidad de materia

1. FUNDAMENTOS DEL DISEÑO DE LOS REACTORES QUÍMICOS.

1.1. Introducción al diseño de reactores.

Todo proceso químico está dividido en una serie de operaciones unitarias conectadas entre sí. Estas operaciones o etapas pueden ser físicas y/o químicas. Consecuentemente cualquier proceso puede esquematizarse de manera general de la siguiente forma:



En un principio la Ingeniería Química estudiaba conjuntamente todo tipo de operaciones unitarias. Sin embargo, a partir de los años 40, la operación química adquiere entidad propia, se profundiza en su estudio y se desarrolla un lenguaje específico. Todo ello culmina con la consolidación, en 1957, de la disciplina de INGENIERIA DE LA REACCIÓN QUÍMICA.

La INGENIERIA DE LA REACCIÓN QUÍMICA o Ciencia de los Reactores, de acuerdo a la definición en el Congreso de Amsterdam de 1957, tiene por objeto el **Diseño y control** de reactores químicos para producciones industriales. Ello comporta el análisis de reactores, tanto el diseño como la operación de los mismos.

J. Villermaux () define un reactor de la siguiente manera: *“un reactor es cualquier porción del espacio donde la materia circula, se intercambia y se transforma”*. Sin embargo, más específicamente se puede considerar al reactor como *un unidad donde tienen lugar las reacciones con un objetivo principalmente de producción industrial*.

Aunque el reactor en si no represente económicamente un porcentaje elevado de la inversión (normalmente < 10%), se considera que *es el núcleo* del proceso químico. Ello es debido a que su comportamiento condiciona las operaciones de acondicionamiento y separación.

Para implementar un reactor en un proceso hay que:

1. Diseñarlo
2. Hacerlo construir
3. Mantenerlo en operación

En el diseño del reactor es necesario

- i. Seleccionar el tipo
- ii. Dimensionar
- iii. Realizar el diseño o ingeniería de detalle

La selección del tipo de reactor tiene por objeto maximizar el rendimiento material y energético de la planta. Para ello hay que considerar:

- a) Las características de la reacción: Las reacciones químicas varían radicalmente según el número de las fases presentes, el mecanismo de reacción (una o varias etapas), la existencia de equilibrios, los efectos térmicos y la sensibilidad a las condiciones físicas (presión, temperatura, agitación,...). Estas características imponen serias dificultades en el diseño del reactor, principalmente cuando se quiere

preservar la seguridad y el medio ambiente y optimizar el rendimiento y los costes. Por ejemplo si la reacción es exotérmica es indispensable prever una refrigeración adecuada para evitar la aceleración incontrolada del reactor. Las propiedades a considerar en cuanto a las reacciones químicas se muestran en la Tabla 1.1

Tabla 1.1: Reacciones químicas: características principales y dificultades que imponen a los reactores
(G=Gas, L=Líquido, S=Sólido)

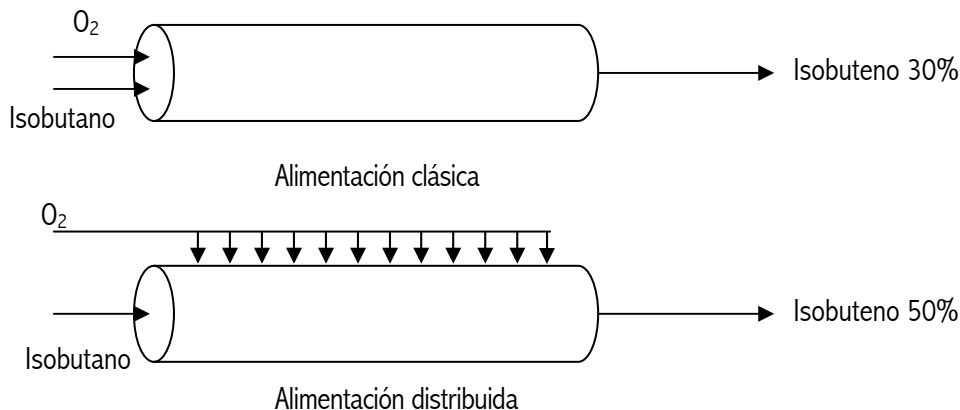
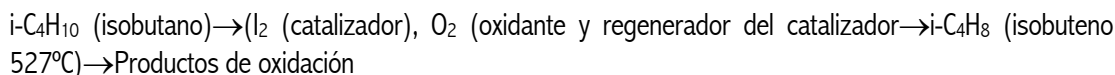
Criterios	Tipos de reacción	Dificultades	Ejemplos industriales
Número de fases presentes	Homogéneo (1 fase) Heterogéneo (2 o más fases)	Poner las fases en contacto y asegurar las transferencias entre fases	Vapofraccionamiento de una mezcla petrolífera (G) Síntesis de amoníaco (G/S catalítica) Nitración de aromáticos
Estequiometría (nº de ecuaciones químicas para describir la transformación)	Reacción simple Reacciones múltiples (existencia de reacciones secundarias)	Obtener una tasa de conversión elevada Obtener un rendimiento elevado del producto deseado y desfavorecer las reacciones secundarias	Síntesis de trióxido de azufre Cloración de benceno
Equilibrio (limitación eventual por un equilibrio termodinámico)	Irreversible (sin limitación) Reversible (en las condiciones en las que se opera)	Regular las condiciones físicas y operatorias	Polimerización de estireno Síntesis del metanol, de la urea, etc.
Termicidad	Atérmica Exotérmica (desprende calor) Endotérmica (absorbe calor)	Evacuar el calor de reacción Aportar el calor de reacción	Esterificación del etanol Síntesis del anhídrido ftálico por oxidación del ortoxileno Fabricación del estireno por deshidrogenación del etilbenceno
Sensibilidad a los factores físicos	Factores químicos determinantes Factores físicos determinantes	Obtener una velocidad de reacción elevada Controlar las transferencias de materia y calor	Alquilación de benceno Síntesis del óxido de etileno

- b) Aspectos técnicos (agresividad del medio, naturaleza de los materiales)
c) Económicos (materiales disponibles en el mercado, producción, costes de la energía,...). Todo ello empíricamente viene englobado en la afirmación que indica que para grandes producciones unidades continuas y para pequeñas producciones unidades discontinuas.

Obtener el rendimiento óptimo que se tiene como objetivo pasa por considerar los siguientes aspectos:

- Cuál es el modo adecuado de poner en contacto las diversas fases y asegurar la transferencia entre dichas fases. La transferencia de materia y la transmisión de calor deben estar favorecidas o desfavorecidas según convenga.
- El tipo de reactor deberá obtener la máxima conversión en el caso de reacción única y máxima selectividad en el caso de reacciones múltiples. Está documentado que una configuración adecuada del reactor y su modo de operación puede incrementar notablemente la selectividad. Así por ejemplo, la reacción de oxidación de

isobutano presenta selectividades que varían del 30% al 50% según sea el esquema de alimentación tal y como se indica en la figura.



- Las condiciones de operación deben estar optimizadas
- La utilización óptima de la energía.

Así pues, *escoger el reactor* consiste básicamente en seleccionar

- El modo de tratamiento de la carga (modo de operación)
- Evolución en el tiempo del contenido del reactor: régimen estacionario o no estacionario
- Modelo de flujo
- Puesta en contacto de las fases presentes
- Selección de los materiales de construcción

Una vez escogido el reactor (tipo y modo de operación) hay que realizar el *dimensionado* del mismo determinando el parámetro básico del equipo que según el tipo de reacción puede ser

- ✗ El volumen total (reacción homogénea)
- ✗ La masa de catalizador (reacción catalítica heterogénea)
- ✗ Altura de la columna (reacciones G/L)

Por último es necesario realizar la *ingeniería de detalle* que abarca desde aspectos de distribución de volumen (relación altura diámetro) atendiendo a las pérdidas de carga permisibles, al consumo de energía de agitación y también el cálculo del área de transmisión de calor necesaria, hasta aspectos de ingeniería civil.

1.2. Métodos generales de diseño.

¿Cómo se pasa un reactor de laboratorio a un reactor industrial? Es decir, ¿cómo se realiza un cambio de escala? Un cambio de escala puede realizarse en base a:

1. la **TEORÍA DE LA SEMEJANZA**. El método consiste en construir unidades de tamaño progresivamente creciente (laboratorio, bancada (*bench scale*), planta piloto y industrial), manteniendo los grupos de parámetros geométricos y físico-químicos ($Re=Reynolds$, $Pr=Prandtl$, $Nu=Nusselt$, $Da=Damköhler$, etc.) para garantizar en principio un mismo régimen de funcionamiento.

Ejemplo: Gasificador de carbón en lecho fluidizado (Baytown, USA) (Exxon): 20 g/día (laboratorio), 100 kg/día (pre-desarrollo), 1 Tn/día (desarrollo), 80 Tn/día (planta piloto), 300 Tn/día (industrial), desarrollo ejecutado en 20 años, de 1970 a 1990.

Este método es impracticable con frecuencia ya que:

- a) No se consigue reproducir en la escala pequeña todas las condiciones del reactor industrial.
- b) La estructura de los balances de materia, energía y cantidad de movimiento que gobiernan el reactor es tal que frecuentemente no se pueden conservar simultáneamente la semejanza química, térmica, mecánica y geométrica.

No obstante, muchos reactores han sido diseñados por “saltos de pulga” siendo los parámetros de funcionamiento determinados por correlaciones empíricas tipo caja negra. El proceso es costoso, poco brillante, pero eficaz. Es el único procedimiento practicable cuando se trata de procesos complejos, multifásicos y con cinéticas complejas y/o reacciones poco conocidas.

2. la existencia de un **MODELO MATEMÁTICO** para el reactor (paso de gigante). Modelizar (matemáticamente) implica obtener la representación del sistema físico mediante un conjunto de ecuaciones. En el sistema de un reactor químico es importante la descripción matemática que permite predecir las concentraciones y temperaturas de la salida en función de las de la entrada, los caudales y las dimensiones del reactor.

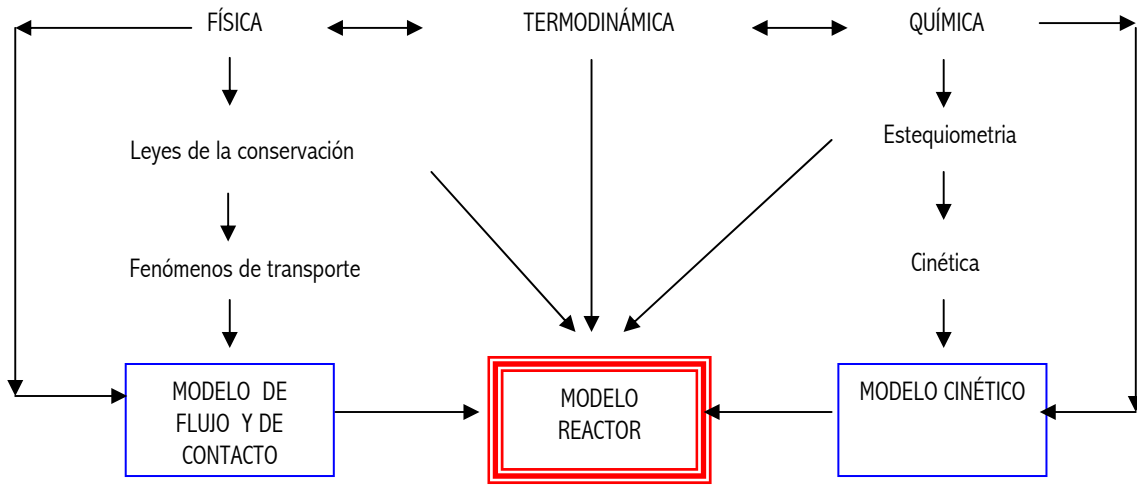
El modelo matemático a usar puede ser empírico. Es decir, un modelo elegido por conveniencia atendiendo al esfuerzo requerido en su desarrollo. Sin embargo, el esfuerzo debe emplearse en llevar a cabo el análisis con dicho modelo debido a la restricción del rango de aplicabilidad. Un punto de vista opuesto para la obtención del modelo matemático es el de crear un modelo que describa los procesos físicos y químicos que se desarrollan en el reactor. Dicho modelo se denomina mecanístico y es más difícil de construir ya que implica el reconocimiento previo de las etapas físicas y químicas e implica mayor esfuerzo en el análisis al aumentar la complejidad matemática y el número de parámetros. Lógicamente siempre conviene un modelo preciso en la descripción de la realidad, pero es necesario plantear un compromiso entre la precisión de la descripción y el esfuerzo requerido en el planteamiento y el análisis. Estos modelos mecanísticos con ciertas simplificaciones se denominan semiempíricos. Es necesario señalar que cuando se discute el modelo de un sistema físico no hay que confundir la precisión de la descripción con el desajuste, es decir, la precisión con la que el modelo predice el resultado del reactor. De forma que un modelo puramente empírico puede tener un desajuste muy bajo aunque una descripción físico-química del sistema deficiente, mientras que un modelo mecanístico con una muy buena descripción físico-química del sistema puede tener un desajuste mayor.

Para cambiar de escala, la disposición de un modelo mecanístico permite hacer las extrapolaciones de forma más fundamentada. Si el modelo matemático es un conjunto de ecuaciones que representan la realidad física y química del sistema, las ecuaciones a considerar son:

- Balance de materia o ecuación de diseño (salida = f(entrada, cinética, modelo de flujo, modelo de contacto))
- Balance de energía
- Balance de energía mecánica
- Ecuaciones de estado cuando sea preciso
- Ecuaciones de equilibrio físico y/o químico

Así pues, estos modelos precisan de los conocimientos de la velocidad de reacción (cinética química), de las transferencias interfase e intrafase de materia y energía (cinética física), así como de la fluidodinámica del conjunto del reactor (circulación y mezcla de los fluidos). Ello se refleja en el siguiente esquema, en el que la multitud de caminos indica la

posibilidad de hacer simplificaciones.



¹ Las flechas son saltos según la complejidad de la descripción y originan modelos más o menos mecanísticos




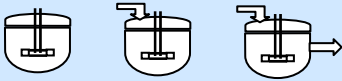
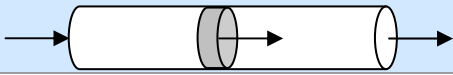
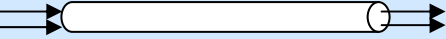

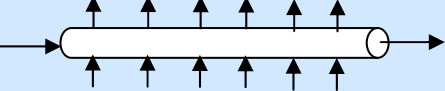
1.3. Clasificación de los reactores.

Los reactores pueden clasificarse según los siguientes criterios:

- ✓ Tipo de modelo de flujo: ideal al que tiende (mezcla perfecta, flujo en pistón) o real.
- ✓ Número de fases en contacto: homogénea (1 fase), heterogénea (2 fases = bifásica, 3 fases = trifásica, o multifásica)
- ✓ Modo de operación: continuo, semicontinuo, discontinuo.
- ✓ Evolución en el tiempo: régimen estacionario y régimen no estacionario
- ✓ Tipo de reacción química: catalítica, bioquímica, esterificación,....

En la Tabla 1.2 se presentan esquematizados, con ejemplos industriales, los cuatro primeros criterios. Y en la Tabla 1.3 se presenta ejemplos de reactores en diferentes procesos químicos especificando el tipo de reactor usado, el tipo de reacción y los aspectos de diseño más importantes

Tabla 1.2: Criterios para la clasificación de reactores

Criterios	Tipos de reactor	Ejemplos industriales
Modo de tratamiento de la carga	Cerrado (sin intercambio de materia con el exterior) 	Química fina, polimerización en discontinuo
	Semicerrado (una parte de la carga es añadida o extraída en el curso de la reacción) 	Cloración orgánica de "pequeños productos"
	Abierto (la carga circula dentro del reactor) 	Intermediarios o productos básicos petroquímicos de gran tonelaje
Evolución en el tiempo	Régimen no estacionario	Operaciones discontinuas, puestas en marcha
	Régimen estacionario	Marcha continua de los reactores abiertos
Modelo de flujo ideal	Reactor prácticamente agitado (composición uniforme) 	Sulfonaciones, nitraciones, polimerizaciones
	Reactor de circulación en pistón (progresión en bloque) 	Reactores catalíticos en lecho fijo, reactores homogéneos en circulación turbulenta.
Puesta en contacto de las fases *	Co-corriente 	Hidrodesulfuración de las fracciones petrolíferas
	Contra-corriente 	Absorción y reacción química gas-líquido
	Corrientes cruzadas 	Combustión del carbón sobre soporte transportador

*Falta el estado de agregación de las fases.

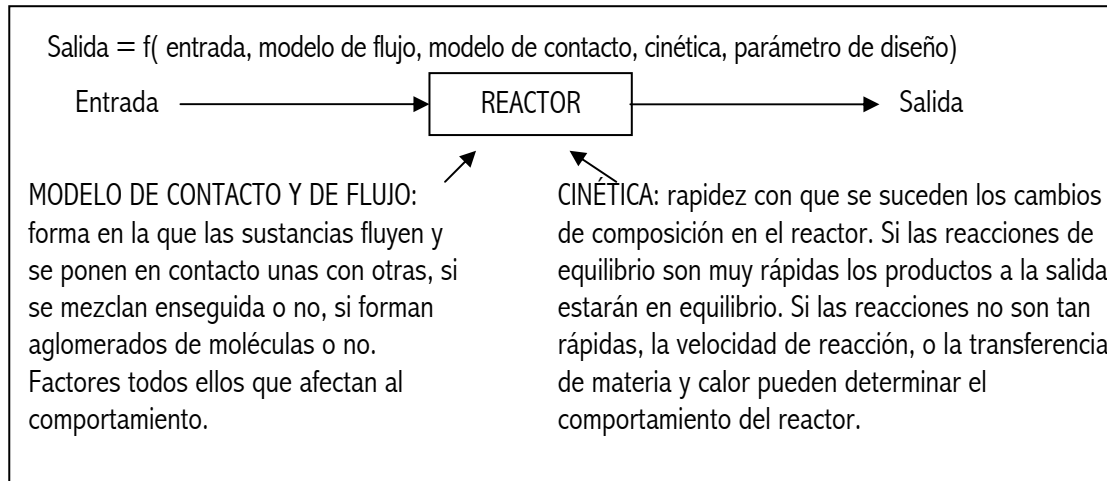
Tabla 1.3: Ejemplos de reactores químicos

Proceso	Reactor	Reacción química	Aspectos de diseño
Craqueo de nafta	Horno tubular en fase gas y homogéneo	Reacciones consecutivas endotérmicas	Rendimiento de producto, rápido calentamiento y enfriamiento
Reformado de vapor	Lecho fijo , heterogéneo sólido-gas	Reacción reversible endotérmica	Balance de calor, flujo de calor, catalizador
Producción de epoxi-resinas	Reactor tanque agitado en fase líquida	Reacción de polimerización exotérmica	Eliminación de calor, control de la polimerización
Hidrotratamiento	Lecho fijo, heterogéneo líquido-gas	Reacción exotérmica a elevada presión	Consumo de hidrógeno, eliminación de calor, catalizador
Craqueo catalítico	Lecho fluidizado continuo, heterogéneo líquido-gas-sólido	Reacciones consecutivas endotérmicas	Distribución de producto, regeneración de catalizador en continuo
Desulfuración de gas seco	Tanque de borboteo, heterogéneo líquido-gas-sólido	Reacción ácido-base	Transferencia de materia y ahorro de energía

2. ANÁLISIS DE REACTORES IDEALES.

2.1. Introducción a los reactores ideales.

El objetivo del capítulo es estudiar el modo de funcionamiento de cuatro tipos de reactores ideales: discontinuo de mezcla perfecta, semicontinuo de mezcla perfecta, continuo de mezcla perfecta y continuo de flujo en pistón. El cuerpo central de la descripción se basa en la ecuación de diseño (ó funcionamiento) de acuerdo al siguiente esquema



Un reactor se considera un REACTOR IDEAL si:

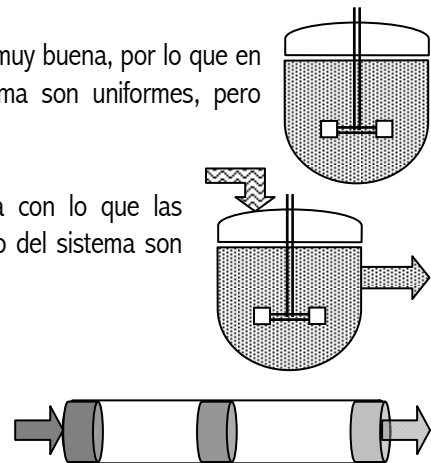
1. Los reactantes están mezclados a la entrada del reactor, es decir, el tiempo de mezcla es cero y todo el volumen es útil para la reacción.
2. No se forman agregados moleculares
3. Se sigue un modelo de flujo ideal. El modelo de flujo tiene dos extremos de mezcla que representan la máxima mezcla posible y la inexistencia de la misma y que constituyen los dos modelos de flujo ideales posibles; los cuales se representan en el esquema siguiente:

MEZCLA PERFECTA

- En un sistema discontinuo: La mezcla del sistema es perfecta, muy buena, por lo que en un instante dado la composición y temperatura en el sistema son uniformes, pero variables con el tiempo.
- En un sistema continuo: La mezcla del sistema es perfecta con lo que las propiedades (concentración y temperatura) de cualquier punto del sistema son las mismas, y por tanto iguales a las de la corriente de salida.

FLUJO EN PISTÓN

- En un sistema continuo: En el sistema no hay ningún tipo de mezcla en la dirección del flujo, por lo que el fluido pasa sin mezclarse como si se moviera a lo largo del reactor impulsado por un pistón. Es decir, el perfil de velocidades es plano, lo cual sucede a números de Reynolds (Re) de tubo vacío relativamente altos. Puesto que hay mezcla completa en la dirección radial las propiedades del fluido en la sección son uniformes.



El estudio de estos modelos ideales está justificado, en parte porque su ecuación de diseño es sencilla, y en parte porque frecuentemente uno de ellos representa el modelo óptimo. A continuación se presenta el modelo matemático para

estos reactores ideales en el que además se supondrá que se opera en régimen cinético, es decir, la velocidad de reacción es suficientemente “lenta” como para no alcanzar el equilibrio, y que el control por parte de las transferencias de materia y energía son despreciables.

2.2. Reactor discontinuo de mezcla perfecta. Ecuación de diseño. Régimen isotérmico. Régimen adiabático.

Los reactores discontinuos se usan a escala de laboratorio en investigaciones para determinar la cinética de reacciones y a escala comercial en situaciones de producciones multiproducto y/o cuando se requieren volúmenes de producción pequeños (por ejemplo, en la industria farmacéutica). Sin embargo también se utilizan en producciones de elevado volumen como es la del PVC. En la Tabla 2.1 se indican ventajas (V) y desventajas (D) de la operación en discontinuo y la operación en continuo.

Tabla 2.1: Ventajas (V) y desventajas (D) de la operación en continuo y en discontinuo

	Operación en discontinuo	Operación en continuo
1	Generalmente mejor para pequeños volúmenes de producción(V)	Mejor para producciones indefinidas de un producto o conjunto de productos (V)
2	Más flexible en operaciones multiproducto (V)	
3	Generalmente requiere un capital relativamente bajo (V)	Generalmente requiere un capital relativamente alto (D)
4	Fácil de parar y limpiar (V)	
5	Requiere un tiempo de parada inherente entre cargas (D)	No hay tal tiempo (V) pero las paradas provocadas por mantenimientos inesperados pueden ser costosas (D)
6	El Coste de operación puede ser relativamente alto (D)	Coste de operación relativamente bajo (V)
7	Estado no estacionario implica control de proceso y una uniformidad de producto más difícil de conseguir (D)	Estado estacionario implica control de proceso y una uniformidad de producto menos difícil de conseguir (V)

Un reactor tanque agitado discontinuo típico consta de un tanque con un agitador y de un sistema integral de calefacción / refrigeración. Su tamaño puede variar desde menos de 1 litro a más de 15.000 litros. Por lo general se fabrican en acero, acero inoxidable, vidrio revestido de acero, vidrio o aleaciones. Líquidos y sólidos suelen ser cargados a través de conexiones en la tapa del reactor. Los vapores y gases también se alimentan a través de conexiones en la parte superior.

El agitador consta de un motor al que se conecta un eje el cual lleva montados los álabes o paletas. Hay una amplia variedad de diseños de paletas y normalmente ocupan aproximadamente dos tercios del diámetro del reactor. Dicho agitador se suele colocar a 1/3 de la base. En caso de manejar productos viscosos, se utilizan modelos en los que la paleta dista poco de la pared del recipiente. La mayoría de los reactores discontinuos utilizan también paredes deflectoras, cuya función es romper el flujo causado por la rotación de agitador, es decir, la formación de vórtice. Estas pueden estar fijadas en la tapa o montadas en las paredes laterales.

Los vórtices son formados por la fuerza centrífuga creada por el impulsor en un tanque agitador con forma cilíndrica. Un vórtice, además de dificultar el mezclado, introduce gas o aire en el líquido que se está mezclando. La formación de un vórtice puede tener ventajas en algunos casos concretos como cuando se desea que el aire o el gas se mezcle, cuando se desea que la potencia del motor requerida sea menor que si se tuvieran paredes deflectoras y si se desea utilizar el tanque para transferencia de calor. Las dimensiones de un vórtice en un tanque agitador dependen de las relaciones geométricas del cilindro como relación de Altura/diámetro, del tipo de impulsor (número de aspas, tipo, dimensiones, forma y ángulo) y de la cantidad de impulsores.

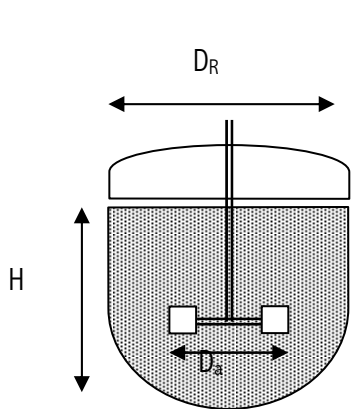
El calor generado en la reacción y la agitación o el calor absorbido en la reacción se elimina o añade a través de una camisa o de un sistema de tubos. Dentro de las industrias química y farmacéutica, camisas de refrigeración externa son generalmente preferidas, ya que el tanque resulta más fácil de limpiar. La operación de estas camisas puede

ser definida por 3 parámetros:

- Tiempo de respuesta para modificar su temperatura
- Homogeneidad de dicha temperatura
- Estabilidad de su temperatura

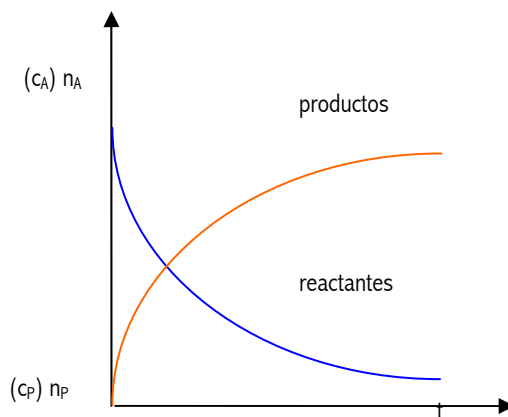
La camisa única es el diseño más antiguo cuya utilidad está probada pero que presenta ciertas limitaciones. Cuando el tanque es grande cuesta ajustar la temperatura del fluido inyectado, lo cual se traduce en lentitud en el control. Por otro lado la distribución de dicho fluido también es defectuosa produciéndose diferencias entre las paredes laterales y el fondo. A continuación se explican algunas soluciones a este diseño. Una es usar varias camisas en el mismo reactor cubriendo diferentes secciones. Otra es la camisa de media bobina se hace soldando tuberías alrededor del exterior del tanque para crear un flujo circular en el semicanal con el que se mejora la transmisión. Y una última es la camisa de flujo constante (Coflujo) es una camisa pero con 20 o más pequeños elementos. La válvula de control abre o cierra cada uno de estos elementos según convenga. Al variar la zona de transferencia de calor de este modo, el proceso se puede regular sin modificar la temperatura de la camisa. Esta camisa tiene una muy rápida respuesta al control de la temperatura (por lo general menos de 5 segundos), debido a la corta duración del flujo y alta velocidad del fluido en los canales. Al igual que en la camisa de media bobina el flujo es uniforme. Debido a que la camisa opera a temperatura constante las oscilaciones de temperatura en la entrada vistas en otras camisas están ausentes. Una característica de este tipo camisas es que se puede controlar el flujo de calor de una forma muy precisa lo que permite un mejor control de la velocidad de reacción para la detección de puntos finales, además de los rendimientos, etc.

A continuación se procederá a desarrollar el modelo matemático de un reactor tanque agitado discontinuo en el que se lleva a cabo una reacción en *fase homogénea*.



Un reactor tanque agitado discontinuo es un sistema cerrado, que funciona por cargas, en el que, si la agitación está bien diseñada (por tanto con la relación H/D_R , D_a/D_R , tipo de agitador y potencia de agitación adecuados), sigue el modelo de flujo ideal de mezcla perfecta. En él se carga una cantidad de reactantes ($V^0 \equiv$ volumen inicial de fluido*, $n_j^0 \equiv$ moles iniciales del componente j , $c_j^0 \equiv$ concentración del

componente j a $t=0$) y se deja evolucionar con el tiempo ($V \equiv$ volumen de reacción, $n_j \equiv$ moles de componente j , $c_j \equiv$ concentración del componente j a $t>0$) por lo que si sigue el modelo de flujo de mezcla perfecta la composición y temperatura en el sistema es uniforme pero variable con el tiempo.



El balance macroscópico de materia del reactante limitante (que es el que se agota antes dadas las condiciones iniciales y la estequiometría) en el reactor donde transcurren R reacciones ($1, 2, \dots, i, \dots, R$) es el siguiente:

* Para los sistemas de una fase, V se refiere al sistema reaccionante que no es necesariamente el volumen del reactor. Así por ejemplo, para reacciones en fase líquida se requiere un espacio adicional en cabeza.

$$\frac{dn_A}{dt} = R_A = \sum_i \nu_{iA} R_i$$

Dada la definición de conversión porcentual de reactante, X_A , la de velocidad extensiva de la reacción, R , la de la velocidad intensiva, r , así como la relación entre ambas

$$X_A = \frac{n_A^o - n_A}{n_A^o} \quad r_A = \sum_i \nu_{iA} r_i \quad r_i = f(T, c_j) \quad R = \int_V r dV = (\text{si MP}) = rV$$

se tiene

$$-n_A^o \frac{dX_A}{dt} = \sum_i \nu_{iA} r_i V = r_A V$$

cuya integración proporciona la siguiente expresión denominada ECUACIÓN DE DISEÑO DEL REACTOR DISCONTINUO DE MEZCLA PERFECTA

$$t = n_A^o \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-\sum_i \nu_{iA} r_i V} = n_A^o \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A V} \quad (2.1)$$

Dicha expresión permite conocer el tiempo necesario para obtener una conversión dada y de la que cabe destacar que $-r_A(X_A, T)$ y $V(n, T, P)$ pueden ser o no ser constantes con el tiempo. Esta ecuación es, pues, totalmente general. La interpretación gráfica de esta ecuación se presenta en la Figura 2.1.

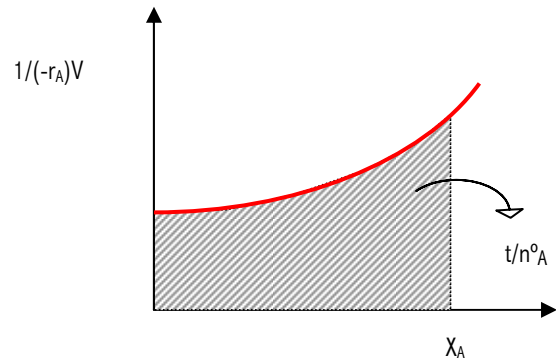


Figura 2.1: Interpretación gráfica de la ecuación de diseño (2.1)

La ecuación de diseño puede simplificarse en los siguientes casos:

- i. Volumen constante: situación que suele encontrarse para muchos sistemas de reacción líquidos de densidad constante y para gases a presión constante o sin cambio en el número de moles en la reacción. La interpretación gráfica en este caso se muestra en la Figura 2.2.

$$t = \frac{n_A^o}{V} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-\sum_i \nu_{iA} r_i} = \frac{n_A^o}{V} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = c_A^o \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$X_A = \frac{n_A^o - n_A}{n_A^o} = \frac{V^o c_A^o - V c_A}{V^o c_A^o} = (V^o = V) = 1 - \frac{c_A}{c_A^o}$$

$$dX_A = -\frac{dc_A}{c_A^o}$$

$$t = -\int_{c_A^o}^{c_A} \frac{dc_A}{-r_A} = -\int_{c_A^o}^{c_A} \frac{dc_A}{-\sum_i \nu_{iA} r_i} = \int_{c_A}^{c_A^o} \frac{dc_A}{-r_A}$$

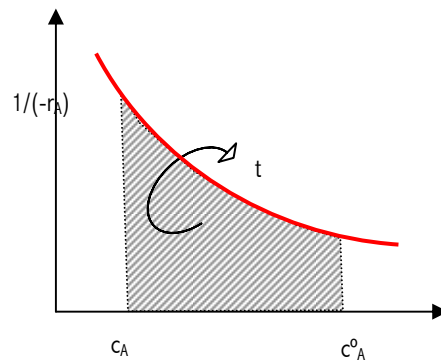


Figura 2.2: Interpretación gráfica de la ecuación de diseño (2.1) para

- ii. Volumen variable de manera proporcional a la conversión: la mayoría de los sistemas de reacción en fase gas en los que hay variación del número de moles por la reacción y/o presión variable y/o temperatura variable

En un sistema discontinuo con reacción en fase gas, las concentraciones de los componentes se pueden

expresar en función del volumen a través de la ecuación de estado $PV = znRT$. Esta ecuación válida para cualquier tiempo de manera que $P^oV^o = z^on^oRT^o$ $t = 0$ y $PV = znRT$ $t > 0$. En concreto, el cociente entre ambas expresiones proporciona la variación del volumen del sistema con la presión, temperatura y composición $V = V^o \left(\frac{P^o}{P} \right) \left(\frac{T}{T^o} \right) \left(\frac{z}{z^o} \right) \left(\frac{n}{n^o} \right)$. Por otro lado, si el número total de moles es

$n = n^o + \left(\sum_j \frac{\nu_j}{\nu_A} - 1 \right) n_A^o \chi_A$ se tiene que $\frac{n}{n^o} = 1 + \left(\sum_j \frac{\nu_j}{\nu_A} - 1 \right) \frac{n_A^o}{n^o} \chi_A$, ecuación que combinada con la de la variación del volumen permite deducir que

$$V = V^o \left(\frac{P^o}{P} \right) \left(\frac{T}{T^o} \right) \left(\frac{z}{z^o} \right) \left(1 + \left(\sum_j \frac{\nu_j}{\nu_A} - 1 \right) \frac{n_A^o}{n^o} \chi_A \right).$$

Así pues para la mayoría de los sistemas gaseosos en los que la compresibilidad apenas varía con la presión y la temperatura, la expresión resulta

$$V = V^o \left(\frac{P^o}{P} \right) \left(\frac{T}{T^o} \right) \left(1 + \left(\sum_j \frac{\nu_j}{\nu_A} - 1 \right) \frac{n_A^o}{n^o} \chi_A \right) \quad (2.2)$$

Donde $\varepsilon_A = \left(\sum_j \frac{\nu_j}{\nu_A} - 1 \right) \frac{n_A^o}{n^o}$ (2.3) es el denominado *coeficiente de expansión volumétrica*.

En el caso de un reactor a presión y temperatura constantes la ecuación de diseño resulta ser

$$t = \frac{n_A^o}{V^o} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A(1 + \varepsilon_A X_A)} = c_A^o \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A(1 + \varepsilon_A X_A)}$$

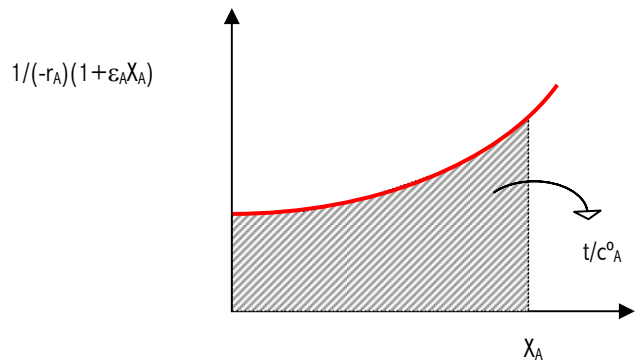


Figura 2.3: Interpretación gráfica de la ecuación de diseño en el caso de volumen variable, pero presión y temperatura constantes

Y la interpretación gráfica se presenta en la Figura 2.3.

En las reacciones en fase líquida, el efecto de los cambios en la presión total, aún si son relativamente grandes, sobre el volumen, y por tanto sobre la concentración, es insignificante. En consecuencia, podemos hacer caso omiso del efecto de la caída de presión sobre la velocidad de reacción al dimensionar los reactores en fase líquida.

En la ecuación (2.1) aparece la velocidad intensiva de generación de A, la cual es función de la temperatura. Según el modo de operación del reactor sea isotérmico o adiabático el balance de entalpía es distinto y se requiere con una finalidad diferente.

2.2.1. Régimen isotermo.

En ciertas circunstancias es conveniente mantener el reactor en condiciones isotermas, ya sea la reacción exo o endotérmica ya que, en ausencia de control de la temperatura, ésta puede ser demasiado alta para la estabilidad del producto

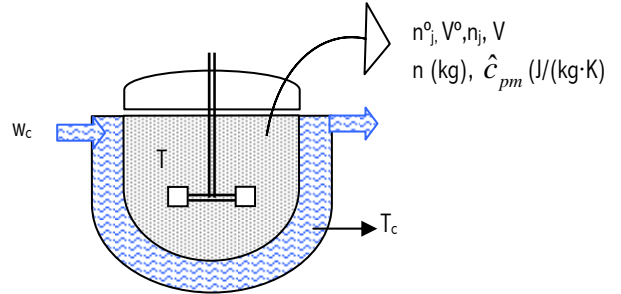
o demasiado baja para la velocidad de reacción. En caso de requerirse control de la temperatura se instala un serpentín o una camisa de intercambio de calor.

En este caso al trabajar a $T = \text{cte}$ en el reactor, el balance de entalpía se requiere para determinar el caudal de calor a eliminar en función del tiempo de operación.

El balance macroscópico de entalpía aplicado al sistema de reacción (el fluido reaccionante) con temperatura y composición uniforme, tiene la siguiente forma

$$\frac{d(H - H^*)}{dt} = \sum_m (\hat{H} - \hat{H}^*)_m w_m - \sum_i \Delta \hat{H}^* \cdot R_i + \dot{Q} + \dot{W} + \frac{d(PV)}{dt}$$

$$\dot{W} = -P \frac{dV}{dt} \equiv \text{trabajo de expansion}$$



Puesto que el sistema es cerrado se simplifica de la siguiente forma

$$\frac{d(H - H^*)}{dt} = - \sum_i \Delta \hat{H}^* \cdot R_i + \dot{Q} + V \frac{d(P)}{dt}$$

Así mismo, cuando el sistema es líquido o gas a presión constante el último termino es nulo, para gas ideal es nulo y para gas a volumen constante es muy pequeño y por tanto despreciable, por lo que el BME resultante es

$$\boxed{\frac{d(H - H^*)}{dt} = - \sum_i \Delta \hat{H}^* \cdot R_i + \dot{Q}} \quad (2.4)$$

Y si el sistema es isoterma y sin cambios de fase el primer termino de la ecuación anterior es nulo por lo que el flujo de calor a retirar es el generado por la reacción.

$$\frac{d(H - H^*)}{dt} = 0$$

$$\boxed{\dot{Q} = \sum_i \Delta \hat{H}^* \cdot R_i} \quad (2.5)$$

Resultando que la relación entre el flujo de calor y la conversión, en el caso de una sola reacción, es la siguiente

$$\boxed{\dot{Q} = \Delta \hat{H}^* \cdot R = \Delta \hat{H}^* \frac{R_A}{\nu_A} = \frac{\Delta \hat{H}^*}{\nu_A} \frac{dn_A}{dt} = - \frac{\Delta \hat{H}^*}{\nu_A} n_A^o \frac{dX_A}{dt} = f(t)} \quad (2.6)$$

por lo que el calor total intercambiado será

$$Q = \int_0^t \dot{Q}(t) dt = \Delta \hat{H}^* \cdot \int_0^t R dt = \Delta \hat{H}^* \cdot \int_0^t r V dt = \Delta \hat{H}^* \cdot \int_0^t \frac{r_A}{\nu_A} V dt = \Delta \hat{H}^* \cdot \int_0^t \frac{V}{\nu_A} \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} dt = \frac{\Delta \hat{H}^*}{\nu_A} \int_{n_A^o}^{n_A} dn_A =$$

$$= - \frac{\Delta \hat{H}^*}{\nu_A} (n_A^o - n_A) = - \frac{\Delta \hat{H}^* n_A^o X_A}{\nu_A}$$

Dicho flujo de calor proviene de un intercambiador de calor por el que circula un fluido con un caudal (w_c) y una temperatura (T_c). Por tanto del balance macroscópico de entalpía a dicho fluido se tiene que

$$\dot{Q} = w_{c2}(\hat{H}_{c2} - \hat{H}^*) - w_{c1}(\hat{H}_{c1} - \hat{H}^*) = w_c \hat{c}_p \Delta T_c \quad \text{y/o} \quad w_c \lambda_c$$

y de la ecuación de diseño del mismo se tiene que

$$\dot{Q} = UA[(T_c - T)]_{ml} \quad \text{o} \quad A[U(T_c - T)]_{ml} \quad \text{o} \quad UA[(T_c - T)]$$

Como puede observarse las variables en el diseño del intercambio de calor son: T_c , A y w_c . Puesto que el reactor es discontinuo será necesario que uno o varias de dichas magnitudes sean variables en el tiempo.

2.2.3. Regimen adiabatico

En este caso el balance de entalpía se requiere para encontrar la relación entre temperatura y conversión ya que la constante cinética depende de dicha temperatura. Retomando el balance macroscópico de entalpía (ecuación 2.4) en el que se considera $Q=0$, en unidades másicas para que así la cantidad de materia, n , sea constante o en unidades molares si $\bar{V} = 0$, y considerando que la capacidad calorífica del sistema es constante o bien tomando un valor medio de la misma, se tiene que para gases y líquidos a presión constante es válida la siguiente expresión [el balance macroscópico de entalpía está deducido en unidades molares, por lo que al combinarlo con los presupuestos anteriores es necesario tener la precaución de mantener las unidades de forma coherente]:

$$\frac{d(H - H^*)}{dt} = n \hat{c}_p \frac{dT}{dt} = - \sum_{i=1}^R \Delta \hat{H}_i^* R_i$$

que en el caso particular de una sola reacción se simplifica a

$$n \hat{c}_p \frac{dT}{dt} = - \Delta \hat{H}^* R$$

Combinando la definición de velocidad intensiva de la reacción, conversión porcentual de un componente, velocidad extensiva y caudal de generación, del balance macroscópico de materia de A se tiene que

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}; \quad X_A = \frac{(n_A^o - n_A)}{n_A^o}; \quad R_A = v_A R; \quad R = \int r dV \Rightarrow R = - \frac{n_A^o}{v_A} \frac{dX_A}{dt}$$

con lo que el balance de energía queda como

$$n \hat{c}_p \frac{dT}{dt} = - \Delta \hat{H}^* \left(- \frac{n_A^o}{v_A} \frac{dX_A}{dt} \right) = \frac{\Delta \hat{H}^* n_A^o}{v_A} \frac{dX_A}{dt}$$

$$n \hat{c}_p dT = \frac{\Delta \hat{H}^* n_A^o}{v_A} dX_A$$

de donde por integración y suponiendo la entalpía de la reacción constante respecto a la temperatura, se obtiene la expresión de una recta que es la denominada *adiabática de la reacción*

$$T = T^o + \frac{\Delta\hat{H}^* n_A^o}{V_A n \hat{C}_P} (X_A - X_A^o) \quad (2.7)$$

Esta relación lineal permite seguir la evolución de la temperatura con la conversión o viceversa, siendo la pendiente positiva o negativa según la reacción sea exotérmica o endotérmica. La Figura 2.4 muestra la representación gráfica de la ecuación (2.7) en el caso de una reacción irreversible e reversible.

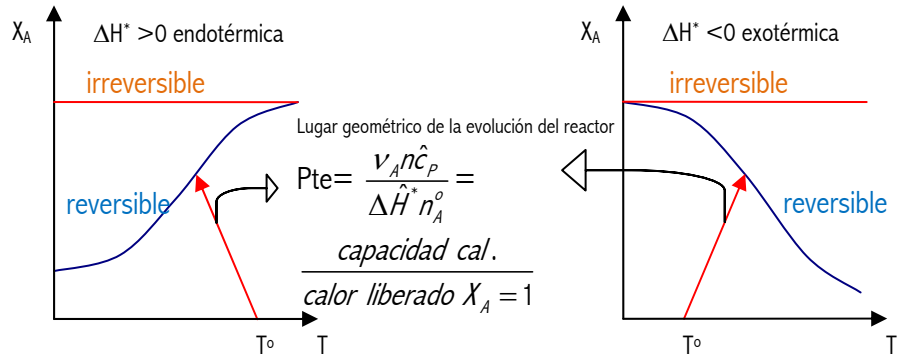
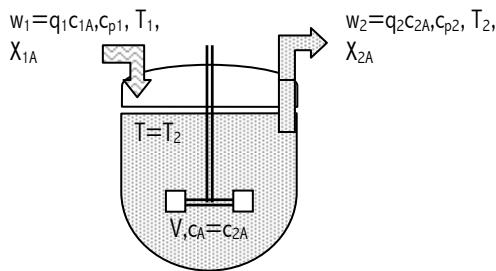


Figura 2.4: Representación gráfica de la ecuación (2.7)

2.3. Reactor continuo de mezcla perfecta.

Los reactores continuos tanque agitado se usan normalmente para llevar a cabo reacciones en fase líquida, tanto en el laboratorio como a escala industrial. Sin embargo, también se usa para llevar a cabo reacciones en fase gas sobre todo cuando son reacciones catalizadas por un sólido y para sistemas de reacción sólido-líquido-gas (S-L-G).



Sea el siguiente reactor tanque agitado que sigue el modelo de flujo de mezcla perfecta, por tanto con la relación H/D_R , D_a/D_R , tipo de agitador y potencia de agitación adecuados.

En las unidades continuas interesa la operación en estado estacionario, por tanto se diseñan para ello. En consecuencia la ecuación de diseño que se deducirá será válida para dicho estado estacionario, no siéndolo ni para la puesta en marcha ni para la parada.

2.3.1. Ecuación de diseño.

En estado estacionario el balance macroscópico de materia para el reactante limitante es el siguiente:

$$0 = \sum_{m=1}^T w_{m,A} + R_A$$

Puesto que el reactor sigue el modelo de flujo de mezcla perfecta, está perfectamente homogeneizado, la relación entre el caudal de generación y la velocidad intensiva es la siguiente:

$$R_A = \int_0^V r_A dV = r_A \int_0^V dV = r_A V$$

con lo que el balance es:

$$-\sum_{m=1}^T w_{m,A} = R_A = r_A V = V \left(\sum_{i=1}^R \nu_{iA} r_i \right)$$

La definición de conversión porcentual de un componente en un sistema continuo es

$$X_A = \frac{W_{A0} - W_A}{W_{A0}} \Rightarrow W_A = W_{A0}(1 - X_A)$$

Cuando la corriente de alimento está exenta de producto de la reacción w_{A0} es w_{A1} . Sin embargo, si el alimento lleva producto es necesario referir la conversión de dicha corriente, como la de la salida, a un mismo punto de manera que:

$$w_{A1} = w_{A0}(1 - X_{1A})$$

$$w_{A2} = w_{A0}(1 - X_{2A})$$

donde w_{A0} es un caudal de alimento libre de producto que se calcula de acuerdo a la estequiometria. El balance resultante es

$$w_{A0}(X_{1A} - X_{2A}) = -w_{A0}\Delta X_A = V(r_A)$$

$$\frac{V}{w_{A0}} = \frac{V}{q_0 c_{A0}} = \frac{\Delta X_A}{-r_A} = \frac{\Delta X_A}{-\left(\sum_{i=1}^R \nu_{iA} r_i\right)}$$

$$\theta = \frac{V}{q_0} = c_{A0} \frac{\Delta X_A}{-r_A} = c_{A0} \frac{\Delta X_A}{-\left(\sum_{i=1}^R \nu_{iA} r_i\right)} \quad (2.8)$$

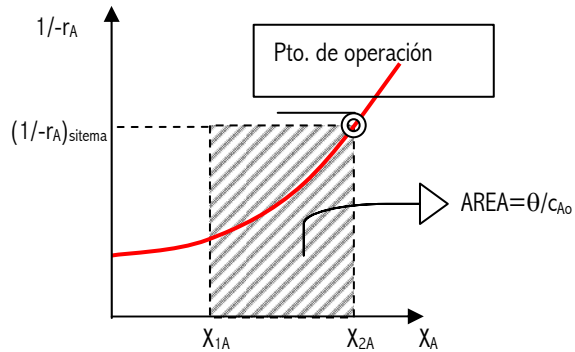


Figura 2.5: Interpretación gráfica de la ecuación de diseño (2.8)

Si el alimento no está parcialmente convertido ($X_{1A}=0$) se tiene que $q_0=q_1$ y $c_{A0}=c_{A1}$. El cociente $V/q_0 = \theta$ tiene unidades de tiempo y recibe el nombre de *tiempo espacial*. Dicho tiempo representa el tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación (V) medido en las condiciones del alimento. La inversa del tiempo espacial recibe el nombre de *velocidad espacial*. El *tiempo medio de residencia* es V/q_2 y representa el tiempo que está en el reactor cada elemento de volumen. Ambos tiempos sólo coinciden cuando la densidad del sistema es constante ya que en ese caso $q_0=q_2$.

La ecuación (2.8) en el caso concreto de un sistema de densidad constante queda reducida de la siguiente forma:

$$X_A = \frac{W_{A0} - W_A}{W_{A0}} = \frac{q_0 c_{A0} - q_0 c_A}{q_0 c_{A0}} =$$

$$= (\rho = cte \Rightarrow q_0 = q_1 = q_2 = q) = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}}$$

$$\theta = \frac{V}{q_0} = c_{A0} \frac{(X_{2A} - X_{1A})}{-r_A} =$$

$$= \frac{(c_{A0} - c_{2A}) - (c_{A0} - c_{1A})}{-r_A} = \frac{(c_{1A} - c_{2A})}{-r_A} \quad (2.9)$$

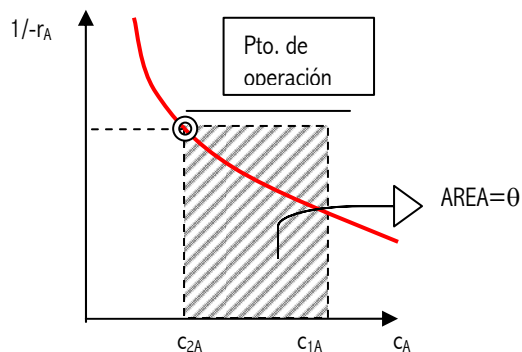
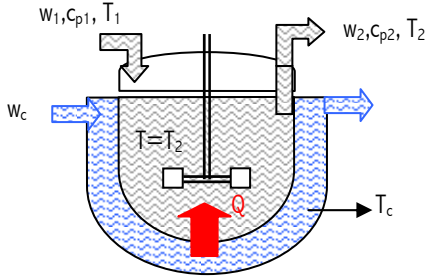


Figura 2.6: Interpretación gráfica de la ecuación de diseño (2.9)

2.3.2. Régimen isotermo.



Se define régimen isotermo en un reactor tanque agitado continuo de mezcla perfecta cuando existe intercambio de calor entre el sistema reaccionante y el entorno. El balance macroscópico de entalpía para un reactor continuo tanque agitado en régimen estacionario y sin cambios de fase se reduce a:

$$0 = \sum_m (T_m - T^*) w_m \hat{c}_{pm} - \sum_i \Delta \hat{H}^* \cdot R_i + \dot{Q}$$

si sólo existe una entrada y una salida, si $w_1 = w_2$ en unidades molares ya que $\bar{v} = 0$ o se trabaja en unidades másicas y c_p se suponen constante:

$$(T_2 - T_1) w \hat{c}_p = - \sum_i \Delta \hat{H}^* \cdot R_i + \dot{Q} \quad (2.10)$$

Esta ecuación relaciona la temperatura de salida del fluido, y por tanto la del reactor, con el caudal de calor a eliminar del reactor. Si sólo se tiene una reacción la ecuación anterior se reduce a

$$(T_2 - T_1) w \hat{c}_p = - \Delta \hat{H}^* \cdot R + \dot{Q}$$

la cual junto con el balance macroscópico de materia y la conversión de A

$$0 = w_{1A} - w_{2A} + R_A = w_{1A} - w_{2A} + v_A R = w_{oA} (X_{1A} - X_{2A}) + v_A R$$

$$R = -w_{oA} \frac{\Delta X_A}{v_A}$$

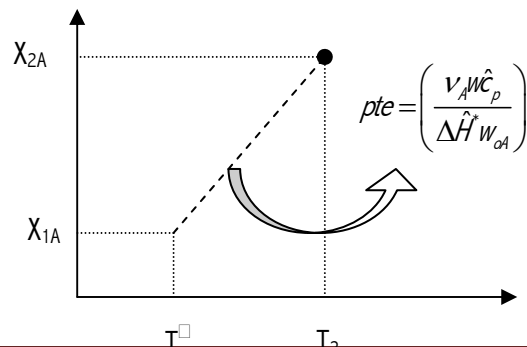
proporciona la siguiente ecuación:

$$T_2 = T_1 + \left(\frac{\Delta \hat{H}^* w_{oA}}{v_A w \hat{c}_p} \right) \Delta X_A + \frac{\dot{Q}}{w \hat{c}_p} \quad (2.11)$$

Como $\left(\frac{\Delta \hat{H}^* w_{oA}}{v_A w \hat{c}_p} \right)$ y $\frac{\dot{Q}}{w \hat{c}_p}$ son constantes (estado estacionario), la relación es lineal y formalmente análoga a la obtenida para un reactor discontinuo pero representa "físicamente" un solo punto. Puesto que las unidades de $\frac{\dot{Q}}{w \hat{c}_p}$ son de temperatura ((J/s)/(kg/s·J/(kgK))) en realidad la ecuación es

$$T_2 = T_1 + \left(\frac{\Delta \hat{H}^* w_{oA}}{v_A w \hat{c}_p} \right) \Delta X_A + \frac{\dot{Q}}{w \hat{c}_p} = T^\square + \left(\frac{\Delta \hat{H}^* w_{oA}}{v_A w \hat{c}_p} \right) \Delta X_A$$

$$T^\square = T_1 + \frac{\dot{Q}}{w \hat{c}_p}$$



$$(2.12)$$

Y su interpretación gráfica se presenta en la Figura 2.7.

2.3.3. Régimen adiabático.

Si no existe intercambio de calor entre el sistema y los alrededores se dice que el régimen térmico es adiabático. En este caso Q es 0 y las ecuaciones 2.10 y 2.11 son

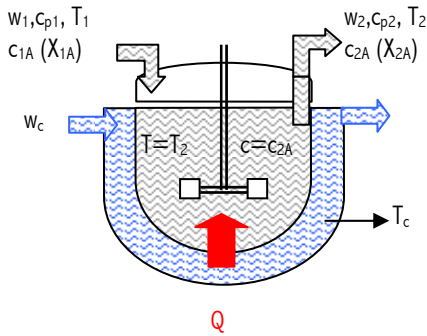
$$(T_2 - T_1)w\hat{c}_p = -\sum_i \Delta\hat{H}^* \cdot R_i \quad (2.13)$$

$$T_2 = T_1 + \left(\frac{\Delta\hat{H}^* w_{oA}}{v_A w\hat{c}_p} \right) \Delta X_A \quad (2.14)$$

Ecuación formalmente análoga a la obtenida para un reactor discontinuo pero representa "físicamente" un solo punto. Es necesario señalar que a pesar de ser régimen adiabático en estado estacionario la temperatura de un reactor tanque agitado continuo de mezcla perfecta es única: es un punto de operación.

2.3.4. Multiplicidad de estados estacionarios (Estabilidad estática).

En la resolución del modelo matemático de un RCTA de modelo de flujo de mezcla perfecta, en el que el caudal, composición de alimentación, y caudal de producto vienen determinados, es posible más de una solución. Ante esta situación es necesario estudiar la viabilidad de cada uno de los posibles estados estacionarios.



Para poder visualizar de forma sencilla supongamos un sistema de densidad constante donde se lleva a cabo una reacción, $A \rightarrow B$, de primer orden ($r_A = -kc_A$). Si $X_{1A} = 0$ y la densidad es constante, se tiene que $q_0 = q_1 = q_2$, $w_{oA} = w_{1A}$ y $c_{oA} = c_{1A}$, por lo que la ecuación de diseño (2.8) es en este caso la siguiente

$$\begin{aligned} \frac{V}{q_0} &= c_{A0} \frac{\Delta X_A}{-r_A} = c_{A0} \frac{\Delta X_A}{-v_A r} = c_{A0} \frac{\Delta X_A}{kc_A} = \\ &= c_{A0} \frac{\Delta X_A}{kc_{A0}(1-X_A)} = \frac{(X_{2A}-0)}{k(1-X_{2A})} = \theta \end{aligned}$$

$$X_{2A} = \frac{k\theta}{(1+k\theta)} = \frac{\theta A e^{-E/RT}}{(1+\theta A e^{-E/RT})} \quad (2.15)$$

ecuación sigmoidea entre X_A y T , por tanto es necesario plantear el balance de entalpía (2.11). Si el intercambiador usa un caudal w_c muy elevado o un vapor que condensa se tiene que la diferencia de temperatura ($T-T_c$) es constante y el balance de entalpía resulta

$$X_{2A} - X_{1A} = \left(\frac{v_A}{\Delta\hat{H}^* w_{oA}} \right) (w\hat{c}_p (T_2 - T_1) - \dot{Q}) = \left(\frac{v_A}{\Delta\hat{H}^* w_{oA}} \right) (w\hat{c}_p (T_2 - T_1) + UA(T_2 - T_c))$$

$$X_{2A} - X_{1A} = \left(\frac{v_A}{\Delta\hat{H}^* w_{oA}} \right) ((w\hat{c}_p + UA)T_2 - (w\hat{c}_p T_1 + UA T_c)) \quad (2.16)$$

La representación gráfica de ambas ecuaciones y de las soluciones al sistema se representa en la Figura 2.8. Según la pendiente y la ordenada en el origen del balance de entalpía las soluciones pueden ser una, dos o tres. Como puede observarse si la reacción es exotérmica la solución es múltiple mientras que si es endotérmica es única. En el primer caso claramente el nivel de conversión que proporciona cada una de las soluciones es distinto siendo $A < B < C$. Siempre interesa que la conversión sea la máxima posible, pero a la vez es necesario combinarlo con la máxima temperatura admisible y la estabilidad térmica del sistema.

Los reactores químicos son unidades que presentan frecuentemente grandes dificultades de control, en particular si las reacciones son rápidas y exotérmicas, pudiendo ser peligrosas y potencialmente explosivas. El que el fenómeno sea controlable depende de la velocidad de producción y de eliminación de calor. Si la velocidad de producción es superior a la de eliminación el reactor se irá calentando, pudiendo llegar a fundir y/o producirse una explosión. Consecuentemente se procederá a estudiar como es el calor producido sobre el eliminado en cada uno de los posibles puntos estacionarios para determinar su estabilidad (diagrama de Van Heerden) (ver Figura 2.9).

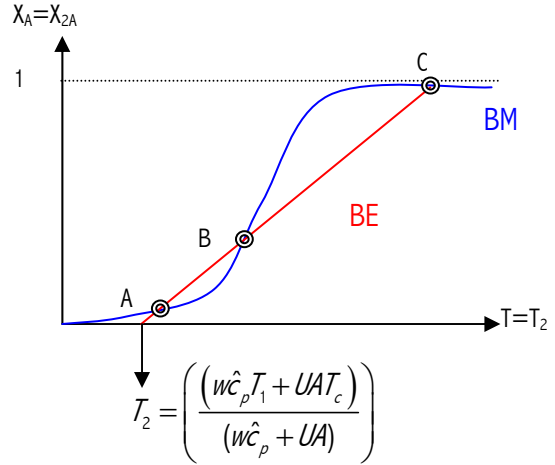


Figura 2.8: Interpretación gráfica de las ecuaciones (2.15) y (2.16)

El calor producido por la reacción es $\dot{Q}_p = -\sum_i \Delta \hat{H}^* R_i$. Si para una sola reacción se introduce la velocidad

extensiva de la reacción que proporciona el balance de materia $R = c_{oA} X_{2A} q_o$, se obtiene $\dot{Q}_p = -\Delta \hat{H}^* c_{oA} X_{2A} q_o$ (2.17). Mientras que el eliminado es

$$\dot{Q}_e = w\hat{c}_p(T_2 - T_1) - \dot{Q} = (w\hat{c}_p(T_2 - T_1) + UA(T_2 - T_c)) = ((w\hat{c}_p + UA)T_2 - (w\hat{c}_p T_1 + UA T_c)) \quad (2.18).$$

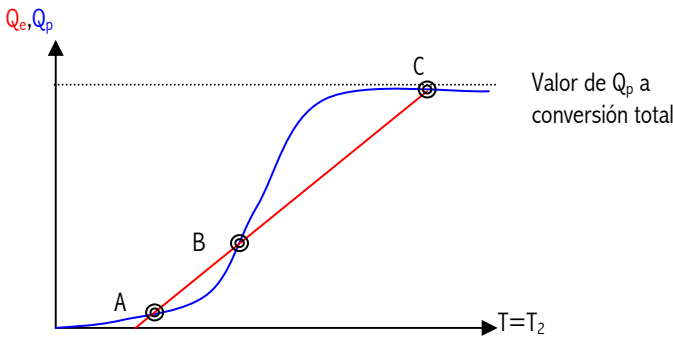


Figura 2.9: Diagrama de VAN HEREDEN

El punto A es un punto de funcionamiento estable pero de conversión baja. Entre A y B el calor producido es inferior al eliminado por lo que el reactor no puede funcionar continuamente de forma estable, de manera que evoluciona hacia el punto A.

En el punto B el calor eliminado es igual al producido, pero sin embargo es inestable ya que una pequeña perturbación hará que el sistema evolucione hacia A (enfriamiento) o hacia C (calentamiento o *runaway*). Si aumenta la

temperatura se tiene que $Q_p > Q_e$ y el sistema se calentará más desplazándose hacia C a través del correspondiente estado no estacionario, mientras que si disminuye evolucionará hacia A ya que se enfriará más al ser $Q_p < Q_e$. Es decir, entre B y C el calor producido es superior al eliminado por lo que el reactor no puede funcionar continuamente de forma estable, de manera que evoluciona hacia el punto C. Este punto B se denomina de encendido o ignición ya que es la temperatura mínima a la que debe calentarse el reactor durante la puesta en marcha para que pueda alcanzar por sus propios medios el punto estable C de mayor conversión. En A y C cualquier variación de la temperatura hace que el sistema revierta sobre sí mismo. El punto A se denomina de extinción.

La situación de inestabilidad potencial del punto B puede convertirse en estable si se adiciona al reactor un sistema corrector (CONTROL) que corrija las desviaciones que se produzcan, ya que a veces conviene trabajar en zonas cercanas a la inestabilidad.

Tabla 2.2: Criterio de estabilidad estática

ESTABILIDAD ESTÁTICA	
INESTABLE	$\frac{dQ_e}{dT} < \frac{dQ_p}{dT}$
ESTABLE	$\frac{dQ_e}{dT} > \frac{dQ_p}{dT}$

El criterio de inestabilidad e estabilidad estática, es decir, la inherente al sistema sin elementos correctores de control, puede expresarse matemáticamente por las desigualdades mostradas en la Tabla 2.2. La condición implica una respuesta instantánea del reactor a la temperatura, lo cual no siempre ocurre así. La estabilidad desde un punto de vista estricto y riguroso tiene que estudiarse desde el punto de vista dinámico (ESTABILIDAD DINÁMICA), resolviendo el modelo matemático en estado no estacionario y observando las trayectorias de evolución del reactor con el tiempo.

Variando la temperatura, la composición del alimento y/o el calor eliminado la posición de los estados estacionarios se modifica. A continuación se presenta la influencia de dichos parámetros.

- i. Influencia de la temperatura del alimento (T_1) (ver Figura 2.10)
- ii. Influencia de la presencia de inertes en el alimento (ver Figura 2.11)
- iii. Influencia del calor eliminado: varia la pendiente y la ordenada en el origen del BE

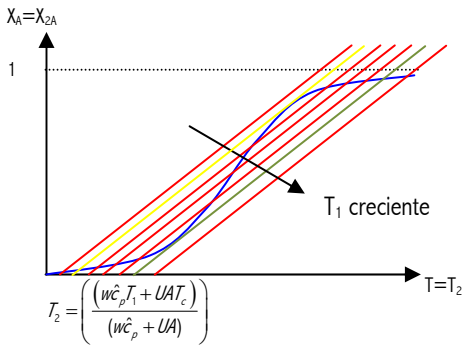


Figura 2.10: Influencia de la temperatura del alimento en los estados estacionarios

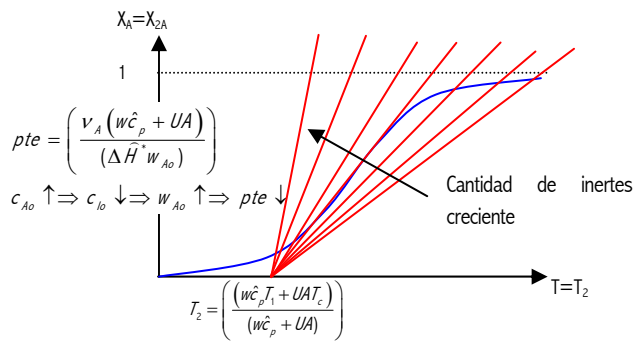


Figura 2.11: Influencia de la cantidad de inertes en el alimento en los estados estacionarios

En la figura 2.10 el BME amarillo corresponde a la temperatura del alimento por debajo de la cual sólo existe un estado estacionario de baja conversión, mientras que el BME verde corresponde a la temperatura del alimento por encima de la cual sólo existe un estado estacionario de elevada conversión. Entre ambas existen 2 o 3 estados estacionarios.

Se puede demostrar que para R reacciones independientes exotérmicas pueden existir como máximo $2R+1$ estados estacionarios de los cuales R son inestables (ver Figura 2.12).

Para reacciones exotérmicas reversibles se presenta una casuística idéntica (ver Figura 2.13). En este caso se observa que hay una temperatura óptima de operación en la que la conversión es máxima para un valor de θ dado. Por encima o por debajo de ésta T_m la conversión disminuye.

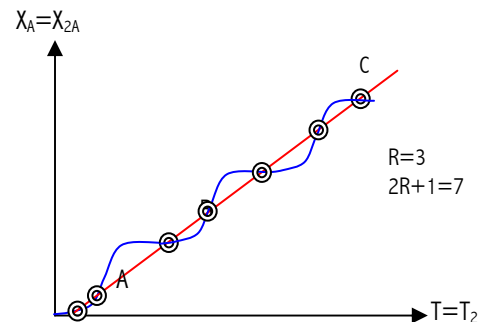


Figura 2.12: Numero de estados estacionarios para R reacciones independientes exotérmicas

En el caso de reversible endotérmica podría haber 3 estados estacionarios, pero no es normal empezar a una temperatura elevada.

De la ecuación (2.17) combinada con la ecuación de diseño se deduce que Q_p es función de la energía de activación de la reacción de manera que cuanto mayor es ésta menos abrupta es la función $Q_p(T)$. De igual forma se deduce

que también es función del tiempo espacial como se muestra en la Figura 2.14.

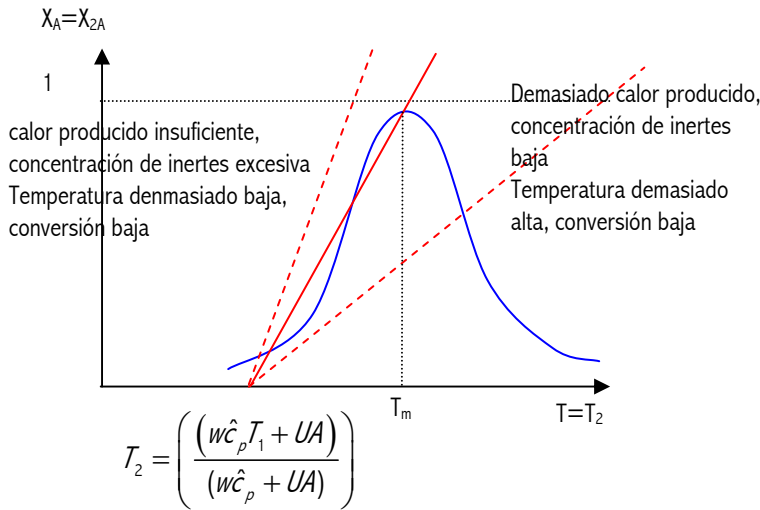


Figura 2.13: Estados estacionarios para una reacción reversible exotérmica

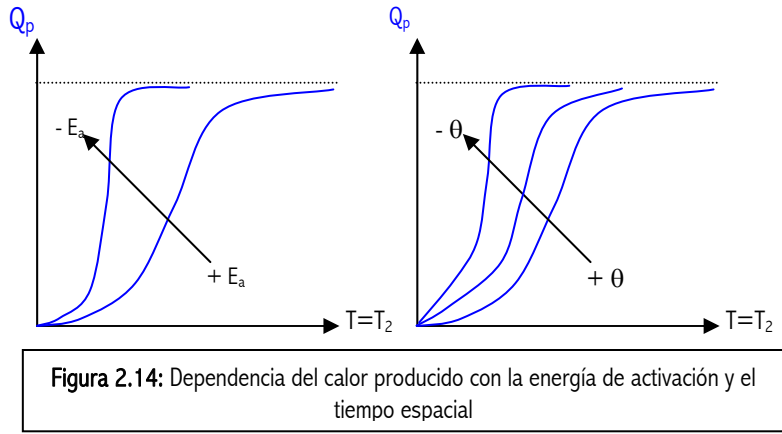
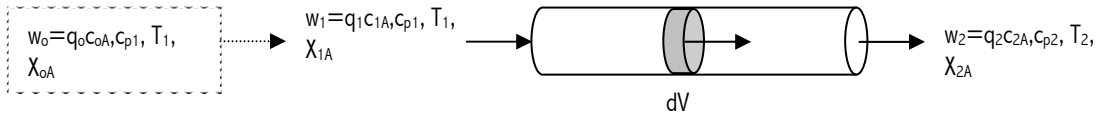


Figura 2.14: Dependencia del calor producido con la energía de activación y el tiempo espacial

2.4. Reactor de flujo en pistón. Ecuación de diseño. Régimen isotermo. Régimen adiabático.

Los reactores tubulares se usan para llevar a cabo reacciones en fase líquida y en fase gaseosa, tanto a escala de laboratorio como a escala industrial. Si dichos reactores están diseñados de manera que la razón L/D cumple con los criterios establecidos (>50, Rase H.F. 1977), se pueden comportar como reactores de flujo en pistón.



En un reactor de flujo en pistón la concentración varía a lo largo del mismo. No se puede suponer que la concentración es uniforme y por tanto tampoco r_j es uniforme. Por consiguiente:

$$R_A = \int_0^V r_A dV \neq r_A \int_0^V dV$$

El modelo de flujo supone sólo la existencia de gradientes de concentración en la dirección del flujo (axial), siendo radialmente uniforme. En consecuencia, para un volumen suficientemente pequeño la composición puede

suponerse prácticamente uniforme verificándose: $dR_A = r_A dV$.

En cuanto a la temperatura es necesario señalar que radialmente es uniforme y que longitudinalmente depende de cómo se lleve a cabo la operación.

2.4.1. Ecuación de diseño.

El balance de materia del reactante A en el diferencial de volumen en estado estacionario es:

$$\begin{cases} 0 = w_A - (w_A + dw_A) + dR_A \\ dw_A = dR_A \end{cases} \quad (2.19)$$

dada la definición de conversión $w_A = w_{A0}(1 - X_A)$, se tiene

$$dw_A = -w_{A0} dX_A = r_A dV \quad (2.20)$$

$$\frac{dV}{w_{A0}} = \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{dX_A}{-\left(\sum_{i=1}^R v_{iA} r_i\right)}$$

$$\int_0^V \frac{dV}{w_{A0}} = \int_{X_{1A}}^{X_{2A}} \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{V}{w_{A0}} = \frac{V}{q_0 c_{A0}}$$

$$\theta = c_{A0} \int_{X_{1A}}^{X_{2A}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (2.21)$$

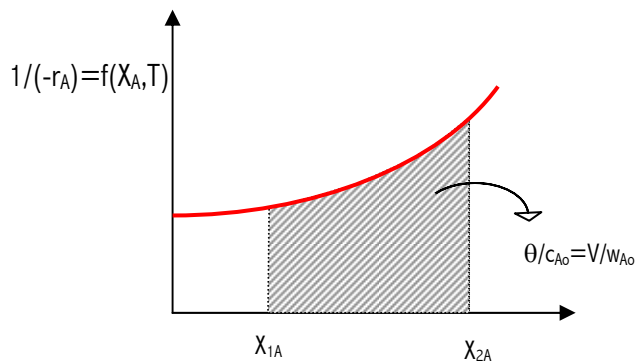


Figura 2.15: Interpretación gráfica de la ecuación de diseño (2.21)

La ecuación 2.21, ó ecuación de diseño del reactor continuo de flujo en pistón, es una ecuación general válida tanto si la densidad del sistema es constante como si no lo es, así como para cualquier régimen térmico. Cabe también resaltar la analogía de esta ecuación con la del reactor discontinuo de mezcla perfecta.

Para densidad constante, $\rho = cte$, la conversión del reactante limitante resulta ser $X_A = 1 - \frac{c_A}{c_{A0}}$. Por lo que cambiando de variable, $dX_A = -\frac{dc_A}{c_{A0}}$, la ecuación (2.21) se simplifica de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \theta &= c_{A0} \int_{X_{1A}}^{X_{2A}} \frac{dX_A}{-r_A} = c_{A0} \int_{c_{1A}}^{c_{2A}} \frac{-dc_A}{(-r_A)c_{A0}} = \\ &= \int_{c_{1A}}^{c_{2A}} \frac{-dc_A}{(-r_A)} = \int_{c_{2A}}^{c_{1A}} \frac{dc_A}{(-r_A)} \end{aligned} \quad (2.22)$$

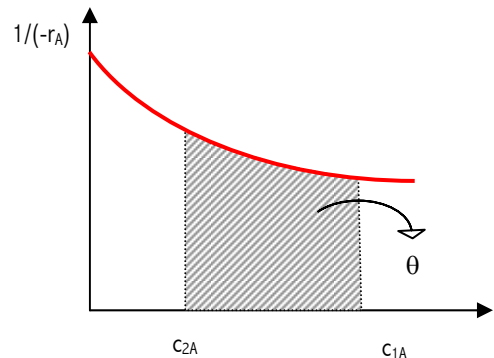


Figura 2.16: Interpretación gráfica de la ecuación de diseño (2.22)

Obsérvese que, para una cinética de velocidad creciente frente a la concentración, las áreas correspondientes a las ecuaciones 2.21 y 2.22 son inferiores a las de un RCTA para los mismos niveles de conversión.

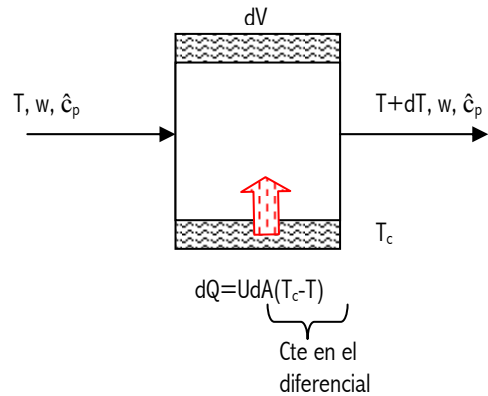
2.4.2. Régimen isotermo

El objetivo de este régimen térmico es conseguir la misma temperatura en todo el reactor, y para ello se realiza un intercambio de calor. El balance de entalpía en el diferencial de volumen con los condicionantes anteriores (ver apartado 2.3.2) resulta ser:

$$0 = (T - T^*)w\hat{c}_p - (T + dT - T^*)w\hat{c}_p - \sum_i \Delta\hat{H}_i^* \cdot dR_i + d\dot{Q}$$

$$0 = -w\hat{c}_p dT - \sum_i \Delta\hat{H}_i^* \cdot dR_i + d\dot{Q}$$

$$w\hat{c}_p dT = -\left(\sum_i \Delta\hat{H}_i^* \cdot r_i\right)dV + U(T_c - T)dA \quad (2.23)$$



Para una sola reacción y combinando con el balance de materia (ec.(2.20)) se obtiene

$$w\hat{c}_p dT = (\Delta\hat{H}^*) \frac{W_{A0}}{V_A} dX_A + U(T_c - T)dA \quad (2.24)$$

Lo cual para régimen isotermo (dT=0) y para U y T_c constantes

$$\dot{Q} = UA(T_c - T) = -(\Delta\hat{H}^*) \frac{W_{A0}}{V_A} \Delta X_A \quad (2.25)$$

Si T_c varía entre T_{c1} y T_{c2}, entonces

$$\dot{Q} = UA(T_c - T)_{ml} = -(\Delta\hat{H}^*) \frac{W_{A0}}{V_A} \Delta X_A \quad (2.26)$$

$$Q_c = \int_A U(T_c - T_r)dA$$

En el caso general es necesario realizar una solución numérica.

Si U y ΔT son ctes.

$$Q_c = U(T_c - T_r) \cdot A$$

Si U es cte.

$$Q_c = U \cdot A \cdot \Delta T_{ml}$$

$$\Delta T_{ml} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}} = \frac{(T_{c1} - T_{f1}) - (T_{c2} - T_{f2})}{\ln \frac{(T_{c1} - T_{f1})}{(T_{c2} - T_{f2})}}$$

si ΔT₁ y ΔT₂ son similares ΔT_{ml} ≈ ΔT_{ma}

si ΔT₂ < ΔT₁ < 2ΔT₂ el error es <5%.

Si U = a + bT y ΔT no son ctes.

$$Q_c = A \cdot (U \cdot \Delta T)_{ml} = A \frac{U_1 \Delta T_2 - U_2 \Delta T_1}{\ln \frac{U_1 \Delta T_2}{U_2 \Delta T_1}}$$

Un reactor de flujo en pistón isotermo es muy difícil de conseguir. Se puede conseguir si la entalpía de la reacción es muy pequeña o el grado de conversión muy bajo. Si no es así hay que poner un dispositivo de intercambio muy complejo. El coeficiente global de transmisión de calor, U, puede suponerse en muchos casos que varía poco a lo largo del reactor. Sin

embargo, T_c es difícil de mantener constante a lo largo de todo el reactor. Podría ser constante cuando se utiliza vapor condensable como calefactor, caso en el que habría que variar el caudal de dicho condensado.

Los dispositivos habituales empleados para llevar a cabo el intercambio de calor son los encamisados y el reactor multitubular. Dichos dispositivos industriales resultan ser no isotermos-no adiabáticos.

Una opción de diseño para solventar problemas de intercambio de calor, cuando me interesa el control de la temperatura para maximizar la respuesta atendiendo a factores cinéticos y termodinámicos, es la de reactores tubulares adiabáticos con refrigeración intermedia. Cuando se requiere controlar la temperatura sólo por razones cinéticas la opción de diseño válida es la de tanques en serie con refrigeración intermedia.

2.4.3. Régimen adiabático

En régimen adiabático no se realiza intercambio de calor alguno con el exterior, consecuentemente $\dot{Q} = 0$ y la ecuación 2.24 se convierte en

$$w\hat{c}_p dT = (\Delta\hat{H}^*) \frac{W_{A0}}{V_A} dX_A$$

cuya integración proporciona

$$\boxed{T_2 = T_1 + \frac{\Delta\hat{H}^* W_{A0}}{V_A w\hat{c}_p} \Delta X_A} \quad (2.27)$$

Esta expresión es idéntica a la obtenida para un reactor adiabático RCTA, pero su interpretación física es distinta. Aquí se obtiene la variación de temperatura (perfil) en función del incremento de conversión producido en el reactor, por tanto debe introducirse en la ecuación de diseño para poder resolverse. En el RCTA la T_2 es la temperatura uniforme del reactor en función del incremento de conversión entre la entrada y la salida y/o el sistema.

Para resolver el modelo matemático del reactor tubular adiabático es necesario introducir la ecuación (2.27) en la ecuación de diseño (ec. (2.21)).

2.5. Distribución óptima de temperatura.

La elección de las temperaturas de trabajo es vital para el buen funcionamiento del reactor. En ausencia de problemas de selectividad, el mejor diseño será el que implique el menor volumen o tiempo espacial dado un caudal. Para ello hay que tener en cuenta que para una conversión hay una temperatura a la que la velocidad de reacción es máxima. Por tanto, la distribución óptima de temperatura es aquella que conduce al $(V/W_{A0})_{\min}$ o $(\theta/c_{A0})_{\min}$. Para alcanzarlo, teniendo en cuenta la ecuación de diseño (ecs. (2.21) y (2.8)), es necesario tener la velocidad máxima posible en todo punto del reactor.

Por tanto, para hallar el volumen mínimo (o el tiempo espacial mínimo) en un reactor de mezcla perfecta se debe hallar el punto de operación que proporcione la máxima velocidad. Sin embargo, en un reactor discontinuo o en un reactor de flujo en pistón habrá que llevar la reacción por la senda que implique utilizar las mayores velocidades para cada nivel de conversión. Dicha trayectoria depende de las características de la reacción (cinética y equilibrio). Así, si la reacción es:

- I. Irreversible (endotérmica e exotérmica), el diagrama conversión-temperatura en este caso se muestra en la Figura 2.17.

Este diagrama representa la cinética de la reacción de forma paramétrica, $r_A = f(X_A, T)$. En él se observa claramente que a mayor temperatura para cada conversión la velocidad de reacción es mayor. Consecuentemente

trabajando de forma isoterma a la máxima temperatura permisible (fijada por la resistencia de los materiales y las reacciones secundarias) se tiene siempre la máxima velocidad posible.

- II. Reversible endotérmica: es idéntico al punto anterior
- III. Reversible exotérmica: en este caso hay dos factores en oposición, al aumentar la temperatura aumenta la velocidad pero disminuye la conversión. En consecuencia existe un máximo de velocidad de reacción respecto a la temperatura. La función que une dichos máximos se denomina "lugar geométrico de las velocidades máximas", y se determina de la siguiente manera:

de las velocidades máximas", y se determina de la siguiente manera: $\left(\frac{d(-r_A)}{dT}\right)_{X_A=cte} = 0 \Rightarrow X_A(T) = 0$ de

donde para cada temperatura se obtiene la conversión del máximo. Por ello cuando el sistema está lejos del equilibrio resulta ventajoso emplear la máxima temperatura posible para tener elevadas velocidades, pero cuando se acerca al equilibrio la temperatura debe reducirse para desplazar el equilibrio a mayores conversiones. En consecuencia, la progresión óptima corresponde a una variación de temperatura, empezando por una temperatura alta, la máxima permisible, hasta alcanzar el lugar geométrico de las velocidades máximas. Una vez alcanzado este lugar se disminuye la temperatura para evolucionar sobre el lugar geométrico (ver Figura 2.18).

En general, se puede concluir que la mejor solución para una reacción

Irreversible Exotérmica: es el trabajo isoterma a la temperatura máxima permisible

Irreversible Endotérmica: es el trabajo isoterma a la temperatura máxima permisible

Reversible Endotérmica: es el trabajo isoterma a la temperatura máxima permisible

Reversible Exotérmica: es trabajar en el camino óptimo.

Este camino óptimo no siempre se puede llevar a cabo. En la práctica se opta por caminos isotermos y/o adiabáticos más fáciles de poner en marcha. En caso de optar por un camino adiabático el problema se reduce a optimizar la temperatura de inicio (del alimento) de manera que para un RCTA se debe operar sobre el lugar geométrico de las velocidades máximas (Figura 2.19), mientras que para un RFP es la que permite operar a una velocidad media más elevada (Figura 2.20).

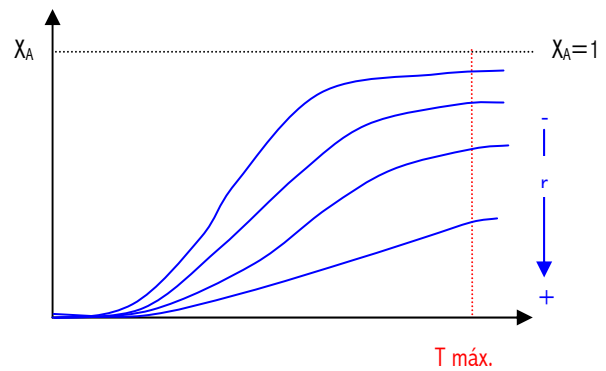


Figura 2.17: Diagrama conversión-temperatura para una reacción irreversible endotérmica e exotérmica

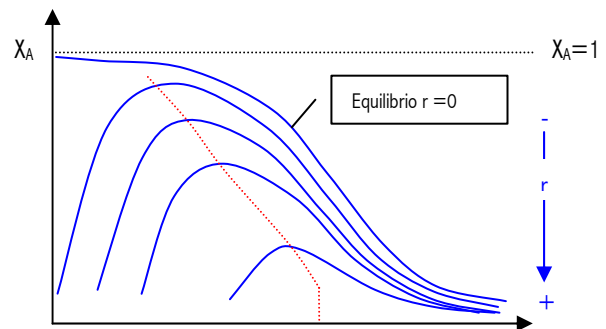


Figura 2.18: Diagrama conversión-temperatura para una reacción reversible exotérmica con la progresión óptima de temperatura

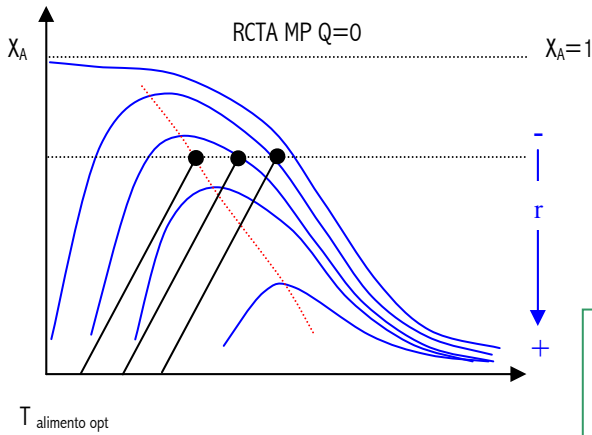


Figura 2.19: Estrategia de temperatura para un reactor tanque agitado continuo de mezcla perfecta adiabático

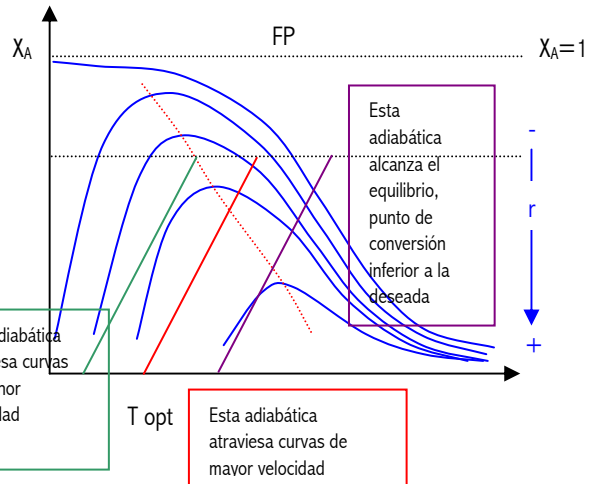


Figura 2.20: Estrategia de temperatura para un reactor tubular de flujo en pistón adiabático

En el caso de trabajo isoterma para el RCTA-MP debe optimizarse la temperatura del alimento y/o el flujo de calor a retirar para que el punto de operación se sitúe sobre el lugar geométrico de las velocidades máximas. En el caso de FP isoterma consiste en lo mismo que si es adiabático pero el BME es vertical.

Puesta en marcha de un reactor tanque agitado continuo.

Esta operación no se realiza con mucha frecuencia, pero es inevitable. La operación en estado estacionario es lo que interesa para la producción, pero es necesario estudiar cómo y en cuanto tiempo se llega a dicha situación. Para ello es necesario plantear los correspondientes balances macroscópicos de materia y energía, balances en los que lógicamente el termino de acumulación es no nulo. Por otro lado, la manera de iniciar una puesta en marcha no es única y consecuentemente debe quedar reflejado en los balances.

En cuanto al balance de materia tendrá caudales de entrada o de entrada y salida dependiendo de si el reactor está lleno o no. Si se empieza con el reactor vacío, mientras no se llene, existirá una corriente de entrada y ninguna de salida. Por otro lado, el volumen de reacción será variable y la concentración en el reactor variará tanto por la reacción como por el cambio de volumen. En el momento en el que se llene el reactor, éste rebosará y aparecerá una corriente de salida. A partir de este momento se inicia un nuevo estado no estacionario que evolucionará hacia el estacionario.

Así pues, el balance macroscópico de materia de A y el global serán:

$$\frac{dn_A}{dt} = \sum_{m=1}^T w_{mA} + r_A V$$

$$\frac{dn}{dt} = \sum_{m=1}^T w_m + \sum_{i=1}^R v_i r_i V$$

y el de energía

$$\frac{d}{dt}(H - H^*) = \sum_{m=1}^T w_m (\hat{H}_m - \hat{H}_m^*) - \sum_{i=1}^R r_i V \Delta \hat{H}_i + Q + W + \frac{d(PV)}{dt}$$

formando un conjunto de tres ecuaciones diferenciales a resolver con unas condiciones de contorno concretas (el reactor puede estar lleno con diferentes composiciones o vacío) que llevarán a trayectorias respecto al tiempo diferentes. Los posibles caminos hacia el estacionario, es decir los estados no estacionarios, se denominan *transitorios*.

Aunque la resolución numérica del sistema de ecuaciones permite encontrar la variación con el tiempo de concentración y temperatura, se suele trabajar con la dependencia temperatura-concentración que se denomina *plano de fases*. Este plano de fases permite visualizar si en algún momento en el proceso de acercamiento al estado estacionario se superan límites de concentración y/o temperatura, factor que podría inducir la descomposición de productos o generarse una situación de peligro.

Reactores tanque agitado de mezcla perfecta semicontinuos.

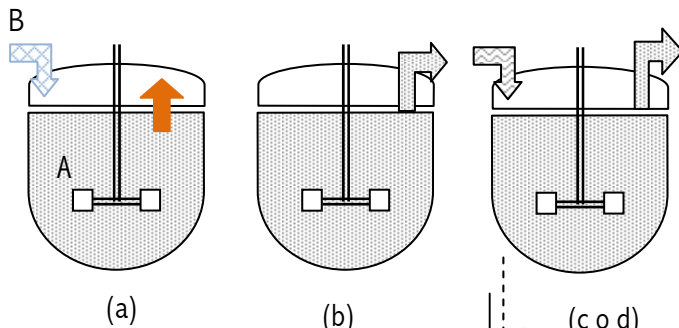
Un reactor semicontinuo es una variación de un reactor discontinuo. Un reactor se considera semicontinuo en una gran diversidad de circunstancias, puede tener algunos elementos en continuo y otros en discontinuo. En este tipo de reactores un reactante se añade de forma intermitente o de forma continua a otro es añadido por cargas en el reactor, o un producto puede ser eliminado de forma intermitente o continua del reactor a medida que la reacción tiene lugar. El sistema de reacción puede ser homogéneo o heterogéneo, es decir, de una sola fase o multifásico. Como reactor discontinuo, su operación es inherentemente no estacionaria y generalmente caracterizada por un ciclo de operación, aunque más complicado.

Por ejemplo, en un fermentador se carga un reactante que produce por reacción dióxido de carbono el cual se retira continuamente. Otro ejemplo se halla en las reacciones gas-líquido, como las reacciones de cloración, en las que se hace burbujear el gas de manera continua sobre un líquido cargado.

También es un reactor en el que una fase se alimenta continuamente, fluye de manera continua a través del reactor, mientras que la otra fase se halla cargada en el reactor. Esta operación es no estacionaria respecto a la fase cargada y puede ser estacionario, como por ejemplo en un reactor catalítico de lecho fijo, o no estacionario respecto a la fase que fluye, como en un lecho fijo con sólido reactante.

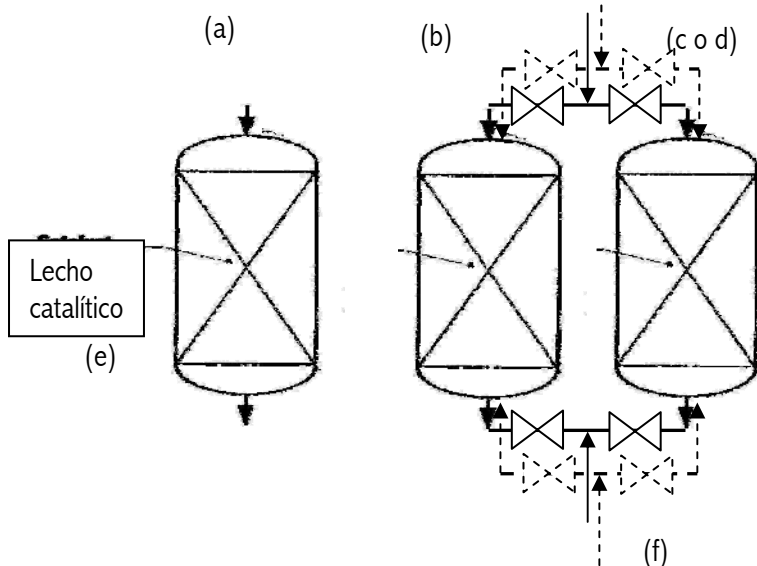
Este tipo de reactores presenta una gran cantidad de variaciones, por lo que es muy difícil generalizar el diseño o el análisis. Consecuentemente, a continuación se van a tratar ciertos modos de operación, que denominaremos reactores semidiscontinuos y reactores semicontinuos.

La figura (a) muestra un reactor semidiscontinuo en el que se lleva a cabo una reacción homogénea del tipo $A+B \rightarrow \text{Productos}$. Inicialmente el reactante A se ha cargado en el reactor y el reactante B se añade con un caudal determinado. Pueden darse situaciones en las que se retire un producto y en las que no.



La figura (b) muestra un reactor semidiscontinuo en el que se lleva a cabo una reacción heterogénea gas-líquido (G-L) en la que se forma un producto gaseoso que se retira a medida que la reacción evoluciona, un ejemplo es la eliminación del vapor de agua en la reacción de esterificación.

La figura (c) muestra una combinación de los dos casos anteriores.



La figura (d), (e) y (f) muestran reactores semicontinuos. La figura (d) corresponde a un reactor gas-líquido, como por ejemplo la fermentación anaeróbica en la que se alimenta O_2 o aire continuamente al substrato líquido (producción de penicilina). La figura (e) muestra un lecho fijo catalítico en el que el sólido catalítico opera en discontinuo mientras que la fase fluida lo hace en continuo. Un lecho fluidizado puede operar en una manera similar. Un reactor

de deposición química de vapor también opera de la misma manera, aunque el gas fluye continuamente sobre un sólido en forma de superficie. Este tipo de operación es adecuada cuando el catalizador no se desactiva o se desactiva muy lentamente. Si el catalizador se desactiva se usa la configuración mostrada en la figura (f), dos lechos fijos en paralelo que operan de forma alternada combinando reacción y regeneración.

El reactor semicontinuo es probablemente el tipo de reactor más frecuente en la industria química, especialmente en la de química fina, en los laboratorios de química orgánica y en los procesos biotecnológicos. Los motivos por lo que ello sucede son los siguientes:

1. Permiten controlar las concentraciones y con ello mejorar la selectividad del sistema de reacciones.
2. El control de la temperatura, sobre todo en reacciones exotérmicas.
4. Evitar la toxicidad de sustratos para producir organismos o enzimas aislados.
5. Eliminar el producto permite aumentar la conversión y la selectividad.
6. Evitar la acumulación de reactantes propensos a la descomposición térmica.
7. Simular la producción continua especialmente para pequeña escala.

Como desventajas: (1) al igual que en el reactor discontinuo, la producción se ve limitada por la naturaleza cíclica. (2) el coste de operación puede ser elevado. (3) el diseño y el análisis de operación es complicado por ser estado no estacionario (4) un dispositivo como (f) requiere un sistema de tuberías y de válvulas complejo.

En un sorprendente contraste, la descripción de la operación del reactor semicontinuo es la menos cubierta. La razón principal de esta discrepancia es la dificultad en obtener soluciones analíticas de las ecuaciones diferenciales que la describen. Además, generalmente todo varía: concentraciones, temperatura y volumen

Diseño

El diseño de este tipo de reactores es en estado no estacionario. Sin embargo, en algunos casos es posible simplificarlo realizando ciertas aproximaciones. Así por ejemplo, en el caso (f), si el flujo de gas continuo es suficientemente elevado puede considerarse que su composición no varía; también en el caso (e) cuando el catalizador se desactiva lentamente.

Caso 1

La reacción en fase líquida $A+B \rightarrow C$, se lleva a cabo en un reactor tanque agitado ideal (de mezcla perfecta) en el que se ha cargado el reactante A y el reactante B se añade lentamente. El BMM sobre A es

$$\frac{dn_A}{dt} = \sum_{m=1}^T w_{m,A} + R_A = 0 + \sum_i v_{A,i} R_i = -R = -rV$$

$$\frac{dc_A V}{dt} = -rV = V \frac{dc_A}{dt} + c_A \frac{dV}{dt}$$

El BMM global en unidades másicas es

$$\frac{dn}{dt} = \sum_{m=1}^T w_m + \sum_{j=1}^S R_j = w_1 + 0 = q_1 \rho_1 = \frac{dV \rho}{dt}$$

si la densidad del sistema es constante

$$q_1 = \frac{dV}{dt} \Rightarrow V = V^o + q_1 t$$

con lo que el BMM de A resulta

$$-rV = (V^o + q_1 t) \frac{dc_A}{dt} + c_A q_1$$

$$\boxed{\frac{dc_A}{dt} = \frac{-rV - c_A q_1}{(V^o + q_1 t)} = -r - \frac{c_A q_1}{(V^o + q_1 t)}}$$

Por otro lado el BMM de B es

$$\frac{dn_B}{dt} = \sum_{m=1}^T w_{m,B} + R_B = w_{1,B} + \sum_i v_{B,i} R_i = q_1 c_{1,B} - R = q_1 c_{1,B} - rV = \frac{dc_B V}{dt} = (V^o + q_1 t) \frac{dc_B}{dt} + c_B q_1$$

$$q_1 c_{1,B} - rV = (V^o + q_1 t) \frac{dc_B}{dt} + c_B q_1$$

$$q_1 c_{1,B} - c_B q_1 - rV = (V^o + q_1 t) \frac{dc_B}{dt} = q_1 (c_{1,B} - c_B) - rV$$

$$\boxed{\frac{dc_B}{dt} = \frac{q_1 (c_{1,B} - c_B) - rV}{(V^o + q_1 t)} = \frac{q_1 (c_{1,B} - c_B)}{(V^o + q_1 t)} - r}$$

Expresado en función de conversión deben implementarse las siguientes ecuaciones:

$$\boxed{n_A = n_A^o (1 - X_A); n_B = n_B^o + \frac{v_B}{v_A} X_A n_A^o} \quad \boxed{\frac{dn_A}{dt} = -r(V^o + q_1 t)} \quad \boxed{\frac{dn_B}{dt} = q_1 c_{1,B} - r(V^o + q_1 t)}$$

Evidentemente, como en los casos ya estudiados, el modelo matemático requiere también del balance macroscópico de entalpía

$$\boxed{\frac{d}{dt}(H - H^*) = \sum_{m=1}^T w_m (\hat{H}_m - \hat{H}_m^*) - \sum_{i=1}^R r_i V \Delta \hat{H}_i^* + Q + W + \frac{d(PV)}{dt}}$$

Cuyos términos se concretarán según el tipo de reactor semicontinuo y del régimen de operación, isoterma o adiabático. Es necesario señalar que el área de intercambio de calor también puede ser variable. En este tipo de reactores, al igual que en los discontinuos, el diseño del intercambio de calor puede ser complicado y determinante. Por otro lado, la densidad y el calor específico pueden ser constantes o variables. Si el orden de la reacción no es ni cero ni uno, y/o la reacción es no isoterma la resolución de este sistema de ecuaciones debe ser numérica.

Operación óptima y estrategia de control

1. Tiempo óptimo de operación
2. Variación óptima de temperatura para minimizar el volumen del reactor

3. SELECCIÓN DEL TIPO DE REACTOR IDEAL PARA UNA SOLA REACCIÓN.

3.1. Criterio de óptimo: tiempo espacial mínimo.

En el diseño de plantas químicas frecuentemente es necesario determinar que tipo de reactor, ó modelo de contacto, es el adecuado para un sistema reaccionante y unas condiciones de trabajo determinadas. Los factores a considerar son numerosos, tantos que no es posible dar una fórmula directa para responder la pregunta.

Entre los factores a considerar figuran:

- Tipo de reacción: Reacción única o reacciones múltiples
- Escala de producción. Coste de aparatos, de funcionamiento y vida útil de los aparatos.
- Características de operación. Seguridad. Estabilidad. Flexibilidad.
- Convertibilidad a otros procesos

El diseño más adecuado se logra en base a la experiencia, el criterio técnico y un profundo conocimiento de los sistemas de reactores. Sin embargo la respuesta final viene dada por la *economía global de proceso*. Este criterio determina por ejemplo, que para grandes producciones se utilicen sistemas continuos y para pequeñas producciones se emplee el discontinuo. Los sistemas continuos son más seguros pero los discontinuos más flexibles, de manera que los sistemas discontinuos quedan restringidos a pequeñas producciones y situaciones multiproducto.

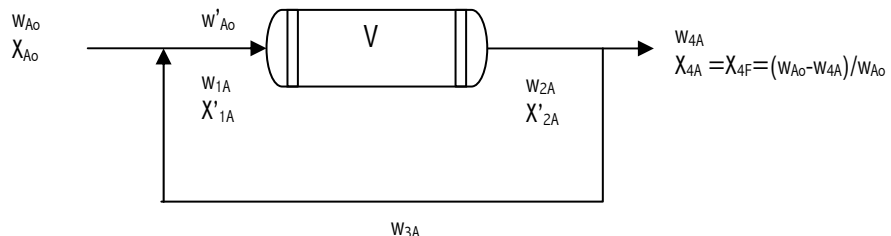
Para REACCIONES SIMPLES (una sola expresión cinética describe el curso de la reacción) el criterio es el de **máxima productividad** ya que no tiene sentido hablar de selectividad. Por tanto, para un volumen de reactor dado se busca la máxima conversión ó producción (caudal x conversión), mientras que para una conversión fijada se busca el mínimo volumen de reacción.

En este capítulo se mostrará que para cada reacción tenemos un modelo de flujo más eficiente, dependiendo del tipo de cinética y de la conversión exigida.

3.2. Reactor de flujo en pistón con recirculación. Ecuación de diseño. Razón de recirculación óptima.

En determinadas situaciones es interesante dividir la corriente de salida de un reactor de flujo (RFP) en pistón y retornar parte de ella a la entrada del mismo. Con esta disposición es posible que un RFP globalmente adquiera características de reactor de mezcla perfecta (RMP). Esta situación se presenta con frecuencia en el diseño de reactores catalíticos. Esta opción se utiliza con reacciones autocatalíticas, cuando es necesario mantener la isothermicidad o promover cierta selectividad. Es muy usado en operaciones bioquímicas.

Se define la relación o **razón de recirculación**, R , como la razón entre el caudal que retorna a la entrada y el que sale del sistema. Puesto que las condiciones físicas de las corrientes 3 y 4 son idénticas se tiene que la razón de recirculación es



$$R = \frac{\text{caudal que retorna a la entrada}}{\text{caudal que sale del sistema}} = \frac{w_{3A}}{w_{4A}} = \frac{q_3}{q_4} \quad (3.1)$$

La razón de recirculación puede variar de cero a infinito. Intuitivamente puede deducirse que a medida que R aumenta el comportamiento se desvía del flujo en pistón adquiriendo mayores características de mezcla perfecta. Por tanto, la recirculación proporciona un medio para obtener distintos grados de retromezcla en un reactor de flujo en pistón.

3.2.1. Ecuación de diseño

Para evitar incongruencias en la conversión dado que se recircula una corriente con producto, la ecuación de diseño para un reactor de flujo en pistón con recirculación se define en función de unas nuevas variables, w'_{Ao} y X'_{1A} , las cuales habrá que especificar en función de las periféricas

$$\frac{V}{w'_{Ao}} = \int_{X'_{1A}}^{X'_{2A}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

La ecuación anterior es la de diseño de un FP en el que la corriente de entrada está libre de producto. Dicha corriente es w'_{Ao} y es necesario relacionarla con las variables periféricas del sistema. Para ello se define w'_{Ao} como el caudal que entra en el reactor ideal de FP si no hay reacción, es decir, es w_{1A} . Por otro lado si se considera que no hay reacción $w_{Ao}=w_{4A}$ y $w_{1A}=w_{2A}=w_{4A}+w_{3A}=w_{4A}+w_{4A}R=(1+R)w_{4A}$, de manera que

$$w_{1A}=(1+R)w_{4A}=(1+R)w_{Ao}=w'_{Ao} \quad (3.2)$$

Las conversiones X' se definen sobre la anterior variable de forma que

$$X'_{2A} = \frac{w'_{Ao} - w_{2A}}{w'_{Ao}} = \frac{w'_{Ao} - (w_{4A} + w_{3A})}{w'_{Ao}} = \frac{w_{Ao}(R+1) - w_{4A}(R+1)}{w_{Ao}(R+1)} = \frac{w_{Ao} - w_{4A}}{w_{Ao}} = X_{4A} = X_{AF}$$

$$\begin{aligned} X'_{1A} &= \frac{w'_{Ao} - w_{1A}}{w'_{Ao}} = \frac{w'_{Ao} - (w_{Ao} + w_{3A})}{w'_{Ao}} \\ &= \frac{w_{Ao}(R+1) - (w_{Ao} + w_{4A}R)}{w_{Ao}(R+1)} = \frac{R(w_{Ao} - w_{4A})}{(R+1)w_{Ao}} = \frac{R}{(R+1)}X_{4A} = \frac{R}{(R+1)}X_{AF} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Por tanto, la ecuación de diseño de un RFP con recirculación en función de las variables periféricas es la siguiente

$$\frac{V}{w_{Ao}} = (R+1) \int_{\frac{R}{R+1}X_{AF}}^{X_{AF}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (3.4)$$

La Figura 3.1 muestra la interpretación gráfica de la ecuación anterior. La integral $\int_{\frac{R}{R+1}X_{AF}}^{X_{AF}} \frac{dX_A}{-r_A} = I$, es decir, el área bajo la curva entre

la conversión a la entrada del reactor $\frac{R}{(R+1)}X_{AF}$ y la de salida del reactor X_{AF} , es el área de color verde, cuyo valor es

$$\left(\frac{1}{-r_A}\right)_{media} (X_{AF} - \frac{R}{R+1}X_{AF}).$$

Por

tanto,

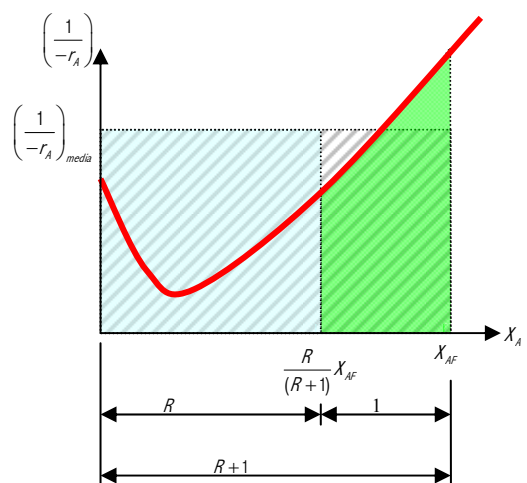


Figura 3.1: Interpretación gráfica de la ecuación (3.4)

$\frac{V}{W_{A0}} = (R+1) \int_0^{X_{AF}} \frac{1}{-r_A} dx_A$ es el área del rectángulo rayado. El área de la parte azul del rectángulo rayado es R veces el área de la integral I, y el área de la parte gris del rectángulo rayado es equivalente a la integral I. A continuación la Figura 3.2 muestra gráficamente la influencia de la razón de recirculación

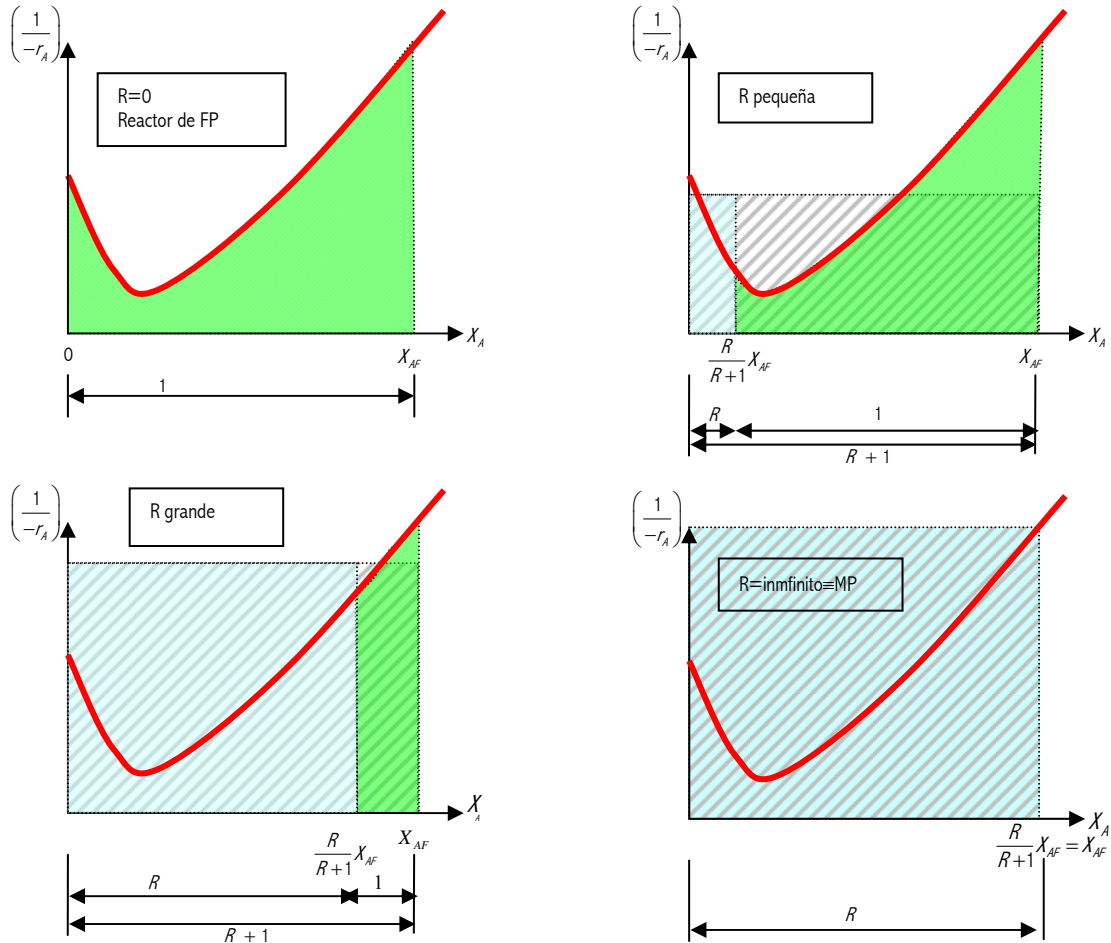


Figura 3.2: Influencia de la razón de recirculación

Si la densidad del medio permanece constante la ecuación de diseño se transforma en

$$\frac{V}{q'_{o}} = - \int_{c_{1A}}^{c_{2A}} \frac{dc_A}{-r_A}$$

$$q'_{o} = \frac{W'_{A0}}{c_{A0}} = \frac{(1+R)W_{A0}}{c_{A0}} \quad (3.5)$$

$$R = \frac{c_{A0} - c_{1A}}{c_{1A} - c_{2A}}$$

$$\frac{Vc_{A0}}{W_{A0}} = (R+1) \int_{c_{AF}}^{\frac{c_{A0} + Rc_{2A}}{R+1}} \frac{dc_A}{-r_A} \quad (3.6)$$

3.2.2. Razón óptima de recirculación para un volumen mínimo

Al observar la variación gráfica que produce la razón de recirculación se deduce que existe una razón óptima para la cual el volumen del reactor es mínimo. Dicha razón óptima depende de la forma de la curva cinética y del grado de conversión a alcanzar.

- Si la curva cinética $(1/-r_A)$ vs. X_A es creciente (reacción irreversible orden $n > 0$) la razón de recirculación óptima es $R=0$. Por tanto el reactor a emplear es uno de flujo en pistón sin recirculación.
- En general, un RFP con recirculación es útil cuando la cinética presenta un máximo, es decir, cuando la curva $(1/-r_A)$ vs. X_A presenta un mínimo. Esto sucede para fermentaciones microbianas, reacciones adiabáticas exotérmicas y para reacciones autocatalíticas.

Como norma general, la razón de recirculación óptima puede determinarse derivando la ecuación de diseño respecto a R e igualando a cero. Sin embargo, a veces, resulta más fácil deducirla gráficamente. Se puede comprobar que el óptimo se tiene cuando

$$\left(\frac{\text{Inverso de la velocidad}}{\text{en la entrada del reactor}} \right) = \left(\frac{\text{Inverso de la velocidad}}{\text{media en el reactor}} \right) \quad (3.7)$$

$$\left(\frac{1}{-r_A} \right)_{\frac{R}{R+1} X_{AF}} = \frac{\int_{\frac{R}{R+1} X_{AF}}^{X_{AF}} \frac{dX_A}{\frac{R}{R+1} X_{AF} - r_A}}{X_{AF} - \frac{R}{R+1} X_{AF}}$$

Ello ocurre cuando las áreas señaladas en la gráfica son iguales. (Demostración matemática Levenspiel, O. Pag 167. Ed Reverté)

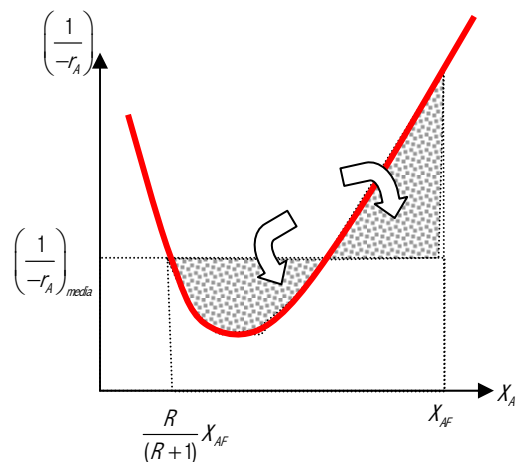


Figura 3.3: Determinación de la razón de recirculación óptima

3.3. Sistemas de un solo reactor.

La relación de tamaños entre los reactores de mezcla perfecta y los de flujo en pistón, para un fin determinado, depende de la extensión de la reacción, de la estequiometría y de la forma de la ecuación cinética.

Como muestra la Figura 3.4, para las reacciones en las que la velocidad aumenta con la concentración (irreversibles con $n > 0$) se obtiene que el RFP requiere siempre (también con recirculación) un volumen inferior al del RMP. Existen gráficas generalizadas (Levenspiel pag 140) que comparan dichos volúmenes para diferentes n y factores de expansión (ϵ_A).

La variación de la densidad durante la reacción afecta al diseño. Sin embargo, su importancia es pequeña comparada con la influencia del tipo de flujo. La expansión (disminución de densidad) hace que disminuya la eficacia de un reactor MP respecto al FP. La contracción actúa en sentido contrario.

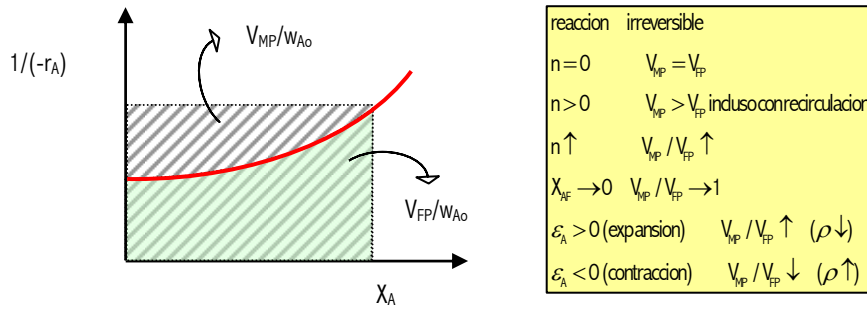


Figura 3.4: Tamaño del reactor según el modelo de flujo para cinéticas irreversibles

Para ecuaciones de velocidad con un máximo, el mejor modelo de contacto (o mejor reactor) depende del nivel de conversión deseado (ver Figura 3.5)

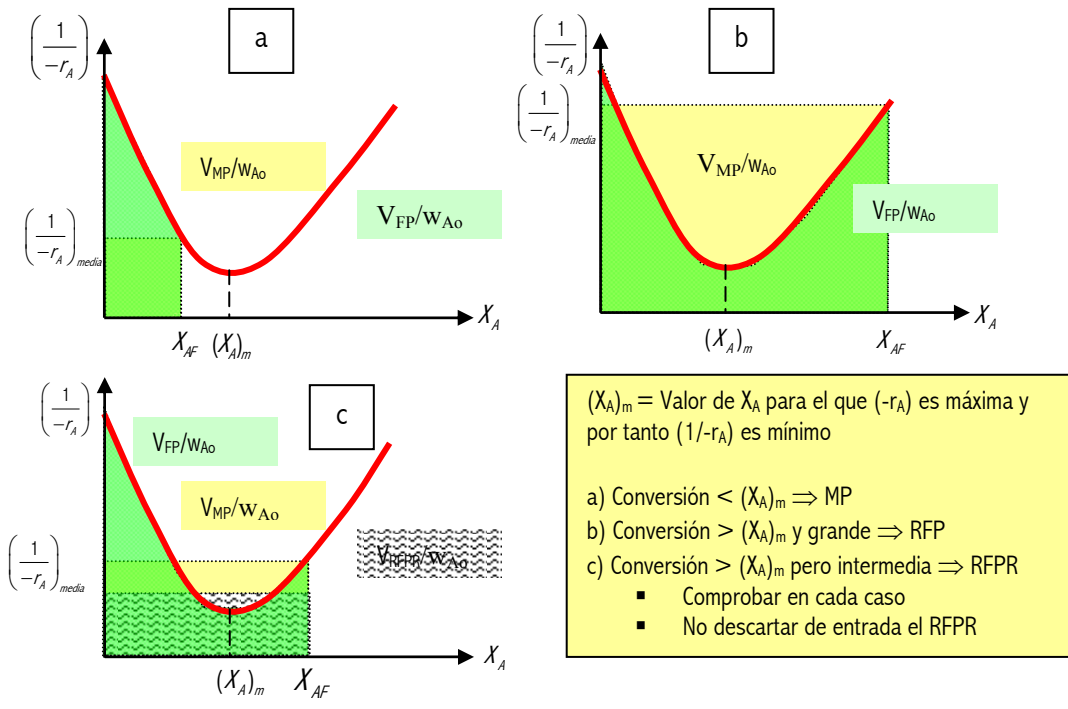


Figura 3.5: Tamaño del reactor según el modelo de flujo para cinéticas con un máximo

3.4. Sistemas de más de un reactor.

3.4.1. Reactores continuos tanque agitado conectados en serie.

El reactor de flujo en pistón es más eficaz en los sistemas en que la velocidad aumenta con la concentración. Sin embargo, en ocasiones el flujo en pistón es difícil de mantener por lo que es necesario optar por otras soluciones. Una de tales situaciones es el manejo de reacciones exotérmicas ya que resulta difícil mantener la isothermicidad junto al flujo en pistón. En este caso una buena solución es una serie de reactores mezcla perfecta del mismo volumen y con refrigeración intermedia.

Considérese un sistema constituido por N reactores MP conectados en serie. Aunque la concentración es uniforme en cada uno de ellos, hay una variación al pasar de un reactor a otro. Al aumentar en número de reactores el comportamiento de la concentración se aproxima cada vez más al flujo en pistón (ver Figura 3.6). Es decir el perfil de concentraciones a lo largo del sistema se aproxima más al perfil en el interior de un reactor de flujo en pistón.

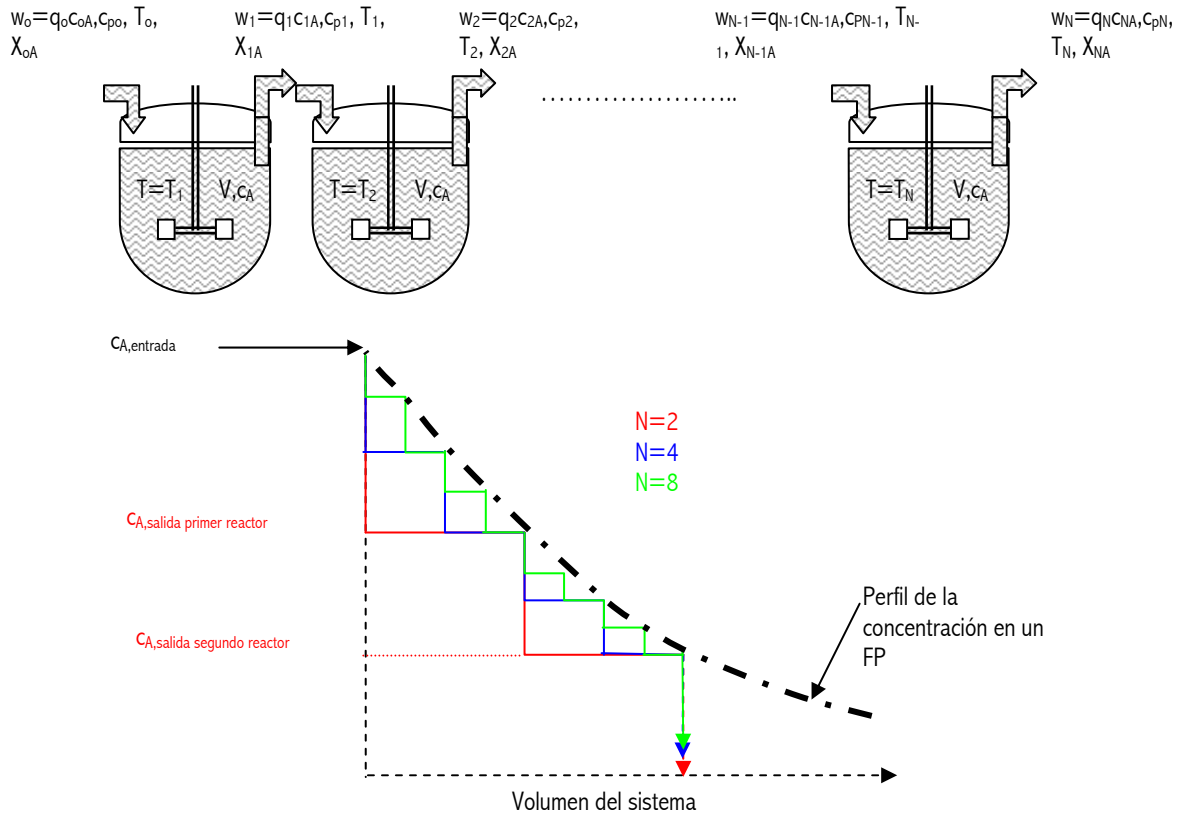


Figura 3.6: Perfil de concentraciones en una serie de tanques agitados

Supongamos que la *serie de N tanques agitados de mezcla perfecta* (puesto que son reactores ideales, Ver tema 5). *tienen todos el mismo volumen, V, todos trabajan a la misma temperatura, el sistema es de densidad constante y la reacción es de primer orden.*

Si la densidad es constante el caudal volumétrico también, por tanto, el tiempo espacial es el mismo para todos los reactores y además es igual al tiempo medio de residencia

Para cada tanque *i* de la serie la ecuación de diseño es

$$\begin{aligned} \rho = cte &\Rightarrow q_0 = q_1 = \dots = q_N \\ \theta_1 = \theta_2 = \dots = \theta_N \\ \rho = cte + MP &\Rightarrow \theta = \bar{\tau} \\ T_1 = T_2 = \dots = T_N \end{aligned}$$

$$\theta_i = \frac{V_i}{q} = c_{oA} \frac{\Delta X_A}{(-r_A)_i} = c_{oA} \frac{(X_A)_i - (X_A)_{i-1}}{(-r_A)_i} = (\rho = cte) = \frac{c_{i-1,A} - c_{i,A}}{(-r_A)_i} = \frac{c_{i-1,A} - c_{i,A}}{k c_{i,A}} \quad (3.8)$$

$$\frac{c_{i-1,A}}{c_{i,A}} = 1 + k \theta_i$$

Por otro lado la conversión global del sistema, con densidad constante, se puede escribir de la siguiente manera

$$X_N = \frac{c_{oA} - c_{NA}}{c_{oA}} = 1 - \frac{c_{NA}}{c_{oA}}, \text{ de donde combinando con la ecuación (3.8) se tiene}$$

$$\frac{c_{oA}}{c_{NA}} = \frac{1}{1 - X_N} = \frac{c_{oA}}{c_{1A}} \frac{c_{1A}}{c_{2A}} \frac{c_{2A}}{c_{3A}} \dots \frac{c_{N-1,A}}{c_{NA}} = (1 + k \theta_i)^N \quad (3.9)$$

Considerando el sistema como un todo su tiempo espacial es

$$\theta_T = \frac{V_T}{q} = \sum \theta_i = \frac{NV_i}{q} = N\theta_i = \frac{N}{k} \left[\left(\frac{c_{oA}}{c_{MA}} \right)^{\frac{1}{N}} - 1 \right]$$

expresión cuyo límite para $N \rightarrow \infty$ se transforma en la ecuación para flujo en pistón isoterma $\theta_T = \frac{1}{k} \ln \frac{c_{oA}}{c_{MA}} = \theta_{FP}$.

Existen figuras que comparan el volumen de una serie de tanques agitados de MP con un reactor de FP (Figura 6.5 pag 151 Levenspiel).

Para reacciones de **segundo orden** del tipo $A \rightarrow C+D$ o $A+B \rightarrow P+Q$ con alimento equimolecular, es decir la ecuación cinética es $(-r_A) = kc_A^2$, la ecuación de diseño para un tanque cualquiera de la serie es

$$\theta_i = \frac{c_{i-1,A} - c_{i,A}}{(-r_A)_i} = \frac{c_{i-1,A} - c_{i,A}}{kc_{i,A}^2}$$

$$c_{i,A} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\theta_i c_{i-1,A}}}{2k\theta_i} \quad (3.10).$$

Por tanto, en el primer tanque es $c_{1,A} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\theta_1 c_{o,A}}}{2k\theta_1}$,

en el segundo es $c_{2,A} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\theta_2 c_{1,A}}}{2k\theta_2} = \frac{-1 + \sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4k\theta_1 c_{o,A}}}}{2k\theta_2}$,

en el tercero es $c_{3,A} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\theta_3 c_{2,A}}}{2k\theta_3} = \frac{-1 + \sqrt{-1 + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4k\theta_1 c_{o,A}}}}}{2k\theta_3}$.

En general para el n -ésimo tanque será

$$c_{n,A} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\theta_n c_{n-1,A}}}{2k\theta_n} = \frac{-1 + \sqrt{-1 + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4k\theta_1 c_{o,A}}}}}}{2k\theta_n} \quad (3.11).$$

Las ecuaciones (3.10) y (3.11) permiten relacionar el volumen de cada tanque con las concentraciones de entrada y salida (o las conversiones alcanzadas en cada tanque) y por tanto caracterizar el sistema.

El límite de la ecuación (3.11) para $N \rightarrow \infty$ se transforma en la ecuación para flujo en pistón isoterma

$$c_{FP} = \frac{c_{oA}}{1 + k\theta_{FP} c_{oA}}.$$

La Figura 6.6 de Levenspiel (pag 152) compara los resultados anteriores.

En general, para cualquier cinética y cualquier volumen de reactor los sistemas suelen caracterizarse resolviendo la ecuación de diseño por *procedimientos gráficos*. Así por ejemplo, para:

i. Determinar θ_1 , θ_2 y θ_3 de una serie fijados X_{1A} , X_{2A} y X_{3A} (Figura 3.7)

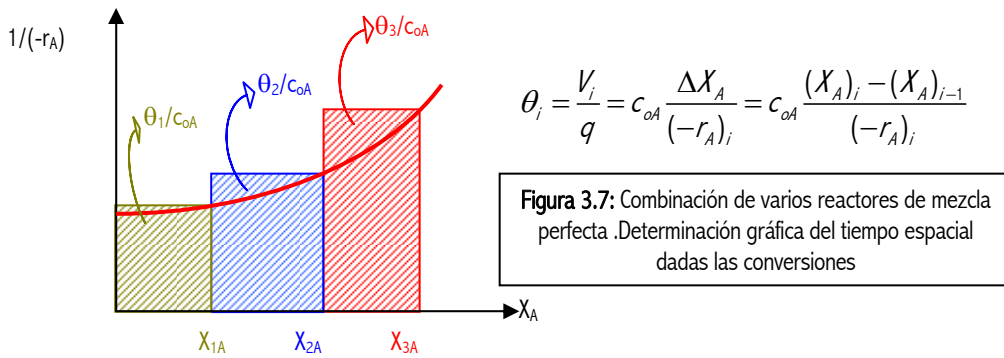


Figura 3.7: Combinación de varios reactores de mezcla perfecta. Determinación gráfica del tiempo espacial dadas las conversiones

ii. Calcular la conversión de un sistema dado conocido el volumen, y por tanto θ (Figura 3.8).

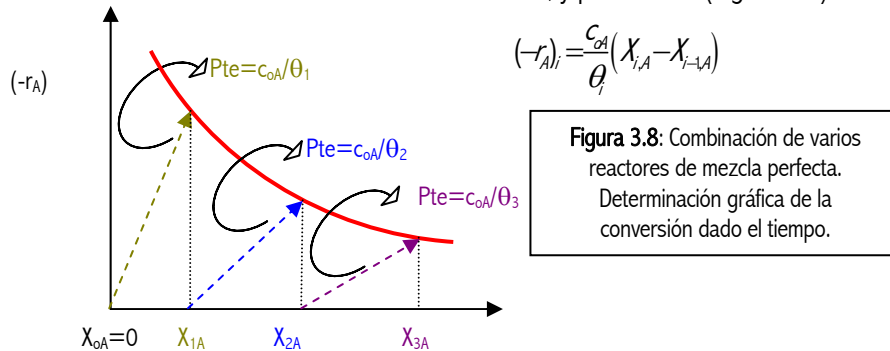


Figura 3.8: Combinación de varios reactores de mezcla perfecta. Determinación gráfica de la conversión dado el tiempo.

iii. Determinar el sistema más adecuado (Volumen total mínimo) para una conversión dada. Método de maximización de rectángulos.

La mejor distribución de tamaños en una serie de tanque perfectamente mezclados se obtiene por el método de maximización de rectángulos. Para dos reactores el área rayada (Volumen total) se hace mínimo cuando el área del rectángulo KLMN es máxima (Figura 3.9).

Por tanto si $A[KLMN] = X_{1A} \left[\left(\frac{1}{-r_A} \right)_{X_{2A}} - \left(\frac{1}{-r_A} \right)_{X_{1A}} \right]$ debe derivarse

respecto a la conversión en 1 e igualarse a cero.

$$\frac{dA}{dX_{1A}} [KLMN] = \left[\left(\frac{1}{-r_A} \right)_{X_{2A}} - \left(\frac{1}{-r_A} \right)_{X_{1A}} \right] - X_{1A} \left[\frac{d}{dX_{1A}} \left(\frac{1}{-r_A} \right)_{X_{1A}} \right] = 0$$

obteniendo

$$\frac{d}{dX_{1A}} \left(\frac{1}{-r_A} \right)_{X_{1A}} = \frac{1}{X_{1A}} \left[\left(\frac{1}{-r_A} \right)_{X_{2A}} - \left(\frac{1}{-r_A} \right)_{X_{1A}} \right] \quad (3.12)$$

ecuación que indica que cuando el área del rectángulo KLMN es máxima la pendiente de la curva de velocidad

inversa en X_{1A} ($\frac{d}{dX_{1A}} \left(\frac{1}{-r_A} \right)_{X_{1A}}$) es la pendiente de la

diagonal del rectángulo KLMN (

$$\frac{1}{X_{1A}} \left[\left(\frac{1}{-r_A} \right)_{X_{2A}} - \left(\frac{1}{-r_A} \right)_{X_{1A}} \right]) \text{ (ver Figura 3.9)}$$

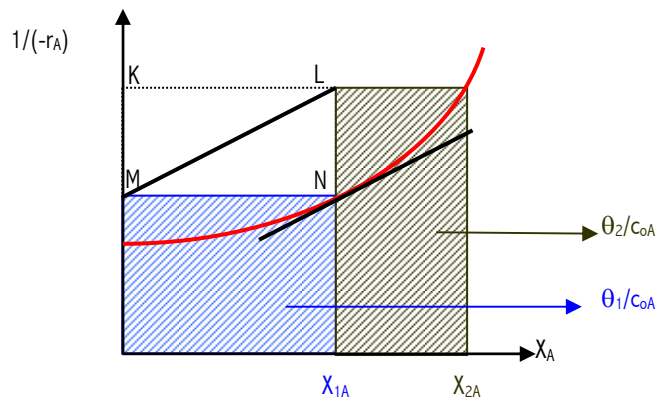


Figura 3.9: Combinación de dos reactores de mezcla perfecta. Determinación gráfica del

En general, la relación óptima de tamaños para dos reactores de mezcla perfecta en serie, depende de la cinética de la reacción y de la conversión exigida. Para el caso de reacciones irreversibles de orden:

- $n > 1$ debe situarse primero el reactor más pequeño
- $n = 1$ ambos reactores deben ser del mismo tamaño
- $n < 1$ debe situarse primero el reactor más grande

No obstante, es muy pequeña la ventaja de usar un sistema de volumen mínimo respecto a usar reactores iguales (<10%). Por ello, desde un punto de vista económico se utilizan series de reactores de igual volumen.

El método puede generalizarse a más de dos reactores como sigue (Figura 3.10):

1. Se supone X_{1A}
2. Se encuentra la pendiente en A
3. Se localiza C (pte BC=pte A)
4. Se encuentra la pendiente en D y así sucesivamente
5. Si no se llega exactamente a la X_{AF} deseada con el número de reactores supuestos hay que volver a empezar suponiendo una nueva X_{1A}

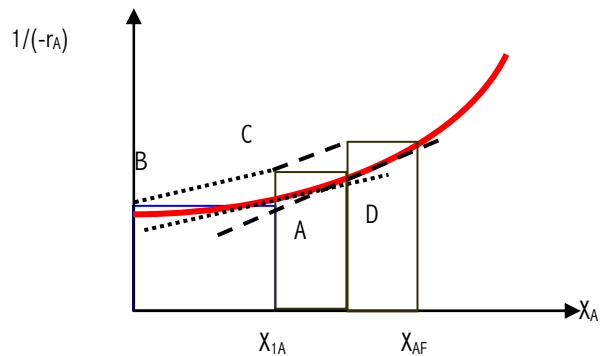
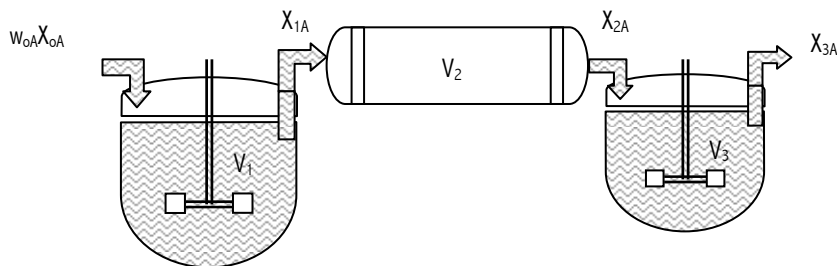


Figura 3.10: Combinación de más de dos reactores de mezcla perfecta. Determinación gráfica del volumen mínimo

3.4.2. Combinaciones de reactor mezcla perfecta y flujo en pistón.

En este caso se pueden extrapolar los métodos empleados en el apartado anterior: Sea la serie de reactores indicada en la figura



Las ecuaciones de diseño que describen estos reactores son

$$\frac{V_1}{W_{A0}} = \frac{X_{1A} - X_{0A}}{(-r_A)_1} \quad \frac{V_2}{W_{A0}} = \int_{X_{1A}}^{X_{2A}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad \frac{V_3}{W_{A0}} = \frac{X_{3A} - X_{2A}}{(-r_A)_3}$$

1. Para determinar las conversiones conocidos los volúmenes se utiliza el mismo método gráfico que en el apartado anterior teniendo en cuenta siempre que tipo de modelo de flujo sigue cada reactor.
2. Para determinar la producción del sistema, o lo que es lo mismo el caudal a tratar, conocida la conversión final y los volúmenes, debe

- I. Suponerse X_{1A} y X_{2A}
- II. Hallar las respectivas áreas
- III. Comprobar que las áreas guardan la proporción con los volúmenes
- IV. Y si es así, de las áreas (V_i/q) se determina el caudal, q .

En el caso de que las curvas cinéticas presenten un máximo o un mínimo la solución depende de la curva, de la conversión exigida y de las unidades disponibles. A continuación se presentan algunos ejemplos en los que se fija la conversión del sistema (Figura 3.11): en caso de que la curva cinética presente un máximo, los dos reactores de menor volumen total posible deben disponerse como se indica en la figura, y en caso de que la curva cinética presente un mínimo el orden debe ser siempre FP seguido de MP, con la conversión intermedia indicada en la figura.

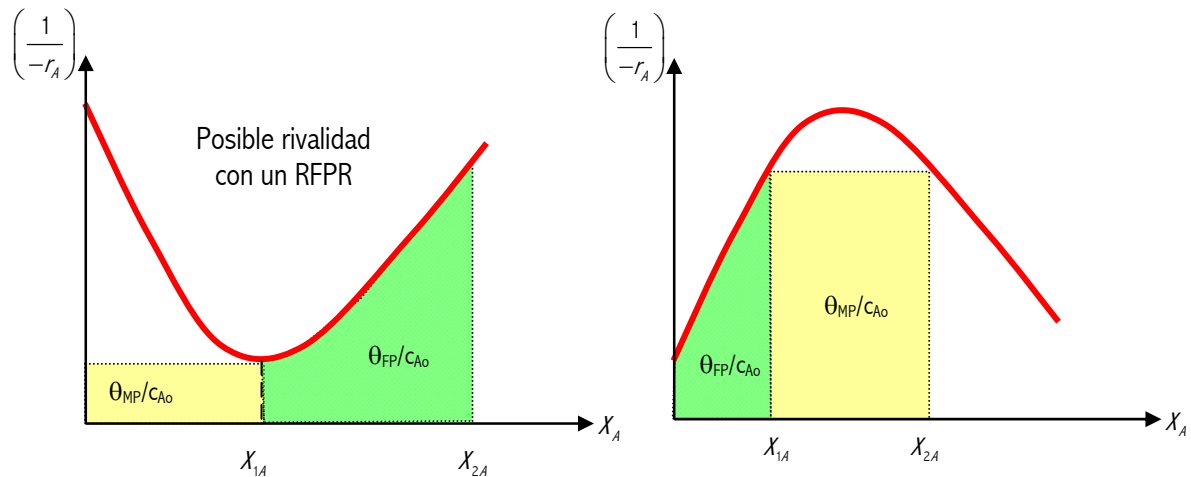


Figura 3.11: Ejemplos de combinación óptima de reactores para curvas cinéticas presenten un máximo o un mínimo

4. SELECCIÓN DEL TIPO DE REACTOR IDEAL PARA REACCIONES MÚLTIPLES SIMULTÁNEAS.

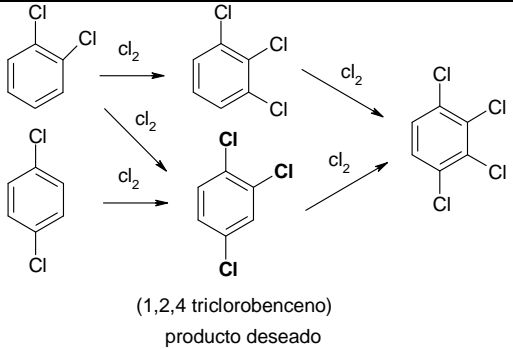
En el tema anterior se ha visto que el diseño del reactor para *reacciones simples* depende del modelo de flujo. En este tema se amplía el diseño de reactores a *reacciones múltiples*, es decir, sistemas de reacción que requieren más de una ecuación cinética para describir los cambios de composición. En este caso tanto el tamaño del reactor como la distribución de producto dependen del modelo de flujo.

Las dos condiciones para el buen diseño de un reactor con un sistema de reacciones múltiples son tener un **tamaño de reactor pequeño** y una **cantidad máxima de producto deseado**. Estas dos condiciones pueden estar en contraposición por tanto el análisis económico determinará una solución de compromiso. En general se da prioridad a la distribución de producto, buscando la máxima selectividad, frente al tamaño del reactor. Un reactor pequeño y barato no sirve para nada si produce rápidamente y de forma eficaz el producto “no deseado”. De este modo, el principal objetivo en el diseño de reactores para reacciones múltiples es **determinar el mejor modelo de flujo y la mejor progresión de temperaturas**, de manera que se favorezca la formación del producto deseada frente al resto.

4.1. Criterio de óptimo: selectividad máxima.

Las reacciones múltiples son muy variadas pero todas ellas pueden considerarse como combinación de dos tipos de esquemas fundamentales: las **reacciones en serie** y las **reacciones en paralelo**. La combinación de ambos esquemas se denomina **serie-paralelo**. El esquema de estas reacciones se presenta en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Tipos de esquemas de reacción

REACCIÓN	ESQUEMA	EJEMPLO
SERIE	$A \rightarrow P \rightarrow R$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{CO}$ $2\text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + 2\text{CO}$
PARALELO	$A + B \rightarrow P + Q$ $2A \rightarrow R$	$\text{IB} + \text{MeOH} \rightarrow \text{MTBE}$ $2\text{IB} \rightarrow \text{DIB}$
SERIE-PARALELO	$A + B \rightarrow P$ $A + P \rightarrow Q + R$	 <p>(1,2,4 tricolorobenceno) producto deseado</p>

Para el estudio de estos sistemas de reacción se aconseja:

1. Operar con concentraciones en vez de con conversiones
2. Eliminar la variable tiempo en los estudios de distribución de producto

Además es conveniente simplificar utilizando modelos cinéticos potenciales en los que se incluye la dependencia con la temperatura según el modelo de Arrhenius. Por ejemplo, para $A+B \rightarrow R$ la expresión cinética a emplear es $r = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) c_A^a c_B^b$. Por último se despreciarán los efectos de posibles cambios de volumen ($\varepsilon_A = 0$).

A la hora de realizar un análisis cuantitativo son especialmente útiles las siguientes **reglas generales**, las cuales permiten seleccionar una pauta de comportamiento para obtener la máxima selectividad en una producción:

REGLA 1: Sobre el valor de la temperatura. Las temperaturas elevadas favorecen a las reacciones con mayor energía de activación. Las bajas temperaturas favorecen a las reacciones con menor energía de activación. Para reacciones de igual energía de activación la temperatura no afecta a la selectividad. Todo ello puede deducirse si se considera la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura como se muestra a continuación.

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)}{A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)} = \frac{A_1}{A_2} \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{RT}\right) \approx \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{RT}\right)$$

Si $E_2 > E_1$, $T \uparrow \Rightarrow \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{RT}\right) \downarrow \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} \downarrow$

Si $E_2 < E_1$, $T \uparrow \Rightarrow \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{RT}\right) \uparrow \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} \uparrow$

Si $E_2 = E_1$, $\Rightarrow \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{RT}\right) = 1 \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = cte \neq f(T)$

REGLA 2: Sobre el valor de las concentraciones. Las concentraciones elevadas, c_A , favorecen las reacciones que tienen ordenes mayores de reacción respecto a A. Bajas concentraciones, c_A , favorecen las reacciones que tienen menores ordenes de reacción respecto a A. Si los ordenes de reacción son iguales el valor de la concentración no afecta a la distribución de productos.

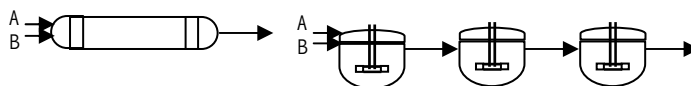
Cuando hay dos corrientes de reactantes el modo de introducirlas y mezclarlas da la posibilidad de mantener sus concentraciones altas o bajas.

i. Sistemas discontinuos

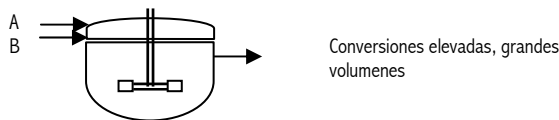
- * Para c_A y c_B altas: añadir ambos reactantes a la vez
- * Para c_A y c_B bajas: añadir simultáneamente pero de forma lenta
- * Para c_A alta y c_B baja: añadir A y luego sobre el añadir lentamente B

ii. Sistemas continuos

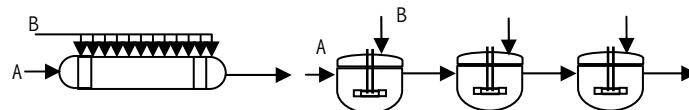
- * Para c_A y c_B altas:



- * Para c_A y c_B bajas:



- * Para c_A alta y c_B baja:



REGLA 3: Para favorecer R en un esquema de reacción en serie $A \rightarrow R \rightarrow S$. Hay que evitar mezclar corrientes de fluido que tengan diferentes concentraciones de A y de R. En consecuencia los reactores de flujo en pistón y los discontinuos son los adecuados. A continuación se muestran los perfiles que se pueden obtener en dos circunstancias sin y con mezcla (Figura 4.1).

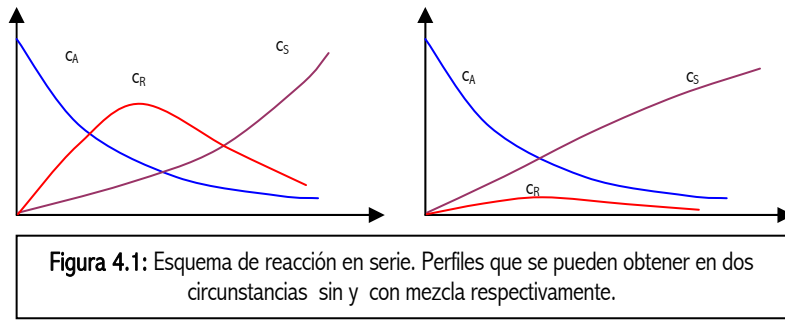
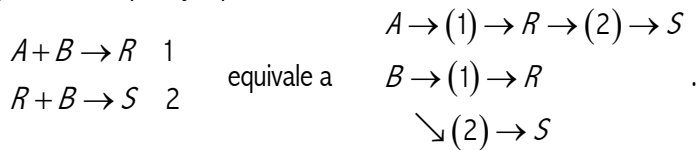


Figura 4.1: Esquema de reacción en serie. Perfiles que se pueden obtener en dos circunstancias sin y con mezcla respectivamente.

REGLA 4: Para combinación de reacciones (serie-paralelo). Se analizan en función de sus esquemas constituyentes en serie y en paralelo. Así por ejemplo, el sistema



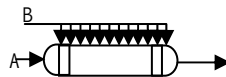
EJEMPLO 1: determinar el mejor modelo de contacto y progresión de temperatura para el sistema

$$\begin{array}{l}
 A + B \rightarrow (1) \rightarrow 2R \\
 \quad \searrow (2) \rightarrow S + T
 \end{array}$$

si el producto deseado es R y las ecuaciones cinéticas son las siguientes

$$\begin{aligned}
 r_1 &= A_1 \exp\left(-\frac{80000}{RT}\right) c_A^{0.3} c_B^{0.3} \\
 r_2 &= A_2 \exp\left(-\frac{40000}{RT}\right) c_A^{0.5} c_B^{1.8}
 \end{aligned}$$

Puesto que interesa R es necesario favorecer más la primera reacción cuya energía de activación es mayor, de acuerdo con la primera regla es necesario trabajar a temperaturas altas. Por otro lado el orden de reacción de A es mayor y el de B menor, según la regla 2 será necesario trabajar a concentraciones de A altas y bajas de B. Consecuentemente el modelo de flujo idóneo será



EJEMPLO 2: Encontrar el mejor modelo de contacto para maximizar la producción de R en el sistema $A \rightarrow R \rightarrow S$ con

$$r_1 = A_1 \exp\left(-\frac{60000}{RT}\right) c_A, \quad r_2 = A_2 \exp\left(-\frac{60000}{RT}\right) c_R^2$$

Del análisis de las reglas enunciadas se tiene:

- La temperatura no influye en la selectividad
- La concentración inicial de A debería ser baja
- Se debería utilizar un reactor de FP (regla 3)

Aunque la temperatura no influye debería trabajarse a la mayor posible

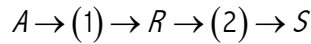
EJEMPLO 3: determinar el mejor modelo de contacto y progresión de temperatura para maximizar la producción de R en el sistema

$$\begin{array}{l}
 A + B \rightarrow R \quad 1 \\
 R + B \rightarrow S \quad 2
 \end{array}$$

las ecuaciones cinéticas son las siguientes

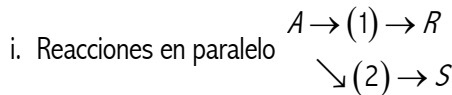
$$r_1 = A_1 \exp\left(-\frac{30000}{RT}\right) c_A^2 c_B,$$

$$r_2 = A_2 \exp\left(-\frac{40000}{RT}\right) c_R c_B$$



Desglosando el sistema en $B \rightarrow (1) \rightarrow R$, de las reglas 2 y 3 se deduce de la primera reacción que es necesario trabajar con concentraciones iniciales de A altas y reactor de FP, respectivamente. Por otro lado cualquier concentración de B es buena pero si se distribuye a lo largo del reactor ayuda a mantener la de A alta. Por último el análisis de las energías de activación muestra que la temperatura debe ser lo más baja posible.

REGLA 5: Caminos óptimos cuando la temperatura o la concentración ha de ser mínima. La solución matemática al problema es volumen o tiempo infinito, pero ello no tiene sentido físico. Por ello se fija un volumen máximo permisible o un tiempo mínimo variando la temperatura. El análisis es complicado pero existen algunas generalizaciones cualitativas útiles:



Cuando el producto deseado es R, fijado θ o t cuando los ordenes de reacción respecto A son iguales si

- $E_1 \geq E_2$ se puede operar a la máxima temperatura permisible sin problemas.
- $E_1 \leq E_2$ la mejor distribución se conseguiría a temperaturas bajas dando θ o t infinito. Pero están fijados sus valores por lo que lo adecuado es un aumento progresivo de temperatura (Figura 4.2)

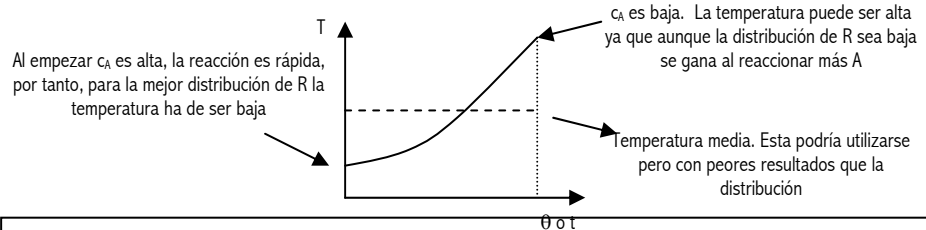


Figura 4.2: Camino óptimo de temperatura. Reacciones en paralelo cuando el producto deseado es R, fijado θ o t cuando los ordenes de reacción respecto A son iguales si $E_1 \leq E_2$

ii. Reacciones en serie $A \rightarrow (1) \rightarrow R \rightarrow (2) \rightarrow S$ Cuando el producto deseado es R, fijado θ o t cuando los ordenes de reacción respecto A son iguales si

- $E_1 \geq E_2$ se puede operar a la máxima temperatura permisible sin problemas.
- $E_1 \leq E_2$ la mejor distribución se conseguiría a la temperatura más baja posible dando θ o t infinito. Pero están fijados sus valores por lo que lo adecuado es una disminución progresiva de temperatura (Figura 4.3).

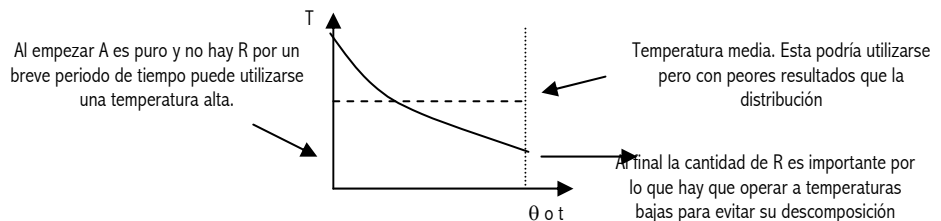


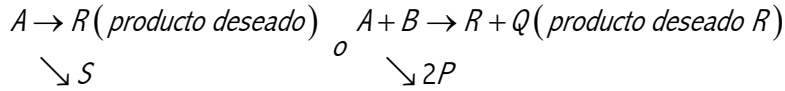
Figura 4.3: Camino óptimo de temperatura. Reacciones en serie cuando el producto deseado es R, fijado θ o t cuando los ordenes de reacción respecto A son iguales si $E_1 \leq E_2$

La utilización de las reglas anteriores (las cuales tienen confirmación cuantitativa) puede conducir de forma clara a

la elección del sistema adecuado. Sin embargo, para encontrar los valores numéricos de las variables en cuestión y para situaciones ambiguas es preciso recurrir al estudio cuantitativo, para el que es necesario conocer las ecuaciones cinéticas.

4.2. Reacciones en paralelo. Rendimiento fraccional instantáneo.

El estudio cuantitativo de las redes



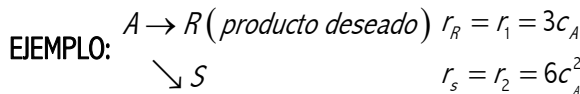
requiere la definición del rendimiento fraccional como

$$\Phi = \frac{\text{moles de producto formado}}{\text{moles de reactante consumidos}} = \Phi\left(\frac{R}{A}\right)$$

y rendimiento fraccional instantáneo, φ , al rendimiento fraccional en un momento dado

$$\varphi\left(\frac{R}{A}\right) = \left(\frac{\text{moles de R formado}}{\text{moles de A consumidos}}\right)_t = \{\rho = cte\} = -\frac{dc_R}{dc_A} = \varphi(T, c_A, \dots) \quad (4.1)$$

Este rendimiento fraccional instantáneo permite encontrar óptimos operacionales para reacciones de una etapa y se obtiene a partir de las ecuaciones de velocidad como muestra el siguiente ejemplo.



$$\varphi\left(\frac{R}{A}\right) = -\frac{dc_R}{dc_A} = \frac{dc_R}{-dc_A} = \frac{r_R dt}{-r_A dt} = \frac{r_R}{-r_A} = \frac{v_R r_1}{-v_{1A} r_1 - v_{2A} r_2} = \frac{r_1}{r_1 + r_2} = \frac{3c_A}{3c_A + 6c_A^2} = \frac{1}{1 + 2c_A}$$

Para poder contestar cuanto producto se ha formado en un reactor es necesario realizar la siguiente integral

$$dc_R = -\varphi\left(\frac{R}{A}\right) dc_A$$

para lo cual es necesario conocer no sólo la función rendimiento fraccional instantáneo sino también el modelo de flujo del reactor. Así pues, para

i. Un reactor de flujo en pistón: $\Delta c_R = (c_{2R} - c_{1R}) = \int_{c_{1R}}^{c_{2R}} dc_R = \int_{c_{1A}}^{c_{2A}} -\varphi\left(\frac{R}{A}\right) dc_A$ (4.2) (ver Figura 4.4a)

ii. Un reactor de mezcla perfecta, puesto que las condiciones del sistema son uniformes $\varphi(R/A)$ es un valor fijo

$$\Delta c_R = (c_{2R} - c_{1R}) = \int_{c_{1A}}^{c_{2A}} -\varphi\left(\frac{R}{A}\right) dc_A = -\varphi\left(\frac{R}{A}\right)(c_{2A} - c_{1A}) = \varphi\left(\frac{R}{A}\right)(c_{1A} - c_{2A}) \quad (4.3) \text{ (ver Figura 4.4b)}$$

iii. Una serie de N reactores de mezcla perfecta (ver Figura 4.4c): $\Delta c_R = \sum_N \varphi\left(\frac{R}{A}\right)_N (c_{N-1,A} - c_{N,A})$

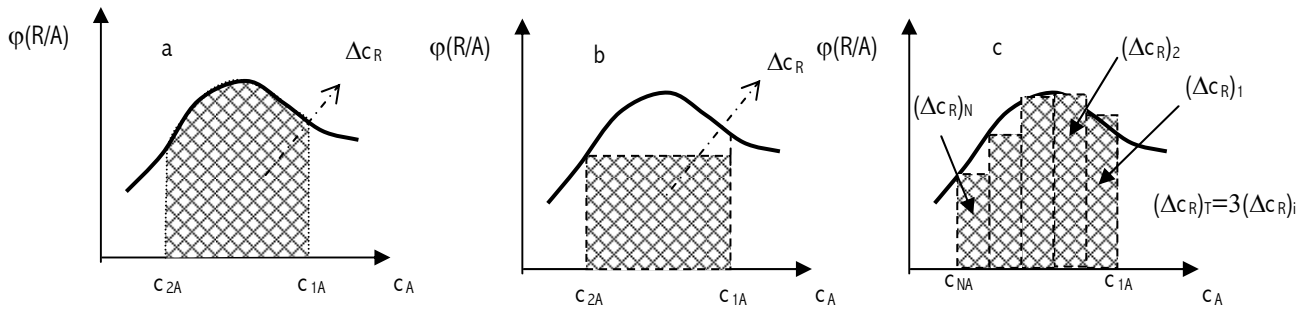


Figura 4.4: Rendimiento fraccional instantáneo para reacciones en paralelo: a) un reactor FP, b) un reactor MP, c) una serie de N reactores MP.

Seguindo el criterio de óptimo, es decir, para la máxima c_R , la elección del modelo de contacto depende de la forma de la curva de rendimiento fraccional instantáneo. Así, para

- i. Un solo reactor si la curva $\varphi(R/A)$ es monótona creciente el mejor reactor es el de flujo en pistón. Pero si $\varphi(R/A)$ es monótona decreciente el mejor reactor es uno de mezcla perfecta (Ver Figura 4.4a).
- ii. Una combinación de reactores si la curva $\varphi(R/A)$ presenta un máximo o un mínimo es mejor que un solo reactor. Si presenta un máximo la mejor combinación es un reactor de mezcla perfecta seguido de uno de flujo en pistón. Pero si $\varphi(R/A)$ presenta un mínimo la mejor combinación es un reactor de flujo en pistón seguido de uno de mezcla perfecta (Ver Figura 4.4b).

iii.

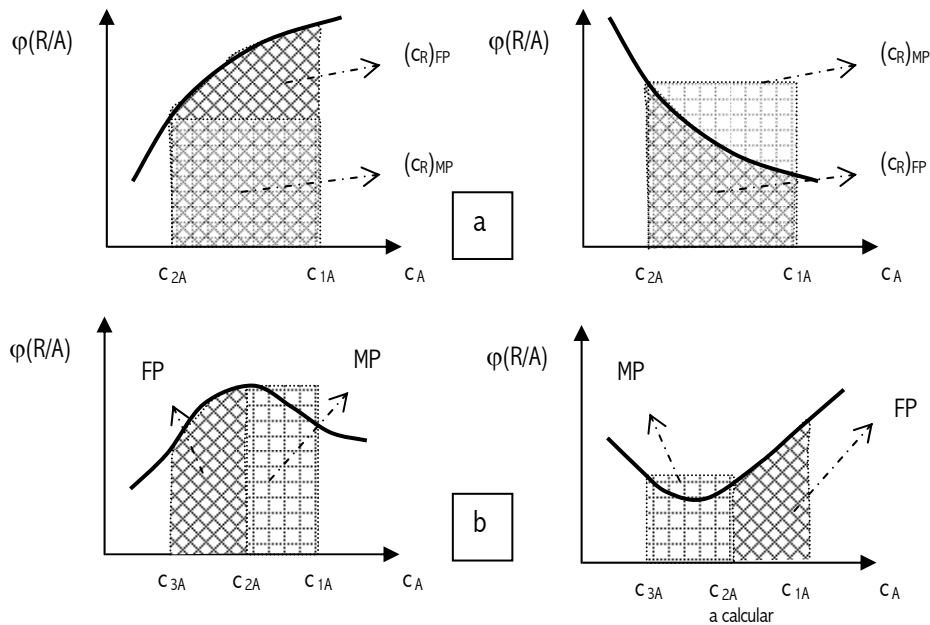
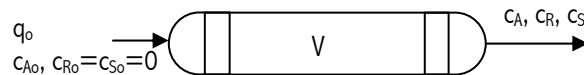


Figura 4.4: Elección del modelo de contacto de acuerdo al criterio de óptimo según la curva de rendimiento fraccional

4.3. Reacciones en serie.

Se considerará el siguiente esquema de dos reacciones irreversibles de primer orden $A \rightarrow (1) \rightarrow R \rightarrow (2) \rightarrow S$ en el que interesa el producto intermedio R, en condiciones isotermas (con ello se simplifica el tratamiento matemático y no hay que resolver BM y BE recurriendo a métodos numéricos). Las ecuaciones de velocidad para cada reacción se consideran $r_1 = k_1 c_A$, $r_2 = k_2 c_R$, por lo que las velocidades de generación por unidad de volumen son: $r_A = -k_1 c_A$, $r_R = k_1 c_A - k_2 c_R$, $r_S = k_2 c_R$.

4.3.1. Reactor de flujo en pistón o discontinuo.



En un reactor de flujo en pistón como el mostrado en la siguiente figura, las concentraciones c_A, c_R y c_S varían con el tiempo espacial, $\theta = V/q_o$. Sin embargo, el que interesa saber es cuándo tendremos la mejor selectividad respecto a R. Para poder responder es necesario plantear los balances de materia para A, R y S. Así pues, para un diferencial de volumen de reactor, dV , se tiene

Balance de materia respecto A:

$$0 = q_o c_A - q_o (c_A + dc_A) + r_A dV$$

$$0 = -q_o dc_A + r_A dV$$

$$dc_A = r_A d\left(\frac{V}{q_o}\right) = r_A d\theta = -k_1 c_A d\theta$$

$$\int_{c_{Ao}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = -k_1 \int_0^\theta d\theta$$

$$\frac{c_A}{c_{Ao}} = \exp(-k_1 \theta) \quad (4.4)$$

Balance de materia respecto R:

$$0 = q_o c_R - q_o (c_R + dc_R) + r_R dV$$

$$0 = -q_o dc_R + r_R dV$$

$$dc_R = r_R d\left(\frac{V}{q_o}\right) = r_R d\theta = (k_1 c_A - k_2 c_R) d\theta = (k_1 c_{Ao} \exp(-k_1 \theta) - k_2 c_R) d\theta$$

$$\frac{d(c_R/c_{Ao})}{d\theta} + k_2 \left(\frac{c_R}{c_{Ao}}\right) = k_1 \exp(-k_1 \theta)$$

ecuación diferencial cuya solución es

$$\frac{c_R}{c_{Ao}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 \theta) - \exp(-k_2 \theta)] \quad (4.5)$$

Finalmente atendiendo al invariante de la reacción $c_{Ao} = c_A + c_R + c_S$ se tiene que

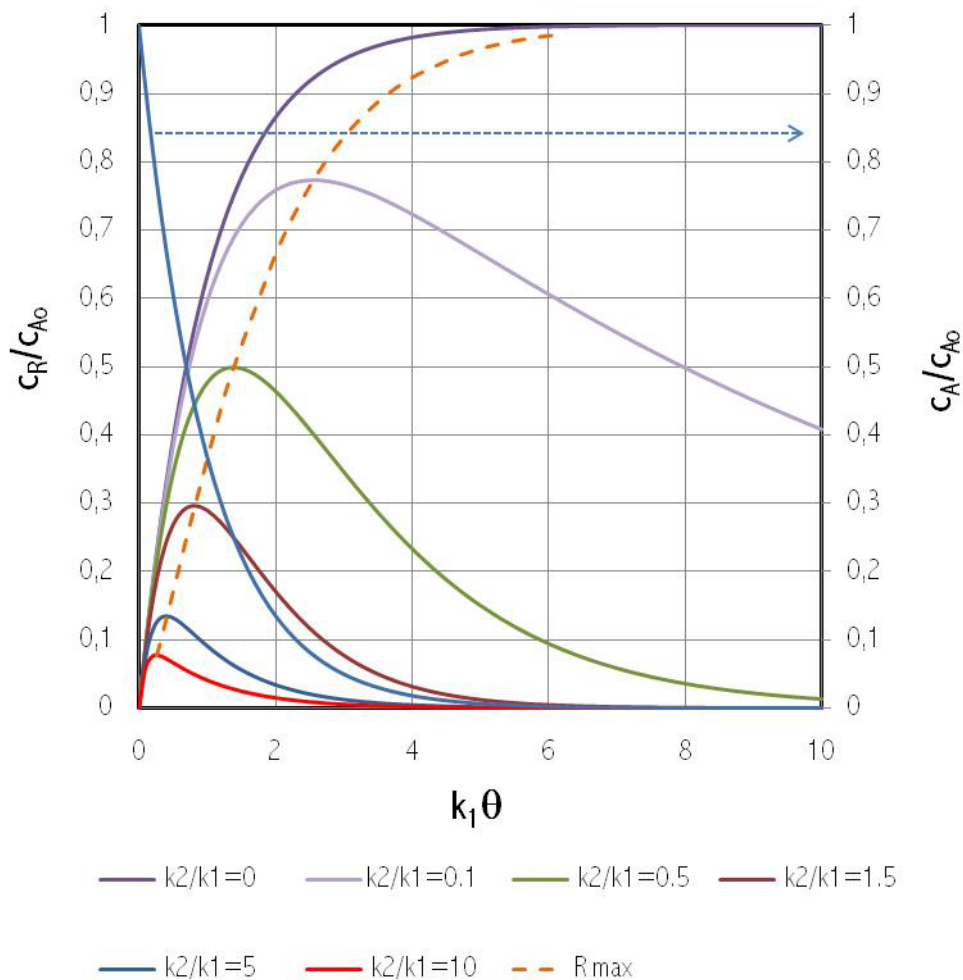
$$\frac{c_S}{c_{A0}} = 1 - \frac{c_A}{c_{A0}} - \frac{c_R}{c_{A0}} = 1 - \frac{k_2 \exp(-k_1\theta) - k_1 \exp(-k_2\theta)}{k_2 - k_1} \quad (4.6)$$

Las expresiones (4.4), (4.5) y (4.6) permiten hallar la variación de las concentraciones con el tiempo espacial, por tanto para encontrar el máximo valor de la concentración del producto deseado, c_R , debe derivarse la ecuación (4.5) respecto a θ e igualarla a cero. Así pues se tiene

$$\frac{c_{R,max}}{c_{A0}} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad (4.7) \quad \text{donde} \quad \theta_{opt} = \frac{1}{k_{mf}} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1} \quad (4.8)$$

Es conveniente señalar que en este punto también la velocidad de formación de S es máxima ($r_S = k_2 c_R$).

La Figura 4.5 muestra como depende $c_{R,max}$ del parámetro k_2/k_1 , siendo tanto mayor cuanto menor es k_2 respecto a k_1 , así como que cuanto menor es k_2/k_1 mayor es la conversión de A para $c_{R,max}$.



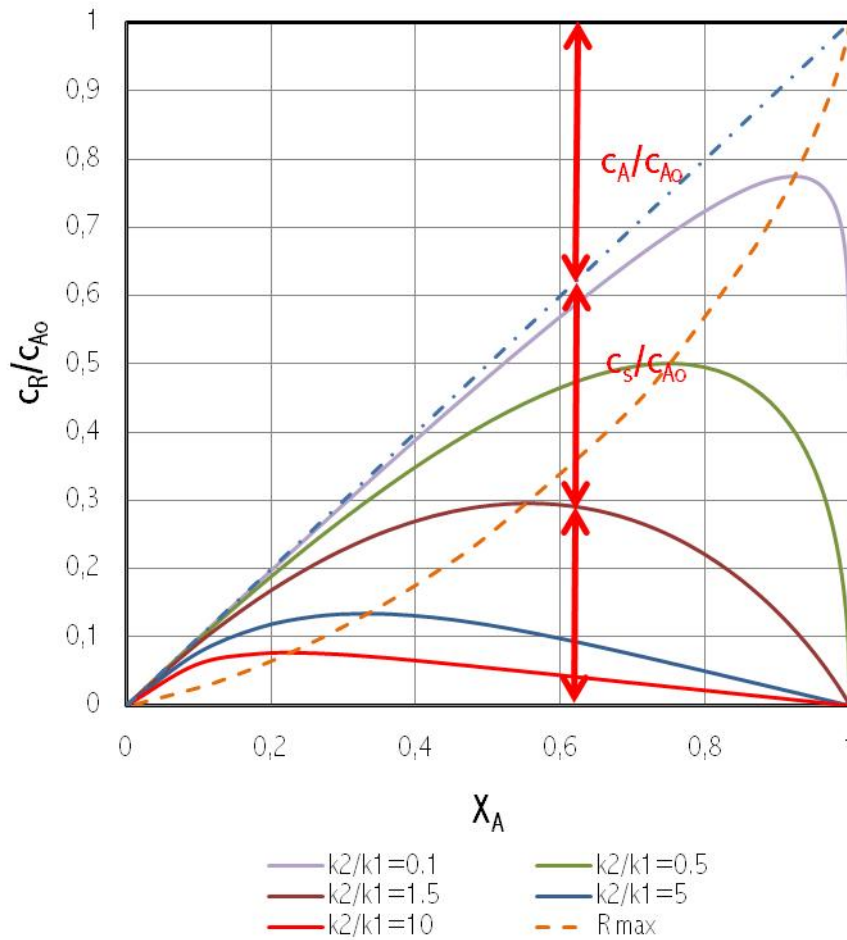
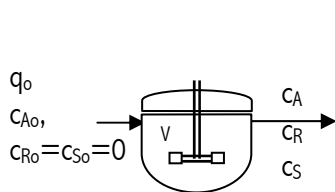


Figura 4.5: Curvas concentración-tiempo y concentraciones relativas de componentes para un sistema de reacción monomolecular en serie ($A \rightarrow (1) \rightarrow R \rightarrow (2) \rightarrow S$) dentro de un reactor de flujo en pistón

Todas estas conclusiones pueden extrapolarse a un reactor discontinuo cambiando el tiempo espacial por el tiempo.

4.3.2. Reactor de mezcla perfecta.

Bajo las mismas condiciones de alimentación



Balance de materia respecto A:

$$0 = q_0 c_{A_0} - q_0 c_A + r_A V$$

$$0 = c_{A_0} - c_A + r_A \theta = c_{A_0} - c_A - k_1 c_A \theta$$

$$\frac{c_A}{c_{A_0}} = \frac{1}{1 + k_1 \theta} \quad (4.9)$$

Balance de materia respecto R:

$$0 = q_0 c_{R_0} - q_0 c_R + r_R V$$

$$0 = -q_0 c_R + (k_1 c_A - k_2 c_R) V$$

$$0 = -(q_0 + k_2 V) c_R + k_1 c_A V$$

$$\frac{c_R}{c_{A_0}} = \frac{k_1 \theta}{(1 + k_1 \theta)(1 + k_2 \theta)} \quad (4.10)$$

Finalmente atendiendo al invariante de la reacción $c_{A_0} = c_A + c_R + c_S$ se tiene que

$$\frac{c_S}{c_{A_0}} = \frac{k_1 k_2 \theta^2}{(1 + k_1 \theta)(1 + k_2 \theta)} \quad (4.11)$$

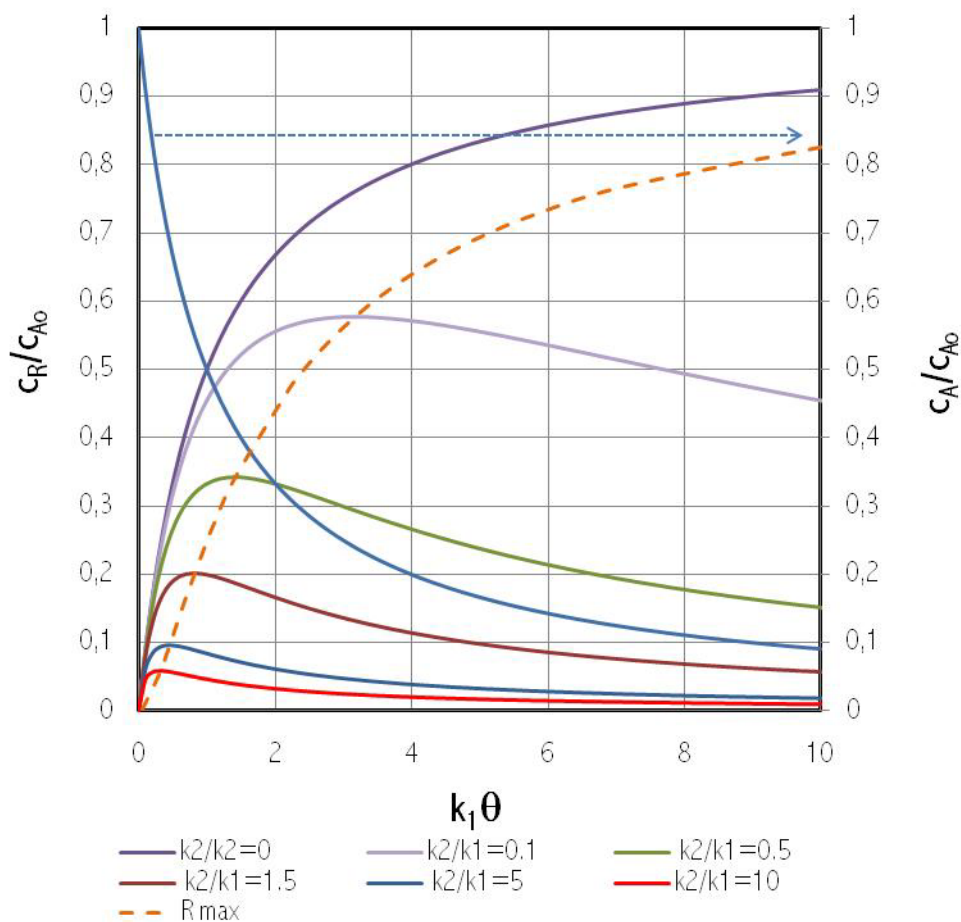
Por lo que la concentración máxima de R es

$$\frac{c_{R,max}}{c_{A_0}} = \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/2}\right)^2} \quad (4.12)$$

para

$$\theta_{opt} = \frac{1}{\sqrt{k_2 k_1}} \quad (4.13)$$

En Figura 4.6 se muestran curvas características de concentración tiempo espacial para estos sistemas



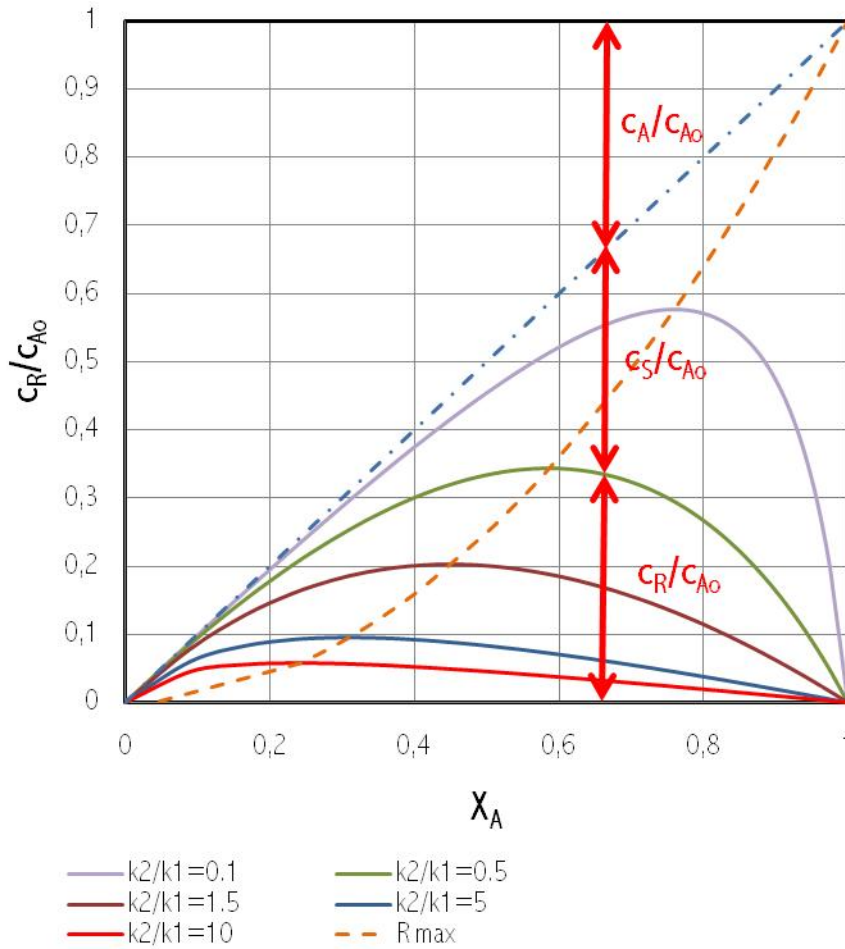


Figura 4.6: Curvas concentración-tiempo y concentraciones relativas de componentes para un sistema de reacción monomolecular en serie ($A \rightarrow (1) \rightarrow R \rightarrow (2) \rightarrow S$) dentro de un reactor de mezcla perfecta

Por comparación de estas figuras con las del apartado anterior, puede deducirse que:

1. Excepto si $k_1=k_2$, el tiempo espacial necesario para alcanzar $C_{R,max}$ es siempre menor en el flujo en pistón
2. $C_{R,max}$ que puede obtenerse en un flujo en pistón es siempre mayor que en un RCTA
3. Dada una distribución de productos (C_A, C_R, C_S), k_2/k_1 puede obtenerse por comparación de las gráficas
4. El rendimiento fraccional medio o global es siempre menor en un RCTA para cualquier conversión (este comportamiento justifica la Regla 3 del estudio cualitativo) (Ver Figura 4.7)

Todas estas conclusiones pueden extrapolarse a un reactor discontinuo cambiando el tiempo espacial por el tiempo.

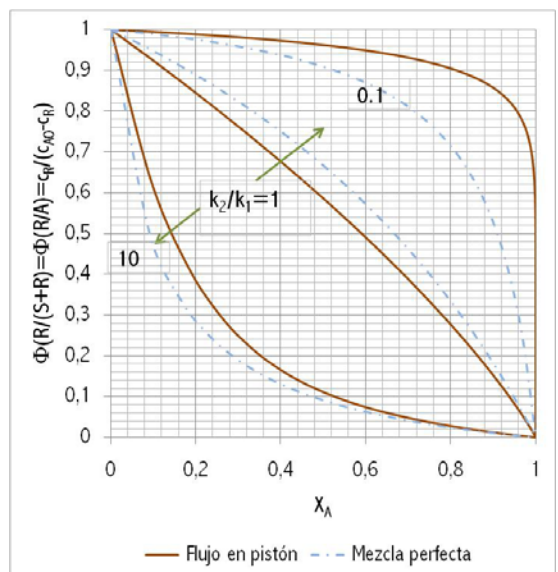
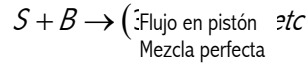
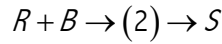
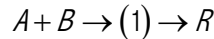


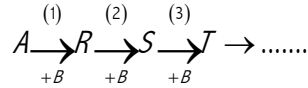
Figura 4.7: Comparación de los rendimientos fraccionales de R en reactores de mezcla perfecta y flujo en pistón para una reacción monomolecular en serie.

4.4. Reacciones en serie-paralelo.

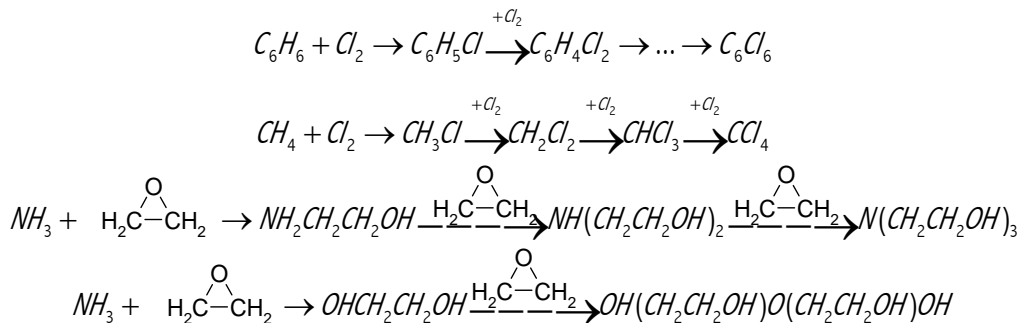
Considérese el ataque sucesivo de un compuesto por un reactivo



O bien

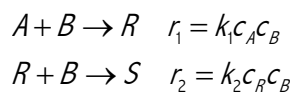


donde A es el compuesto a atacar, B el reactivo añadido, y R,S,T,... son los productos polisustituídos formados durante la reacción. Este tipo de redes de reacción son frecuentes en la industria orgánica. Como ejemplos cabe citar reacciones de cloración, nitración o adiciones de óxidos de alqueno.



Estos procesos son frecuentemente bimoleculares e irreversibles, y además, cuando se efectúan en fase líquida transcurren prácticamente a densidad constante.

Si la relación molar de A a B es elevada sólo transcurren en extensión apreciable las dos primeras reacciones, quedando el siguiente sistema



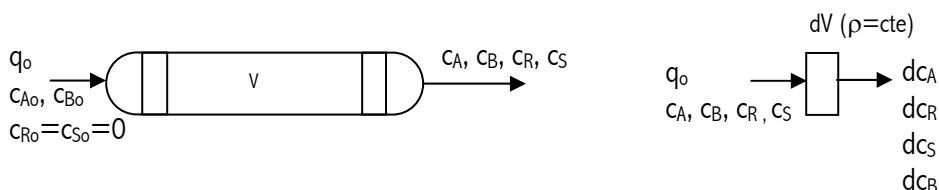
$$r_A = -k_1 c_A c_B$$

$$r_B = -k_1 c_A c_B - k_2 c_R c_B$$

$$r_R = k_1 c_A c_B - k_2 c_R c_B$$

$$r_S = k_2 c_R c_B$$

4.4.1. Reactor de flujo en pistón y reactor discontinuo.



Los balances de materia en un elemento diferencial de volumen son

$$\begin{aligned}dc_A &= r_A d\theta = -k_1 c_A c_B d\theta \\dc_B &= r_B d\theta = (-k_1 c_A c_B - k_2 c_B c_R) d\theta \\dc_R &= r_R d\theta = (k_1 c_A c_B - k_2 c_B c_R) d\theta \\dc_S &= r_S d\theta = k_2 c_B c_R d\theta\end{aligned}$$

por lo que

$$\frac{dc_R}{dc_A} = \frac{r_R}{r_A} = \frac{(k_1 c_A c_B - k_2 c_B c_R)}{-k_1 c_A c_B} = -1 + \frac{k_2 c_R}{k_1 c_A}$$

lo cual integrado para las condiciones limite de $c_{R0} = 0$ y $c_{A0} = c_A$ proporciona las siguientes ecuaciones

$$\boxed{\begin{aligned}\frac{c_R}{c_{A0}} &= \frac{1}{1 - \frac{k_2}{k_1}} \left[\left(\frac{c_A}{c_{A0}} \right)^{\frac{k_2}{k_1}} - \frac{c_A}{c_{A0}} \right] \quad \frac{k_2}{k_1} \neq 1 \\ \frac{c_R}{c_{A0}} &= \frac{c_A}{c_{A0}} \ln \frac{c_{A0}}{c_A} \quad \frac{k_2}{k_1} = 1\end{aligned}} \quad (4.14)$$

donde la concentración de R queda en función de la de A y de las constantes cinéticas. Por tanto para maximizarla se realiza la derivada de c_R respecto a c_A y se iguala a cero, lo que proporciona

$$\begin{aligned}\left(\frac{c_R}{c_{A0}} \right)_{\max} &= \left[\left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \right] \frac{k_2}{k_1} \neq 1 \\ \left(\frac{c_R}{c_{A0}} \right)_{\max} &= \frac{1}{e} \quad \frac{k_2}{k_1} = 1\end{aligned}$$

Sumando los balances de A, R y S se tiene

$$\begin{aligned}\frac{d(c_A + c_R + c_S)}{d\theta} &= 0 \\c_{A0} + c_{R0} + c_{S0} &= c_A + c_R + c_S = 0 \\(c_A - c_{A0}) + (c_R - c_{R0}) + (c_S - c_{S0}) &= 0\end{aligned}$$

$$\boxed{\Delta c_A + \Delta c_R + \Delta c_S = 0} \quad (4.15)$$

ecuación que permite conocer c_S en función de c_R y c_A .

Por otro lado, sumando los balances de B, R y 2 veces el de S

$$\frac{d(c_B + c_R + 2c_S)}{d\theta} = 0$$

se obtiene

$$\Delta c_B + \Delta c_R + 2\Delta c_S = 0 \quad (4.16)$$

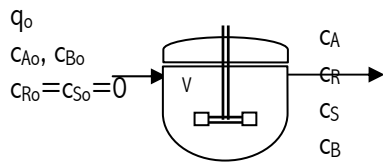
ecuación que permite conocer c_B en función de c_R y c_S .

La integración de los balances permitirá finalmente relacionar las concentraciones con el tiempo espacial. La Figura 4.8 muestra la representación gráfica de la solución.

Dada la cinética B influye de igual manera sobre todas las reacciones, por consiguiente en la gráfica anterior se lee la información sobre la distribución de productos igual que en las gráficas de las reacciones en serie.

4.4.2. Reactor de mezcla perfecta.

Los balances de materia de A, B, R y S son



$$\begin{aligned} 0 &= c_{A0} - c_A - k_1 c_A c_B \theta \\ 0 &= c_{B0} - c_B - (k_1 c_A c_B + k_2 c_B c_R) \theta \\ 0 &= c_{R0} - c_R + (k_1 c_A c_B - k_2 c_B c_R) \theta \\ 0 &= c_{S0} - c_S + k_2 c_R c_B \theta \end{aligned}$$

por lo que

$$\frac{c_{R0} - c_R}{c_{A0} - c_A} = \frac{-k_1 c_A c_B + k_2 c_B c_R}{k_1 c_A c_B} = -1 + \frac{k_2 c_R}{k_1 c_A}$$

lo cual separando variables lleva a

$$c_R = \frac{c_A (c_{A0} - c_A)}{c_A + \frac{k_2}{k_1} (c_{A0} - c_A)} \quad (4.17)$$

con

$$\begin{aligned} \Delta c_A + \Delta c_R + \Delta c_S &= 0 \\ \Delta c_B + \Delta c_R + 2\Delta c_S &= 0 \end{aligned} \quad (4.15) \quad (4.16)$$

e igual que en el apartado anterior derivando se obtiene

$$\frac{c_{R,max}}{c_{A0}} = \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/2}\right)^2} \quad (4.18)$$

El tiempo espacial se calcula con el BMM, donde las concentraciones se calculan a partir de las ecuaciones 4.15, 4.16, 4.17 y 4.18. La Figura 4.9 muestra la representación gráfica de la solución.

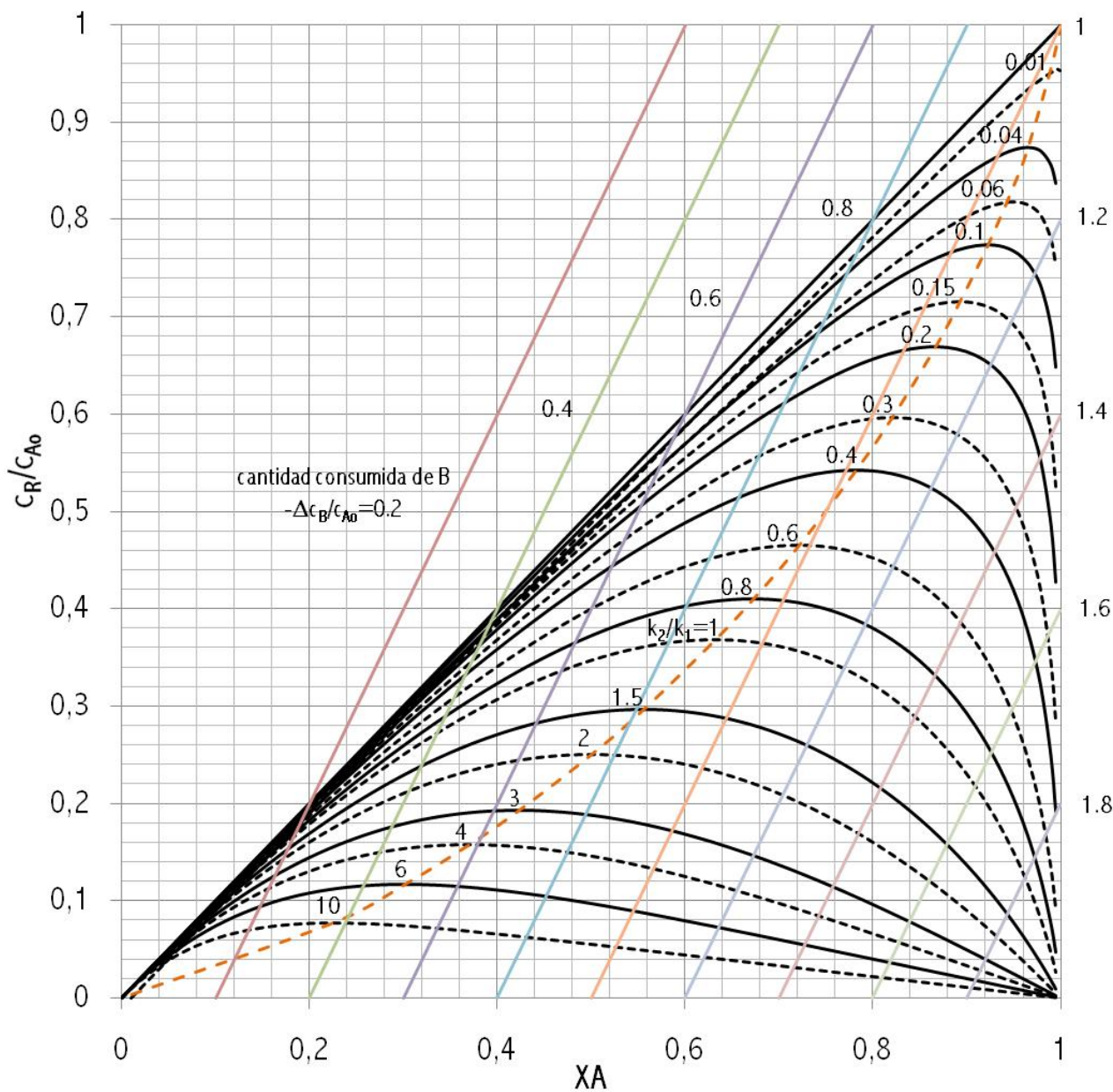
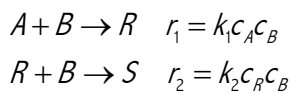


Figura 4.8: Distribución de las sustancias para las reacciones elementales en serie-paralelo en un reactor discontinuo o uno de flujo en pistón



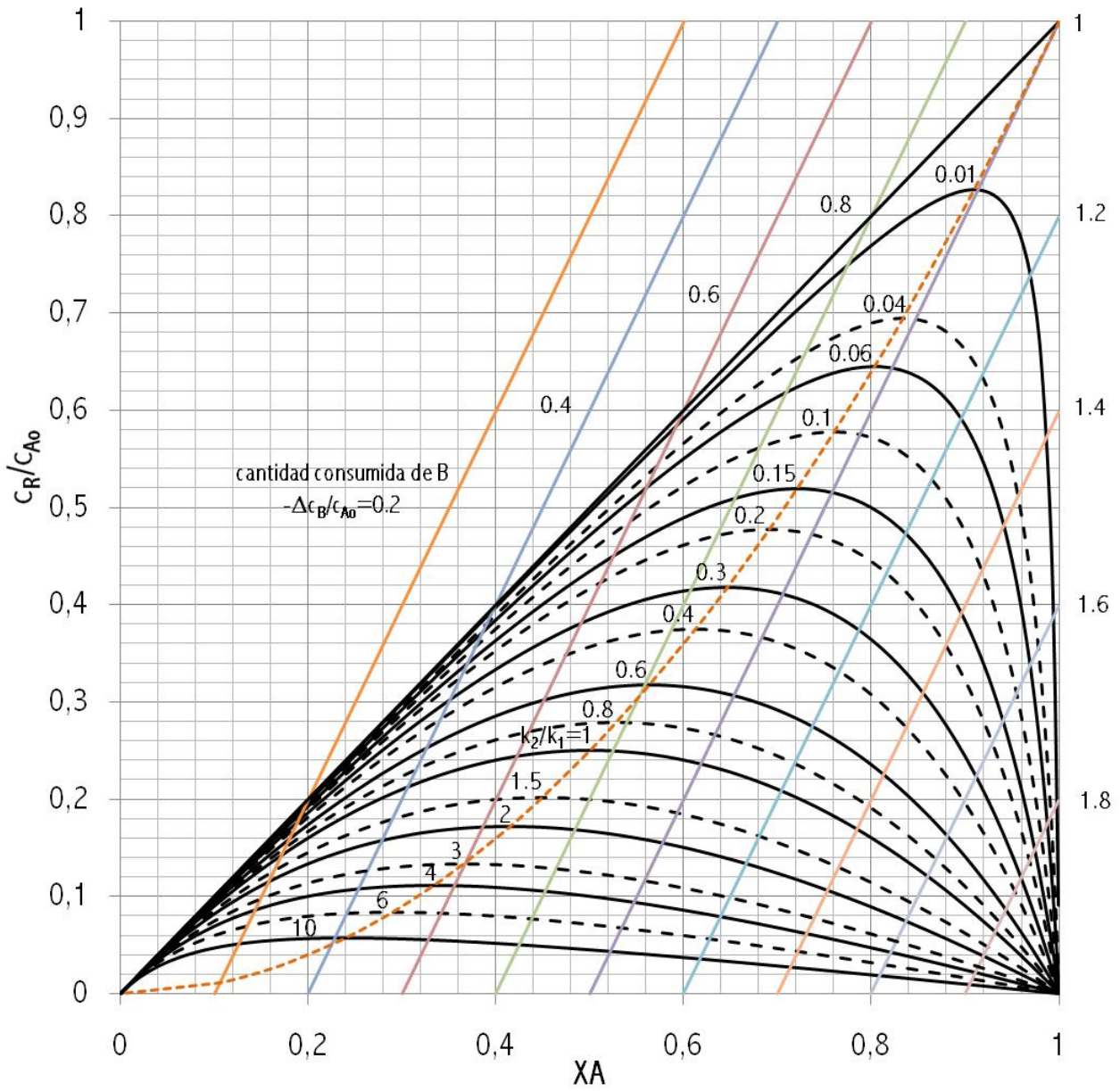
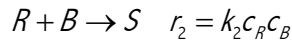
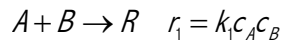


Figura 4.9: Distribución de las sustancias para las reacciones elementales en serie-paralelo en un reactor de mezcla perfecta



Respecto a la reacción en serie A-R-S, esta figura y la anterior, dan la misma información sobre la distribución de producto que las graficas del apartado 4.3 ya que por la cinética B influye por igual en las dos reacciones.

5. REACTORES NO IDEALES.

5.1. Desviaciones de los modelos flujo y contacto ideales. Escala y tiempo de mezcla.

En los capítulos anteriores se ha modelizado el denominado *reactor ideal*, en él se ha considerado que el flujo es ideal (ya sea mezcla perfecta o flujo en pistón), que no había agregados moleculares (y por tanto de una sola fase), así mismo se considera que el tiempo de mezcla de los reactantes al entrar en el reactor es nulo.

Los reactores ideales son interesantes ya que generalmente uno u otro suele ser el óptimo y porque las matemáticas que conllevan son relativamente sencillas.

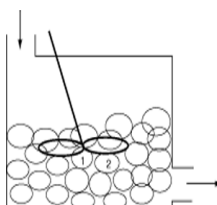
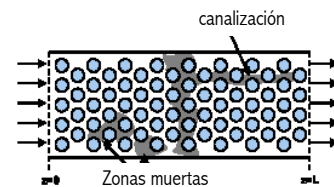
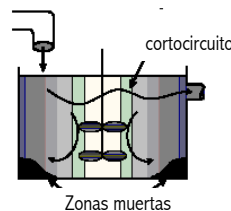
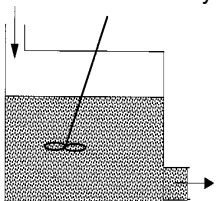
El modelo matemático de un reactor consta de

- La ecuación de diseño (Balance del componente limitante) la cual a la vez se obtiene teniendo en cuenta la ecuación cinética, el modelo de flujo y el modelo de contacto
- El balance de entalpía
- El balance de energía mecánica

Dicho modelo sirve para simular, y por tanto predecir el comportamiento del reactor. Los reactores reales no se ajustan a la situación idealizada. Presentan desviaciones que llevan a resultados diferentes a los predichos por la idealización, aunque siempre limitados entre los dos extremos ideales. Consecuentemente es necesario considerar el modelo de flujo y contacto real para poder tener el *modelo de reactor real* que permita hacer predicciones correctas.

En el modelo de reactor real el **modelo de flujo real** se define a través del grado de **macromezcla**, la cual esta entre los dos extremos ideales de flujo en pistón y de mezcla perfecta. Las principales desviaciones del modelo de flujo real respecto al ideal son

- las zonas muertas
- los cortocircuitos
- y las canalizaciones.



Mientras que el **modelo de contacto real** se define a través del grado de **micromezcla**, el cual puede estar entre el *microfluido* (fluido no segregado, es decir, el fluido está formado por moléculas individuales. Por ejemplo, gases y líquidos ordinarios no viscosos) y el *macrofluido* (fluido segregado, es decir, formado por flóculos, grupos o agregados de moléculas. Por ejemplo, gotículas, partículas de sólido y líquidos ordinarios viscosos). Por último se ha de considerar el **tiempo de mezcla** de los elementos de fluido, en particular si el tiempo de reacción es grande comparado con el tiempo de residencia. Este factor tiene poca importancia para una sola corriente de alimentación, pero puede ser importante cuando hay más de una corriente de alimentación.

En el resto del tema el estudio se considerará una sola corriente de fluido y un tiempo de reacción moderado y lento comparado con el tiempo de mezcla de forma que el tercer factor tenga una influencia despreciable.

5.2. Balance de población.

Un tratamiento riguroso requiere conocer los perfiles de concentración, velocidad y temperatura. Dicho conocimiento permitiría describir con todo detalle el comportamiento del reactor. Mediante balances microscópicos y modelos de fenómenos de transporte se podría caracterizar determinadas regiones del reactor y con una posterior

integración determinar el comportamiento del reactor. Sólo en determinados casos con una geometría particular y en régimen laminar es posible este tipo de tratamiento. En general no es posible este enfoque por desconocer los perfiles y/o los coeficientes de transporte. En consecuencia, es preciso tratar el problema de otra forma, en concreto mediante métodos estadísticos..

Para obtener información de la macromezcla es suficiente conocer la permanencia de las moléculas dentro del reactor, es decir, la distribución de tiempos de residencia de la corriente de fluido. Dicha información estadística es manejada en los **balances de población**, introducidos en el campo de los reactores por Danckwerts (1953).

Los conceptos que intervienen en el balance de población aplicado a reactores son:

- ⊕ **Elemento de fluido:** toda porción caracterizable de fluido con propiedades fijas en el recipiente
- ⊕ **Edad:** tiempo transcurrido desde que un elemento entra en el sistema hasta el instante considerado
- ⊕ **Tiempo de residencia:** tiempo empleado por un elemento de fluido en recorrer el sistema desde la entrada a la salida.

5.2.1. Funciones residencia-tiempo.

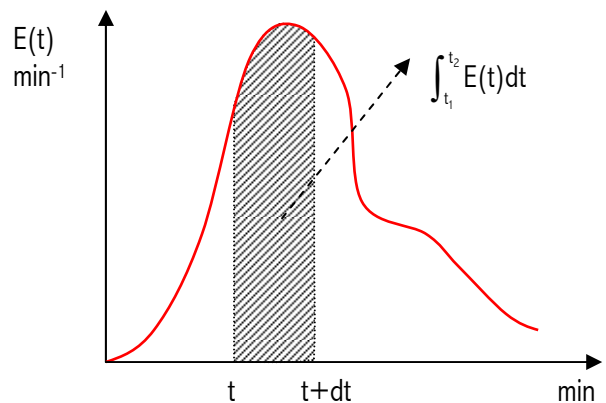
Es físicamente imposible conocer completamente y con detalle el modelo de flujo del fluido a través del recipiente. Sin embargo, con vistas al diseño, es suficiente en muchos casos conocer el tiempo de permanencia de los elementos de fluido en el recipiente. Aunque el flujo total no presenta variación alguna, no todos los elementos de fluido permanecen el mismo tiempo. La distribución de estos tiempos de residencia se describe mediante las funciones de distribución que se describen a continuación.

5.2.1.1. Función E(t) o de densidad de distribución de tiempos de residencia (de la corriente de salida)

La función distribución del tiempo de residencia del fluido (DTR) se define, de acuerdo con la teoría de probabilidades, como *la frecuencia de distribución de edad de los elementos de fluido que abandonan el recipiente*. Tiene las dimensiones de fracción de edad por unidad de tiempo. Así, la fracción de material de la corriente de salida que habiendo entrado a tiempo cero salen del recipiente a un tiempo comprendido entre t_1 y t_2 , es igual a $\int_{t_1}^{t_2} E(t)dt$.

Por tanto atendiendo a la definición de E(t) debe

$$\text{cumplirse } \boxed{\int_0^{\infty} E(t)dt = 1} \quad (5.1).$$



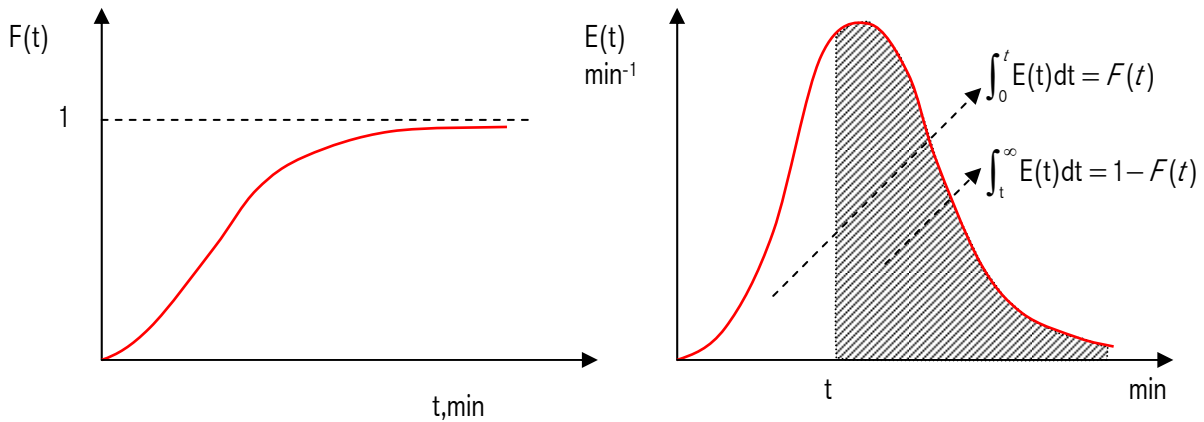
5.2.1.2. Función F(t) o distribución de tiempos de residencia acumulados.

La función F(t) representa la fracción volumétrica de fluido que sale del recipiente y ha permanecido en el mismo un tiempo inferior a t. Si la densidad del sistema es constante la fracción volumétrica coincide con la másica. Según esta definición, la probabilidad de que un elemento de fluido que entró en el reactor a tiempo 0 lo abandone antes de un tiempo t, es justamente F(t). Análogamente, la probabilidad de que lo abandone a un tiempo superior a t es (1-F(t)). De la propia definición también se desprende que

$$F(0)=0 \quad \text{y} \quad F(\infty)=1$$

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt \quad (5.2)$$

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (5.3)$$



5.2.1.3. Tiempo medio de residencia, \bar{t} ($\rho = \text{cte}$).

Se define como tiempo medio de residencia o permanencia de una corriente que circula con un caudal q a través de un recipiente de volumen V a la relación

$$\bar{t} = \frac{V}{q} \quad (5.4) \text{ denominado nominal}$$

siempre y cuando se cumplan las siguientes condiciones:

- i. la densidad de la corriente de fluido no varía a través del reactor
- ii. el sistema es cerrado, es decir, en la entrada y salida del sistema el flujo es en pistón. Ello implica que no hay retromezcla.

Por otro lado del balance de población se tienen

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} tE(t) dt}{\int_0^{\infty} E(t) dt} = \int_0^{\infty} tE(t) dt = \int_0^1 t \frac{dF(t)}{dt} dt = \int_0^1 t dF(t) \quad (5.5) \text{ denominado observado}$$

Las funciones de distribución de edad se pueden expresar de forma adimensional, introduciendo en las mismas el tiempo reducido o adimensional θ , definido por

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}_{\text{nominal}}} = \frac{tq}{V} \quad (5.6)$$

Este cambio en la escala de tiempos tiene las siguientes consecuencias

1. $\bar{\theta} = 1$ si no hay ciertas desviaciones de flujo como zonas muertas o cortocircuitos.
2. $F(t) = \int_0^t E(t) dt = \int_0^{\theta} E(\theta) d\theta = F(\theta)$, la función F no varía ya que la fracción de fluido en la

corriente de salida que ha permanecido en el recipiente un tiempo comprendido entre t y $t+dt$ o entre θ y $\theta+d\theta$ es la misma

$$3. \quad E(t)dt = E(\theta)d\theta = E(\theta) \frac{dt}{\bar{t}} \quad \boxed{E(\theta) = \bar{t}_{\text{nominal}} E(t)} \quad (5.7),$$

5.2.2. Metodos experimentales no químicos para la determinación de las funciones de distribución de tiempo de residencia.

La determinación experimental de las funciones de distribución de tiempos de residencia se realiza experimentalmente mediante técnicas que se engloban en al grupo de las **TÉCNICAS ESTIMULO-RESPUESTA**. Se estimula, es decir, se perturba el sistema a la entrada y se observa la respuesta a la salida, la cual es función del modo de fluir a través del recipiente.

El **estímulo** es la introducción (o inyección) de un trazador en la corriente de entrada, mientras que la **respuesta** es la representación de la concentración de trazador en la corriente de salida frente al tiempo. El **trazador** es una sustancia fácilmente identificable (como por ejemplo un compuesto radioactivo, un colorante, una solución eléctricamente conductora, etc) la cual no debe perturbar el flujo (por lo que debe tener las mismas propiedades físicas que el fluido a tratar), y no debe perderse en el recipiente, es decir, no debe reaccionar, ni adsorberse ni abandonar la fase estudiada.

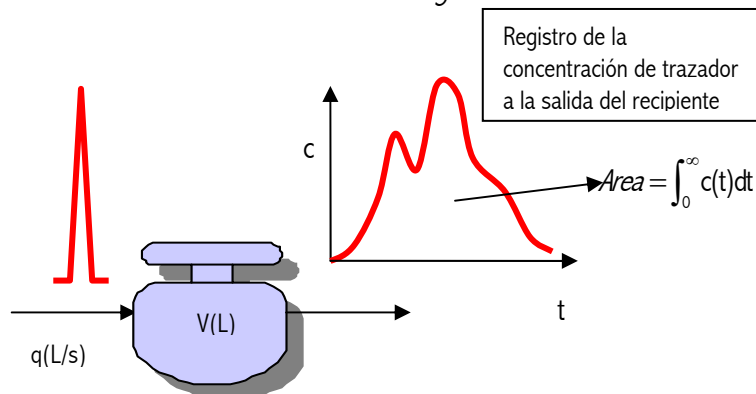
Los tipos de estímulos, entradas, que pueden utilizarse son

1. Impulso 
2. Escalón 
3. Periódica 
4. Al azar conocida 

siendo los dos primeros tipos los de más fácil interpretación.

5.2.2.1. Entrada en impulso.

Una entrada en impulso es la *introducción instantánea de M kg o moles de trazador* en la corriente de fluido que entra en el recipiente.

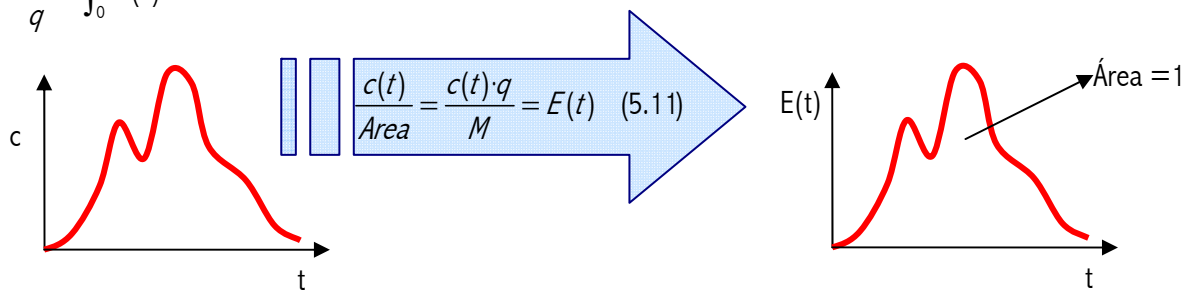


El balance de trazador en el sistema indica que la cantidad inyectada, M , es $q \int_0^{\infty} c(t) dt$ (5.8), por tanto el área de la curva de respuesta es $Area(kg \cdot s / L) = \frac{M}{q}$ (5.9). Comprobar que se cumple este hecho es realizar un **ensayo de consistencia**. Si el experimento es consistente, es decir, se constata la adecuación del mismo, la media de la curva de concentración a la salida es el tiempo de residencia medio observado

$$\bar{t}_{obs} = \frac{\int_0^{\infty} tc(t) dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad (5.10)$$

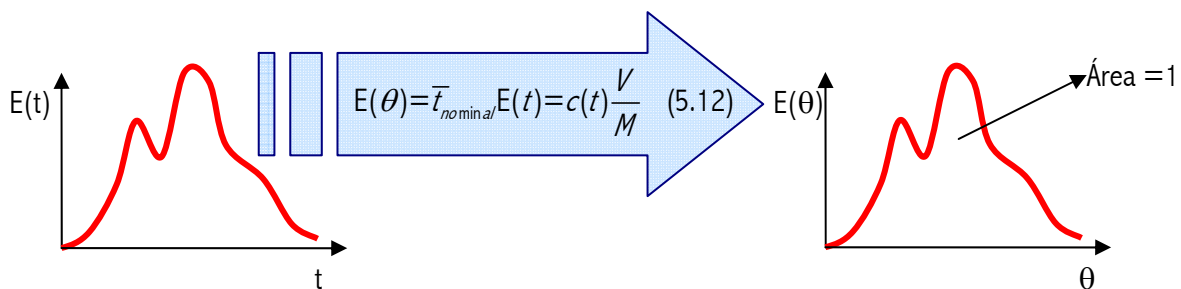
Si dicho tiempo de residencia observado no coincide con el *tiempo medio de residencia nominal* empleado $\bar{t}_{nominal} = \frac{V}{q} \neq \bar{t}_{obs}$, el modelo de flujo presenta desviaciones de comportamiento.

Para obtener la curva de distribución de tiempos de residencia, $E(t)$, es preciso normalizar la distribución de concentraciones $c(t)$. Para ello se divide los datos de concentración por el valor del área bajo la curva $Area = \frac{M}{q} = \int_0^{\infty} c(t) dt$.



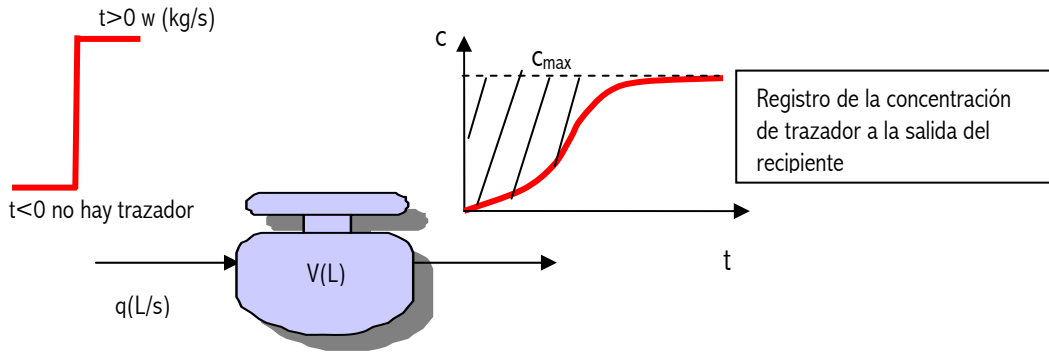
Mientras que para pasar a la función adimensional $\theta = \frac{t}{\bar{t}_{nominal}} = \frac{tq}{V}$ es necesario considerar la ecuación (5.7).

Así pues



5.2.2.2. Entrada en escalón.

Una entrada en escalón es la *introducción a partir de un momento dado de un caudal de trazador, $w(kg/s)$, en la corriente de fluido que entra en el recipiente.*



En este caso el balance de materia de trazador indica que

$$w = c_{\max} q \Rightarrow c_{\max} = \frac{w}{q} \quad (5.13).$$

De manera análoga a la del caso anterior se tiene

$$\bar{t}_{obs} = \frac{\int_0^{c_{\max}} t dc}{\int_0^{c_{\max}} dc} = \frac{1}{c_{\max}} \int_0^{c_{\max}} t dc \quad (5.14)$$

Demostración: BMM trazador

$$\frac{dn}{dt} = qc_{\max} - qc = q(c_{\max} - c)$$

$$\int_0^{n_{\max}} dn = q \int_0^t (c_{\max} - c) dt = q \int_0^{c_{\max}} t dc$$

$$n_{\max} = V_{activo} c_{\max} = q \int_0^{c_{\max}} t dc$$

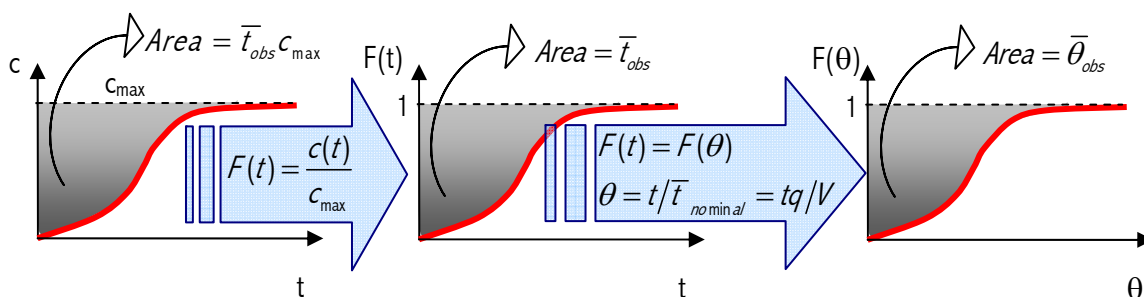
$$\frac{V_{activo}}{q} = \frac{1}{c_{\max}} \int_0^{c_{\max}} t dc$$

Entonces el área sombreada en la representación de la concentración de trazador a la salida del recipiente es

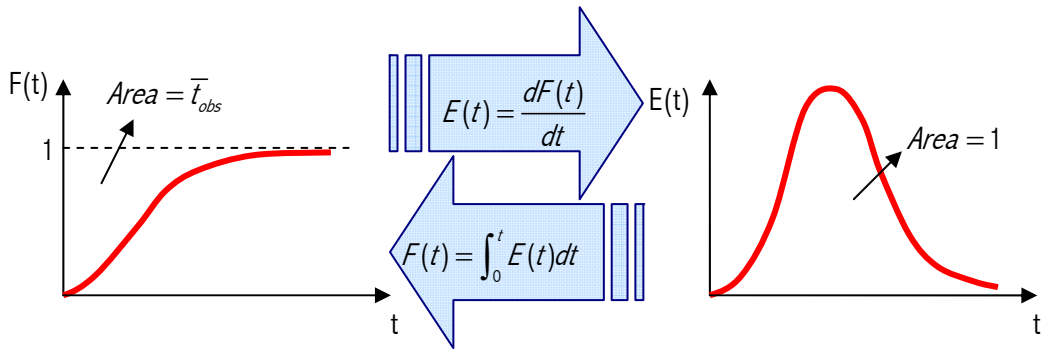
$$Area = c_{\max} \bar{t}_{observado} \quad (5.15)$$

La ecuación (5.13) permite realizar el **ensayo de consistencia**.

A continuación para obtener la función escalón normalizada, denominada curva F, se modifica la curva de salida dividiendo $c(t)$ por $c_{\max} = w/q$, y posteriormente se pasa a la curva adimensional introduciendo el valor de $\bar{t}_{nominal}$.



Finalmente la relación entre las gráficas $E(t)$ y $F(t)$ (o entre $E(\theta)$ y $F(\theta)$) de acuerdo con las ecuaciones (5.2) y (5.3) es



5.2.3. Funciones de distribución de los modelos de flujo ideales.

Supongamos un RCTA ideal en el que se realiza un experimento en escalón. Un balance macroscópico de trazador conduce a

$$V \frac{dc}{dt} = qc_{max} - qc = q(c_{max} - c)$$

$$\int_0^c \frac{dc}{(c_{max} - c)} = \int_0^t \frac{dt}{\bar{t}}$$

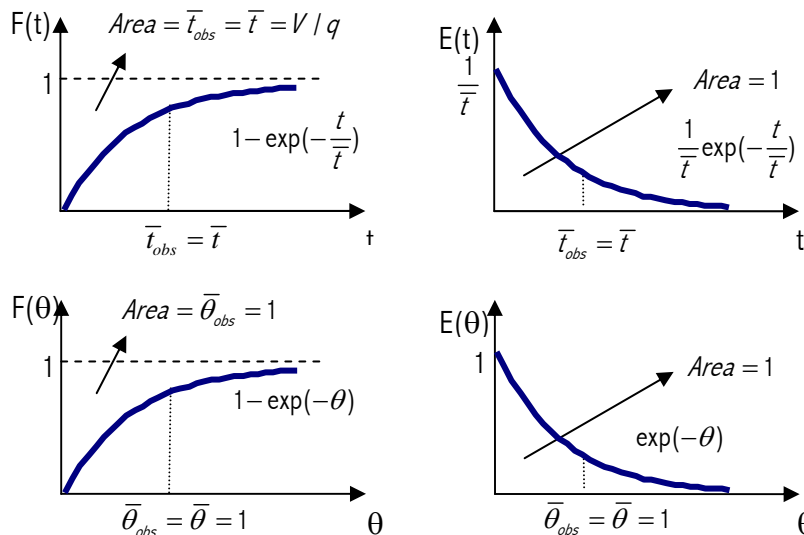
$$-\ln\left(\frac{c_{max} - c}{c_{max}}\right) = \frac{t}{\bar{t}}$$

$$\frac{c}{c_{max}} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right)$$

$$F(t) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right) = 1 - \exp(-\theta) = F(\theta) \quad (5.16) \quad (5.17)$$

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right) \right) = \frac{1}{\bar{t}} \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right) \quad (5.18)$$

$$E(\theta) = \bar{t} E(t) = \exp(-\theta) \quad (5.19)$$



En el flujo en pistón ideal cada elemento de fluido permanece en el recipiente el mismo tiempo, es decir, tienen el mismo tiempo de residencia. Para una entrada de trazador en escalón, este entra y se desplaza por el recipiente en un frente plano y sale en un tiempo igual al tiempo medio de residencia. Por tanto, la curva $F(t)$ es una función escalón.

$$F(t) = U(t - \bar{t}) = \begin{cases} F(t) = 0 & t < \bar{t} \\ F(t) = 1 & t \geq \bar{t} \end{cases} \quad (5.20)$$

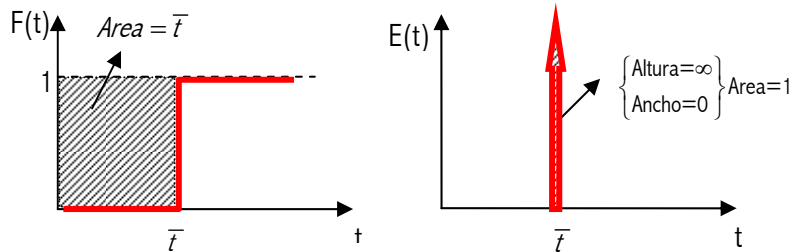
$$F(\theta) = U(\theta - 1) = \begin{cases} F(\theta) = 0 & \theta < 1 \\ F(\theta) = 1 & \theta \geq 1 \end{cases} \quad (5.21)$$

por ello

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} = \frac{d}{dt} U(t - \bar{t}) = \delta(t - \bar{t}) = \begin{cases} \infty & t = \bar{t} \\ 0 & t \neq \bar{t} \end{cases} \quad (5.22)$$

$$E(\theta) = \frac{dF(\theta)}{d\theta} = \frac{d}{d\theta} U(\theta - 1) = \delta(\theta - 1) = \begin{cases} \infty & \theta = 1 \\ 0 & \theta \neq 1 \end{cases} \quad (5.23)$$

(δ = Función delta de Dirac)

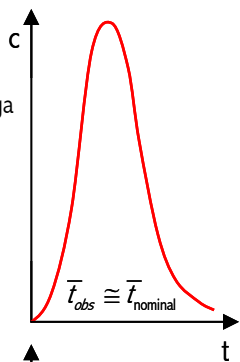


5.2.4. Interpretación física de las funciones de distribución. Determinación de flujo defectuoso.

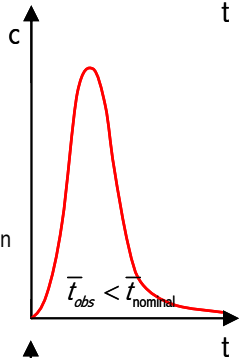
La observación de las curvas de distribución de tiempos de residencia, $E(t)$, y su comparación con las curvas de los modelos ideales, puede suministrar información sobre la existencia de contacto o flujo defectuoso en los recipientes de proceso. En las figuras siguientes se indican algunas de las desviaciones que pueden encontrarse en caso de esperar que el flujo se aproxime a flujo en pistón o un flujo de mezcla perfecta.

Para un reactor con un tiempo nominal de determinado (V/q_0) si se espera un **flujo en pistón** y se obtiene la siguiente respuesta se pueden deducir los siguientes hechos:

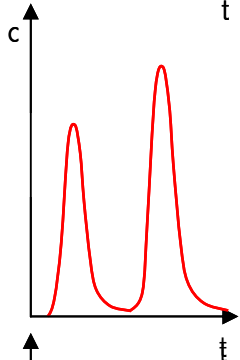
Curva esbelta, sin cola larga y con el tiempo medio aproximadamente el nominal \Rightarrow Flujo en pistón razonablemente bueno



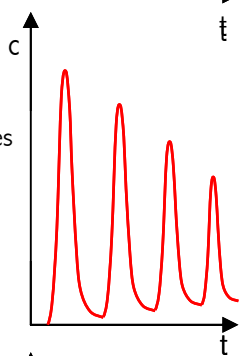
Curva esbelta, pero temprana, es decir, con el tiempo medio inferior al nominal y colas largas \Rightarrow Flujo en pistón con un volumen muerto



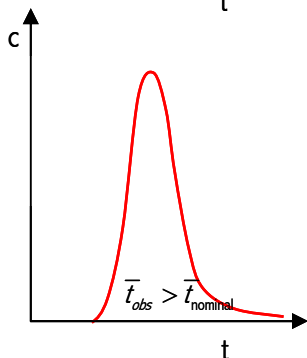
Doble pico \Rightarrow Flujos en paralelo, canalizaciones



Múltiples picos decrecientes a intervalos regulares \Rightarrow Recirculación interna

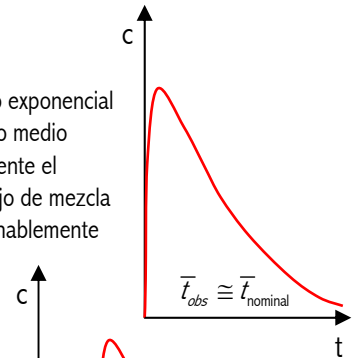


Tiempo medio superior al nominal \Rightarrow Mala medición de V y/o q o trazador no inerte

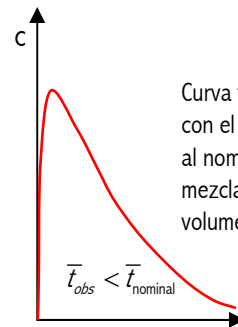


Para un reactor con un tiempo nominal de determinado (V/q_0) si se espera un **flujo de mezcla perfecta** y se obtiene la siguiente respuesta se pueden deducir los siguientes hechos:

Decrecimiento exponencial y con el tiempo medio aproximadamente el nominal \Rightarrow Flujo de mezcla perfecta razonablemente bueno



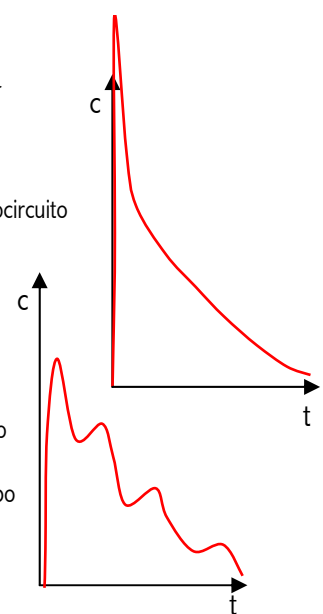
Curva exponencial desplazada \Rightarrow Flujo en pistón en serie con el de mezcla perfecta (alerta tubos de entrada y salida)



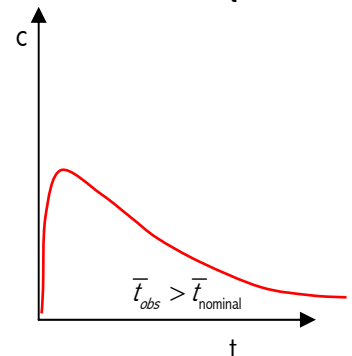
Curva temprana, es decir, con el tiempo medio inferior al nominal \Rightarrow Flujo de mezcla perfecta con un volumen muerto

Un agudo pico temprano \Rightarrow Cortocircuito

Circulación interna lenta sugiere movimiento lento del fluido, mezclado inadecuado y/o efecto tubo de aspiración

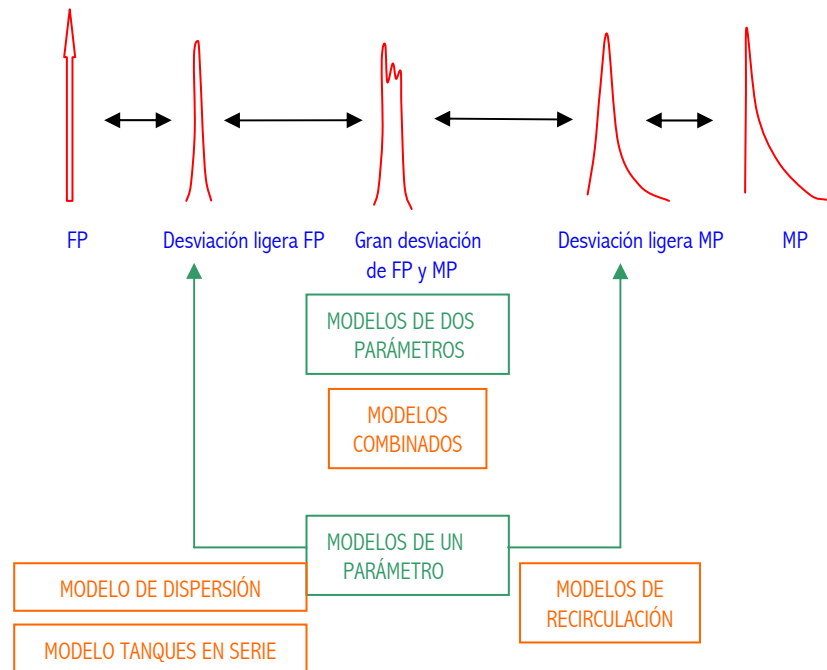


Tiempo medio superior al nominal \Rightarrow Mala medición de V y/o q o trazador no inerte



5.3. Modelos de flujo no ideales.

El modelo de flujo real de todo recipiente de proceso estará lógicamente entre los dos extremos ideales, flujo en pistón (ausencia de mezcla) y mezcla perfecta (mezcla completa). Como se indica en el apartado anterior, la inspección de la curva $E(t)$ permite estimar el grado de mezcla de forma cualitativa. Para cuantificar el mismo se usan diferentes modelos según el grado de desviación que se presente respecto a los modelos ideales. Dicho grado de desviación se cuantifica mediante la varianza de la curva $E(t)$.



Para pequeñas desviaciones del flujo se utilizan modelos de un parámetro. En el caso de flujo en pistón se suele utilizar el **modelo de dispersión** o el **modelo empírico de tanques agitados en serie**. Mientras que para pequeñas desviaciones del flujo de mezcla perfecta se utiliza el **modelo de recirculación**.

Para grandes desviaciones del flujo, ya sea flujo en pistón o mezcla perfecta, se utilizan modelos de dos parámetros que se denominan **modelos combinados**.

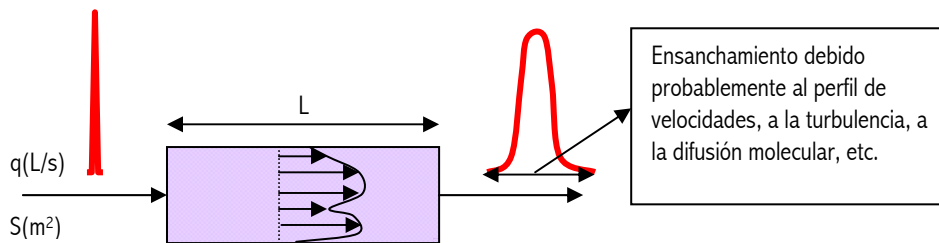
Para el caso especial de ciertos fluidos cuyas propiedades físicas imposibilitan la formación de un frente plano el flujo (y por tanto es imposible el FP) se describe con un modelo específico denominado **modelo de advección (o convección) pura**.

5.3.1. Modelo de dispersión axial.

Este modelo sirve para representar las ligeras desviaciones del flujo en pistón, situación cuya realidad física corresponde a:

- i. Flujo turbulento en tubos
- ii. Flujo laminar en conducciones largas de fluidos poco viscosos
- iii. Lechos de relleno
- iv. Canales largos

El modelo de dispersión consiste en el modelo ideal de flujo en pistón al que se superpone un cierto grado de difusión axial, es decir, de retomezcla. El modelo no es aplicable si hay zonas muertas, cortocircuitos o difusión radial (en consecuencia siempre el tiempo medio nominal coincide con el observado).



Para una entrada en impulso la respuesta del trazador a la salida presenta un ensanchamiento probablemente debido al perfil de velocidades, a la turbulencia, a la difusión molecular, etc. Dicho ensanchamiento se caracteriza mediante el **coeficiente de dispersión axial o longitudinal**, $D(\text{m}^2/\text{s})$, de modo que

- $D=0$ La curva de respuesta es una función delta igual que la entrada, es decir corresponde a un flujo en pistón.
- D pequeños La curva de respuesta es una campana estilizada (alta y estrecha)
- D grandes La curva de respuesta es una curva muy extensa (baja y ancha)

La velocidad a la que se produce el ensanchamiento viene definida por el siguiente grupo adimensional, denominado **modulo de dispersión axial**

$$\left(\frac{D}{vL}\right) = \frac{1}{Pe} \quad Pe \equiv \text{numero de Peclet}$$

Según el valor de dicho modulo se tiene

$$\left(\frac{D}{vL}\right) \rightarrow 0 \quad \text{Flujo en pistón}$$

$$\left(\frac{D}{vL}\right) \rightarrow \infty \quad \text{Flujo de mezcla perfecta}$$

Un balance microscópico de trazador en el recipiente con flujo disperso conduce a

$$\frac{\delta c}{\delta t} + \left(v_x \frac{\delta c}{\delta x} + v_y \frac{\delta c}{\delta y} + v_z \frac{\delta c}{\delta z} \right) = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) + r_{\text{trazador}}$$

considerando que solo hay flujo en la dirección x y que no hay reacción química

$$\frac{\delta c}{\delta t} + v_x \frac{\delta c}{\delta x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

El coeficiente de difusión molecular, D , es de difícil predicción en sistemas multicomponentes. Por otro lado, a parte de la retromezcla puede existir también la turbulencia, por lo que es necesario incorporar la difusividad de remolino. Todo ello lleva a sustituir el coeficiente de difusión molecular por un coeficiente de difusión efectivo, D . Si además sólo hay flujo en la dirección x se tiene que

$$D = D$$

$$v_x = v$$

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\delta c}{\delta x}$$

Introduciendo las variables adimensionales

$$z = \frac{x}{L}$$

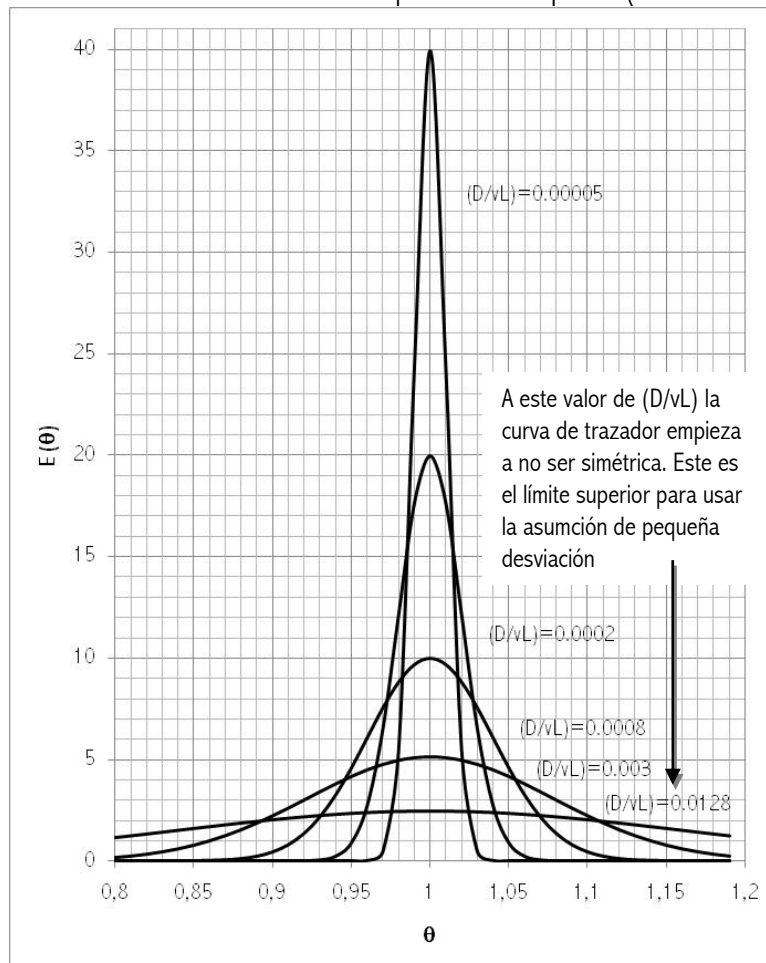
$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} = \frac{tq}{V} = \frac{tv}{L}$$

el balance queda

$$\frac{\delta c}{\delta \theta} = \left(\frac{D}{vL} \right) \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\delta c}{\delta z}$$

La ecuación anterior es de difícil resolución, y en particular el establecimiento de las condiciones límite. Estas condiciones límite pueden ser distintas según el valor del modulo de dispersión $\left(\frac{D}{vL} \right)$, y del tipo de entrada y salida al recipiente (recipiente cerrado o abierto).

En el caso de que el **modulo de dispersión pequeño** $\left(\frac{D}{vL} \right) < 0.01$ ($Pe > 100$), la curva de trazador es estrecha de forma que pasa rápidamente (comparado con \bar{t}) por el punto de medida. Como consecuencia se supone que la curva medida no cambia de forma mientras se mide, resultando una curva simétrica y gaussiana. En este caso las curvas E y F no dependen de las condiciones de contorno impuestas al recipiente (cerrado o abierto)



En este caso la solución del balance microscópico de trazador para una entrada en impulso es

$$E(t) = \sqrt{\frac{v^3}{4\pi DL}} \exp\left[-\frac{(L-vt)^2}{4DL/v}\right] \quad (5.24)$$

$$E(\theta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\left(\frac{D}{vL}\right)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\left(\frac{D}{vL}\right)}\right] \quad (5.25)$$

$$F(t) = \frac{1}{2} \left[1 - f_{er} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{vL}{D}} \frac{(1-t/\bar{t})^2}{\sqrt{t/\bar{t}}} \right) \right] \quad (5.26)$$

$$F(\theta) = \frac{1}{2} \left[1 - f_{er} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{vL}{D}} \frac{(1-\theta)^2}{\sqrt{\theta}} \right) \right], \quad f_{er} \equiv \text{Funcion error} \quad (5.27)$$

Las expresiones (5.24) y (5.25) representan una familia de curvas de distribución normal de error de Gauss para las que la media y la varianza son:

$$\bar{t}_{obs} \cong \bar{t}_{no\,min\,al} = \frac{V}{q} = \frac{L}{v} \quad \text{o} \quad \bar{\theta}_{obs} \cong 1$$

$$\begin{aligned} \sigma_t^2 &= \int_0^\infty (t - \bar{t}_{no\,min\,al})^2 E(t) dt = \int_0^\infty t^2 E(t) dt - 2\bar{t}_{no\,min\,al} \int_0^\infty t E(t) dt + \bar{t}_{no\,min\,al}^2 \int_0^\infty E(t) dt = \\ &= \int_0^\infty t^2 E(t) dt - 2\bar{t}_{no\,min\,al}^2 + \bar{t}_{no\,min\,al}^2 = \int_0^\infty t^2 E(t) dt - \bar{t}_{no\,min\,al}^2 \end{aligned} \quad (5.28)$$

Ahora bien como $\theta = t/\bar{t}_{no\,min\,al}$ se tiene que

$$\sigma_t^2 = \int_0^\infty (\theta \bar{t}_{no\,min\,al})^2 \frac{E(\theta)}{\bar{t}_{no\,min\,al}} \bar{t}_{no\,min\,al} d\theta - \bar{t}_{no\,min\,al}^2 = \bar{t}_{no\,min\,al}^2 \left(\int_0^\infty \theta^2 E(\theta) d\theta - 1 \right) \quad (5.29)$$

por lo que

$$\sigma_t^2 = \sigma_\theta^2 \bar{t}_{no\,min\,al}^2 \quad (5.30)$$

Puede demostrarse que

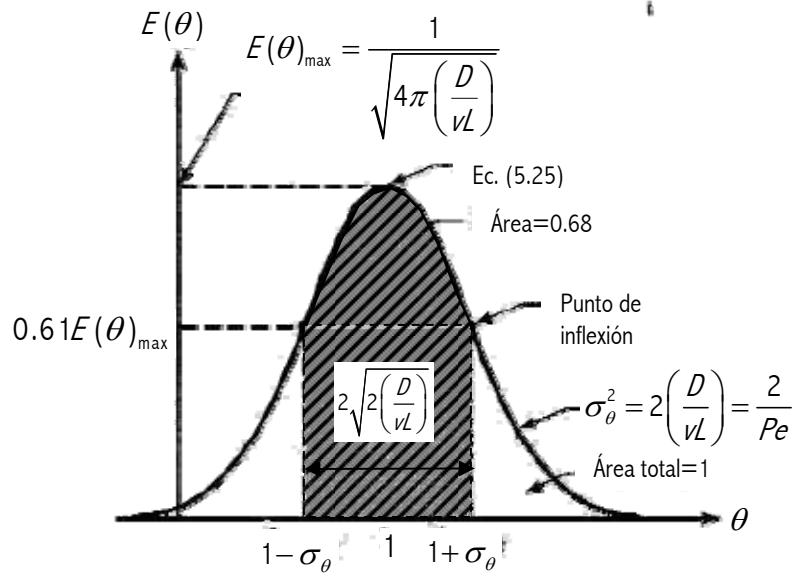
$$\sigma_\theta^2 = 2 \left(\frac{D}{vL} \right) = \frac{2}{Pe} \quad (5.31) \quad \sigma_t^2 = 2 \left(\frac{D}{vL} \right) \left(\frac{L}{v} \right)^2 = 2 \left(\frac{DL}{v^3} \right) \quad (5.32)$$

expresiones que sirven para evaluar el modulo de dispersión $\left(\frac{D}{vL}\right)$ con un error inferior al 5% si el número de Peclet (Pe) es superior a 100.

La función $E(\theta)$ tiene un único parámetro (D/vL) que se puede calcular a partir de la curva experimental

1. Calculando experimentalmente la varianza de la curva: $\sigma_{\theta}^2 = 2 \left(\frac{D}{vL} \right) = \frac{2}{Pe}$
2. A partir del valor de $E(\theta)$ en el máximo: $E(\theta)_{\max} = \frac{1}{\sqrt{4 \left(\frac{D}{vL} \right)}}$
3. El valor de $E(\theta)$ en el punto de inflexión: $0.61E(\theta)_{\max}$
4. A partir de la anchura correspondiente al 68% del área: $2\sqrt{2 \left(\frac{D}{vL} \right)}$

(Ver la siguiente figura)



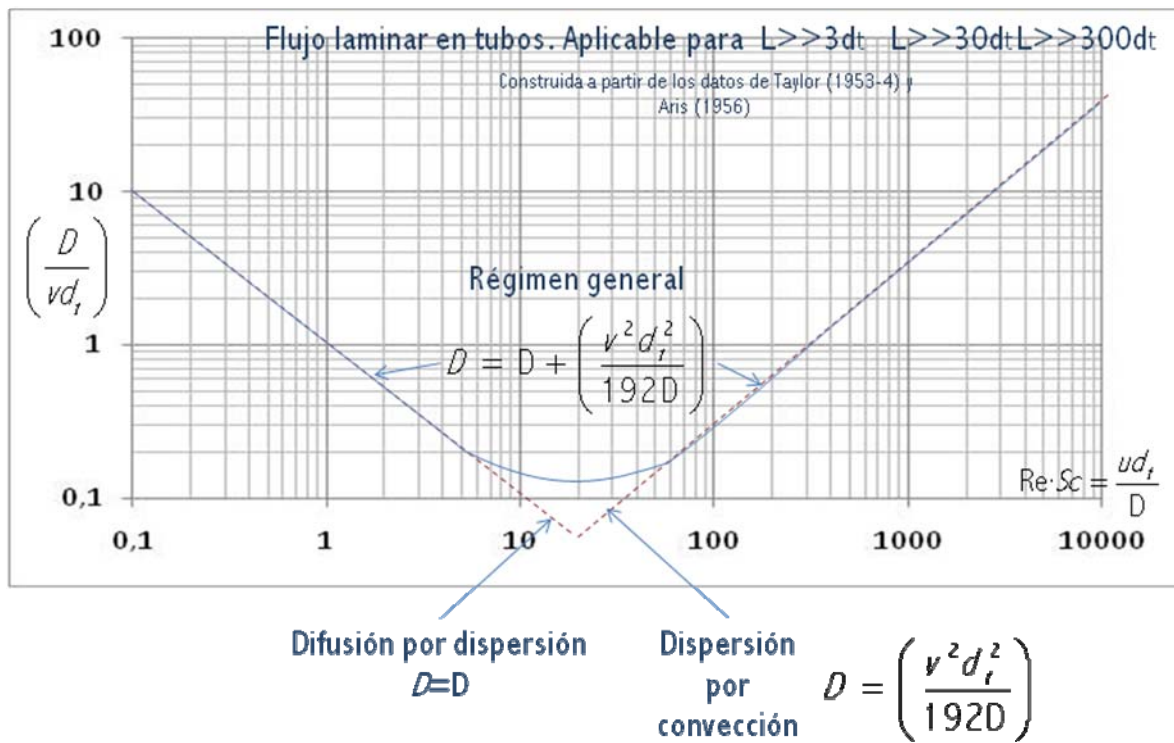
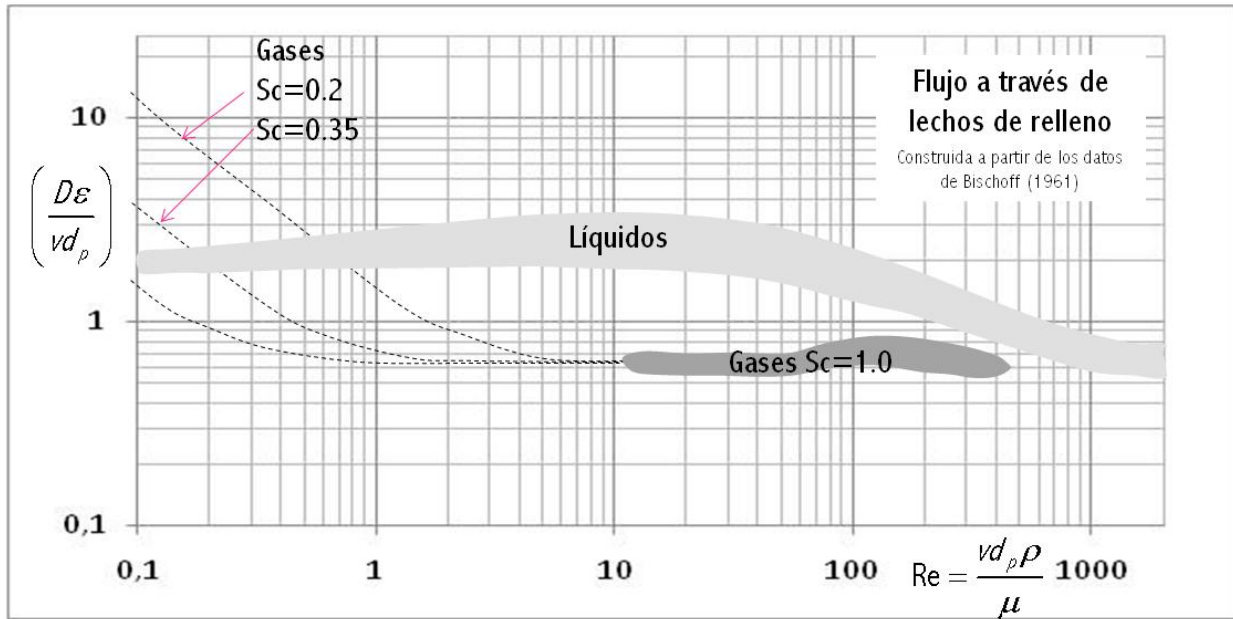
Por otra parte, mientras las curvas mantienen la forma de campana de Gauss, las varianzas y los tiempos medios son aditivos. Es decir, si se tiene n recipientes independientes en serie se puede escribir

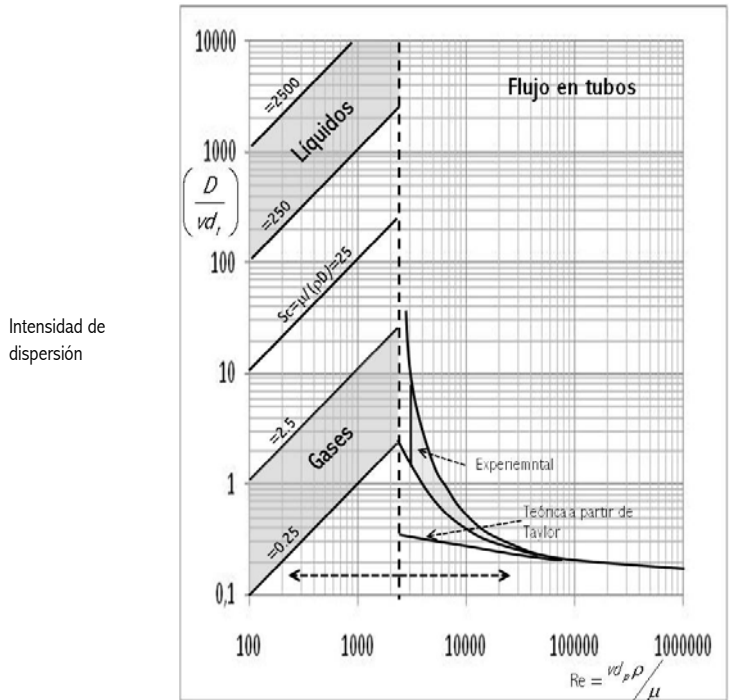
The diagram illustrates a series of n tanks. An input arrow on the left is labeled $\sigma_{\theta}^2 = 0$. The tanks are labeled a, b, c, \dots, n . Below each tank are its variance ($\sigma_a^2, \sigma_b^2, \sigma_c^2, \dots, \sigma_n^2$) and its mean residence time ($\bar{t}_a, \bar{t}_b, \bar{t}_c, \dots, \bar{t}_n$). An output arrow on the right shows a broader Gaussian curve.

$$\sigma_{\text{global}}^2 = \sigma_{ta}^2 + \sigma_{tb}^2 + \dots + \sigma_{tn}^2 = 2 \left(\frac{DL}{V^3} \right)_a + 2 \left(\frac{DL}{V^3} \right)_b + \dots + 2 \left(\frac{DL}{V^3} \right)_n$$

$$\bar{t}_{\text{global}} = \bar{t}_a + \bar{t}_b + \dots + \bar{t}_n = \frac{V_a}{q} + \frac{V_b}{q} + \dots + \frac{V_n}{q} = \left(\frac{L}{v} \right)_a + \left(\frac{L}{v} \right)_b + \dots + \left(\frac{L}{v} \right)_n$$

En la bibliografía se encuentran muchas correlaciones que permiten estimar el modulo de dispersión utilizando como variables la intensidad de dispersión (D/vd) y las propiedades del sistema (ver figuras siguientes). El modulo de dispersión se calcula multiplicando la intensidad de dispersión por el factor de geometría, d/L .

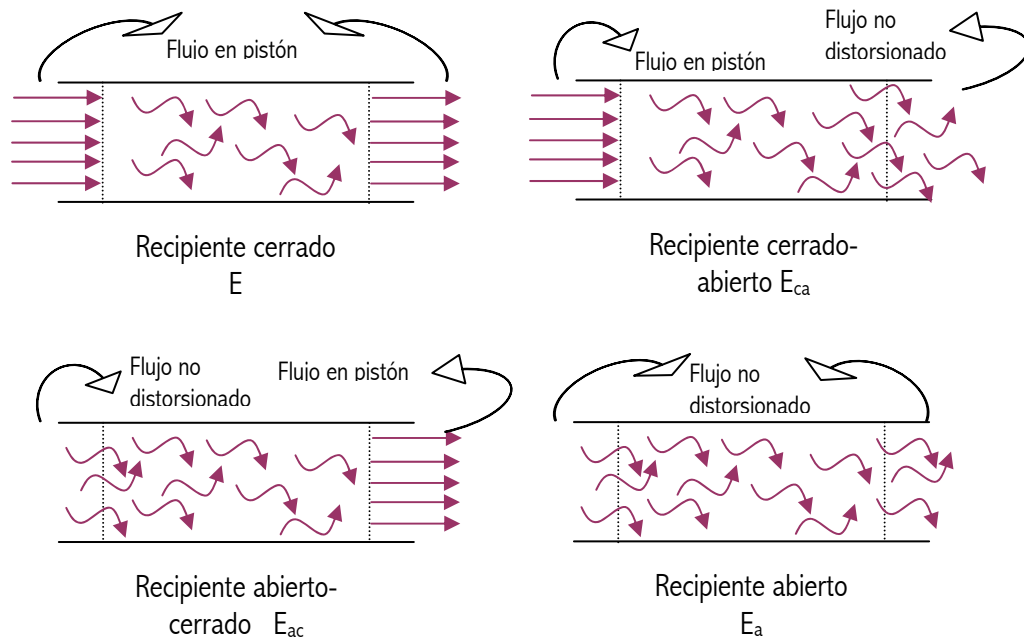




En el caso de que el **modulo de dispersión sea grande** ($\left(\frac{D}{vL}\right) > 0.01$ ($Pe < 100$)), la curva de trazador es amplia y pasa suficientemente despacio por el punto de medida para que su forma cambie a medida que se mide. Como consecuencia resulta una curva asimétrica. En este caso las curvas E y F si dependen de las condiciones de contorno impuestas al recipiente (cerrado o abierto).

Si el flujo no es distorsionado en el proceso de inyección o medida el recipiente se dice que es abierto y si el flujo es de pistón se denomina cerrado. Ello proporciona cuatro combinaciones de condiciones de contorno, cada una con su curva de respuesta.

Si el fluido entra y sale del recipiente en conducciones estrechas, el recipiente es cerrado. Si la inyección y la medida se hacen en el seno del recipiente este es abierto. Tomar una muestra puntual en un recipiente a la salida es una salida abierta.



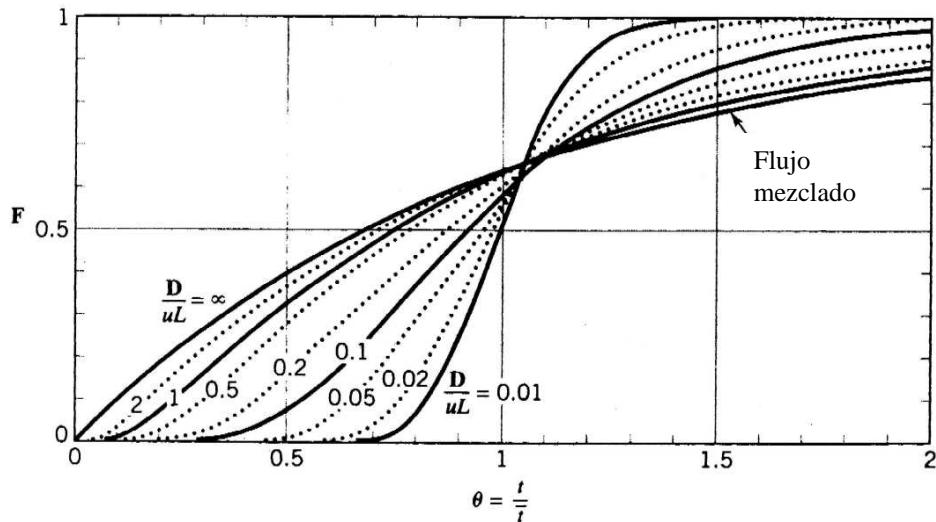
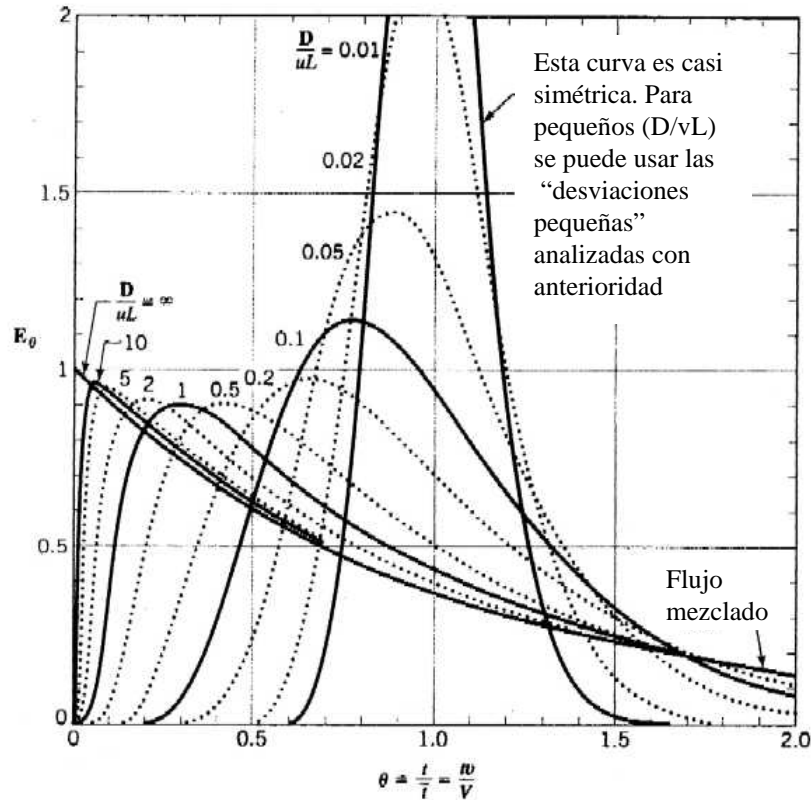
Solo en el caso del recipiente cerrado la curva experimental es propiamente la curva de distribución de tiempos de residencia (RDT). En los otros casos $\bar{t} > V/q$ y por tanto no lo es. Las funciones matemáticas correspondientes son las siguientes:

1. Recipiente cerrado: En este caso no es posible la resolución analítica del balance microscópico de trazador. Por tanto, la curva se construye mediante métodos numéricos y de igual modo se evalúa la varianza.

$$\bar{t}_E = \bar{t}_{\text{nominal}} = V/q \quad \text{porque si no el modelo no es aplicable}$$

$$\bar{\theta}_E = \bar{t}_E / \bar{t}_{\text{nominal}} = 1$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}_{\text{nominal}}^2} = 2 \left(\frac{D}{vL} \right) - 2 \left(\frac{D}{vL} \right)^2 \left[1 - \exp \left(-\frac{vL}{D} \right) \right]$$



2. Recipiente cerrado-abierto y abierto-cerrado: de nuevo no hay solución analítica.

$$\bar{t}_{Eac} = \bar{t}_{Eca} = \frac{V}{q} \left(1 + \frac{D}{vL} \right)$$

$$\bar{\theta}_{Eac} = \bar{\theta}_{Eca} = 1 + \frac{D}{vL}$$

$$\sigma_{\theta ac}^2 = \sigma_{\theta ca}^2 = \frac{\sigma_{\theta ac}^2}{\bar{t}^2} = 2 \left(\frac{D}{vL} \right) + 3 \left(\frac{D}{vL} \right)^2$$

3. Recipiente abierto

$$E_{aa}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{4\pi \left(\frac{D}{vL} \right) \theta}} \exp \left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta \left(\frac{D}{vL} \right)} \right]$$

$$E_{aa}(t) = \frac{v}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left[-\frac{(L-vt)^2}{4Dt} \right]$$

$$\bar{t}_{Eaa} = \frac{V}{q} \left(1 + 2 \frac{D}{vL} \right)$$

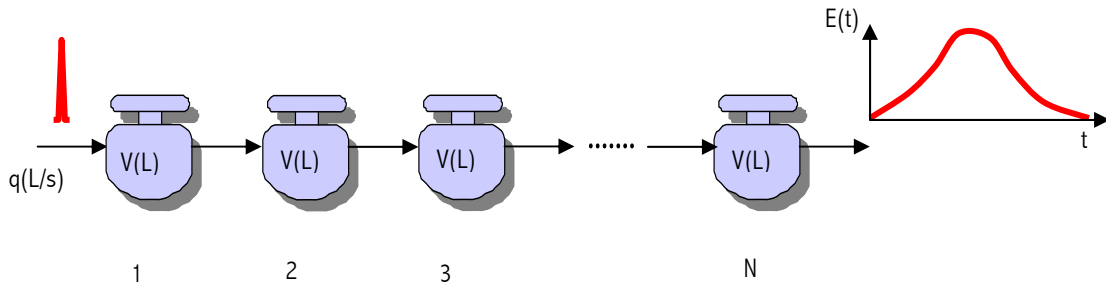
$$\bar{\theta}_{Eaa} = 1 + 2 \frac{D}{vL}$$

$$\sigma_{\theta aa}^2 = \frac{\sigma_{\theta aa}^2}{\bar{t}^2} = 2 \left(\frac{D}{vL} \right) + 8 \left(\frac{D}{vL} \right)^2$$

5.3.2. Modelo de tanques en serie.

Este es otro modelo de un solo parámetro igualmente válido para pequeñas desviaciones del flujo en pistón con la ventaja de ser matemáticamente sencillo para cualquier tipo de cinética. El modelo consiste en considerar una hipotética serie de tanques agitados iguales e ideales colocados en serie, de manera que el parámetro es dicho número de tanques.

Supóngase una entrada en impulso



El tiempo de residencia de cada tanque es $\bar{t}_i = V_i / q$, de modo que el tiempo de residencia del conjunto de N tanques en serie es $\bar{t} = V / q = NV_i / q = N\bar{t}_i$.

Además las escalas adimensionales son: $\theta_i = t / \bar{t}_i$ y $\theta = t / \bar{t}$, por lo que $\theta_i = t / \bar{t}_i = t / (\bar{t} / N) = Nt / \bar{t} = N\theta$, $\bar{\theta}_i = N$ y $\bar{\theta} = 1$.

La curva de distribución de tiempos de residencia resulta ser:

Para N=1 $E(\theta) = \bar{t}E(t) = \bar{t} \frac{1}{\bar{t}} \exp(-\frac{t}{\bar{t}}) = \exp(-\frac{t}{\bar{t}})$

Para N=2 $E(\theta) = \bar{t}E(t) = 2 \frac{t}{\bar{t}} \exp(-\frac{2t}{\bar{t}})$

Para N=3 $E(\theta) = \bar{t}E(t) = \frac{27}{2} \left(\frac{t}{\bar{t}}\right)^2 \exp(-\frac{3t}{\bar{t}})$

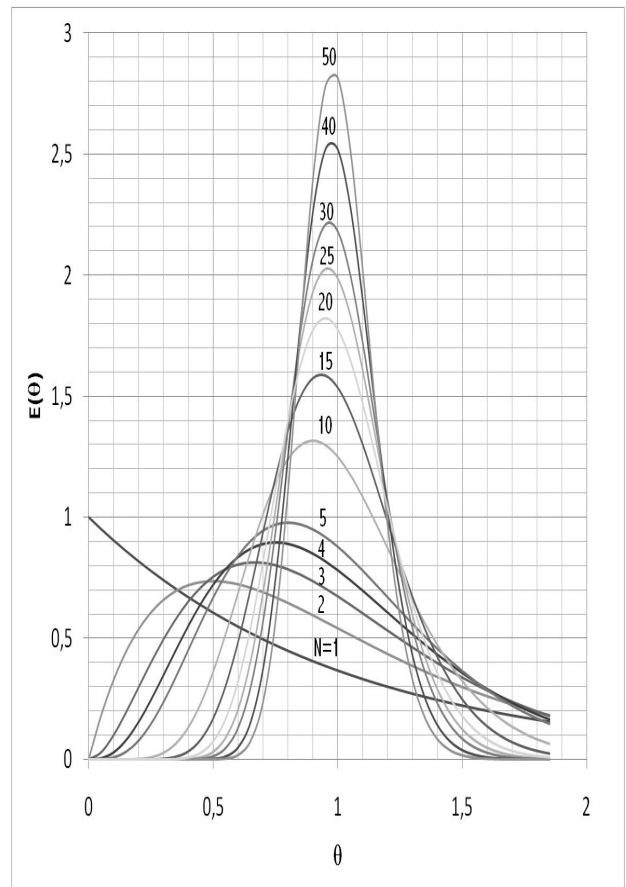
Para N $E(t) = \frac{1}{\bar{t}} \left(\frac{t}{\bar{t}}\right)^{N-1} \frac{N^N}{(N-1)!} \exp(-\frac{Nt}{\bar{t}})$

(5.32)

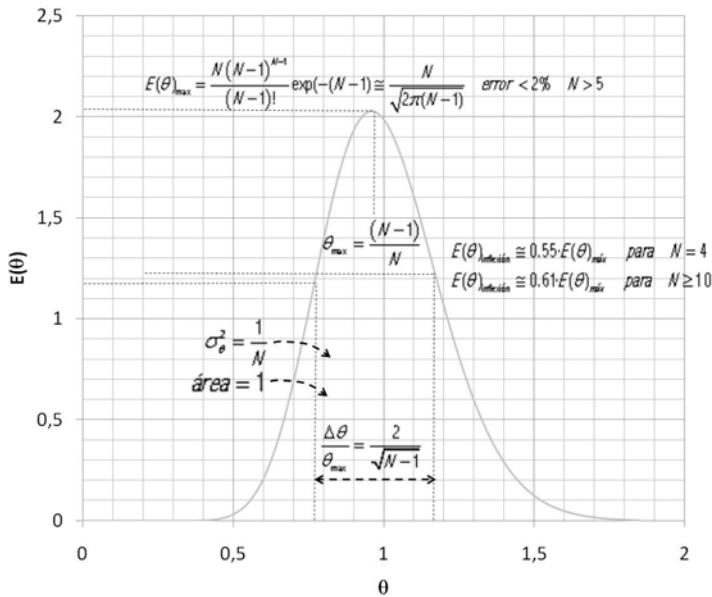
$$\sigma_i^2 = \frac{\bar{t}^2}{N} \quad (5.33)$$

$$E(\theta) = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} \exp(-N\theta) \quad (5.34)$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{1}{N} \quad \bar{\theta} = 1 \quad (5.35)$$



La figura 5.- presenta $E(\theta)$ para distintos valores de N . En ella se observa que a medida que N aumenta las curvas tienden a ser cada vez más simétricas y gaussianas (se aprecia a partir de $N > 20$). Para $N > 50$ dichas curvas son ya prácticamente simétricas y gaussianas.



Al igual que en el modelo de dispersión, a partir de la curva $E(\theta)$ experimental se puede estimar el parámetro del modelo, en este caso N . La figura 5.- indica cómo.

Además también puede dibujarse las curvas para diversos valores de N y observar cuál de ellos reproduce mejor la situación experimental.

El valor de N puede resultar cualquier valor positivo, no necesariamente entero, puesto que el modelo es empírico. Si N resulta no ser entero, en la función $E(\theta)$, debe substituirse $(N-1)!$ Por la función $\Gamma(N)$ (función gamma tabulada).

Cuando $N=0$, el modelo indica la existencia de un cortocircuito completo por lo que no hay flujo en el recipiente. Si $0 \leq N \leq 1$, el modelo representa una situación en la que hay cortocircuito y mezcla. Cuando $N=1$ se tiene mezcla perfecta y a medida que N aumente se pierde mezcla. Para $N \rightarrow \infty$ el modelo indica flujo en pistón.

A pesar de la flexibilidad del modelo no es adecuado para simular grandes colas o asimetrías acentuadas.

Comparando con el modelo de dispersión, cuando $N > 50$, se tiene $\sigma_{\theta}^2 = 2 \left(\frac{D}{vL} \right) = \frac{1}{N}$ por lo que la relación entre los parámetros de ambos modelos es $N = \left(\frac{vL}{2D} \right)$.

5.3.3. Modelos combinados.

Cuando las curvas de distribución de tiempos de residencia presentan recirculación, largas colas, etc el tiempo de residencia experimental no es aproximadamente el nominal. En consecuencia ni el modelo de dispersión ni el de tanques en serie son adecuados. En estos casos se han de ensayar modelos empíricos de más de un parámetro que se denominan **modelos combinados**.

Un modelo combinado se construye suponiendo que el flujo real se simula por una combinación adecuada de diversas regiones (flujo en pistón, mezcla perfecta, retromezcla (difusión axial), espacios muertos) y tipos de corrientes de flujo (flujo cruzado, cortocircuitos, recirculaciones).

Las relaciones de tamaño de distintas regiones y los caudales entre y alrededor de las regiones originan los parámetros de los modelos. Hay que señalar que la región de los espacios muertos puede a su vez ser considerada como completamente estancada o como una región que presenta un flujo cruzado lento con el volumen activo. La

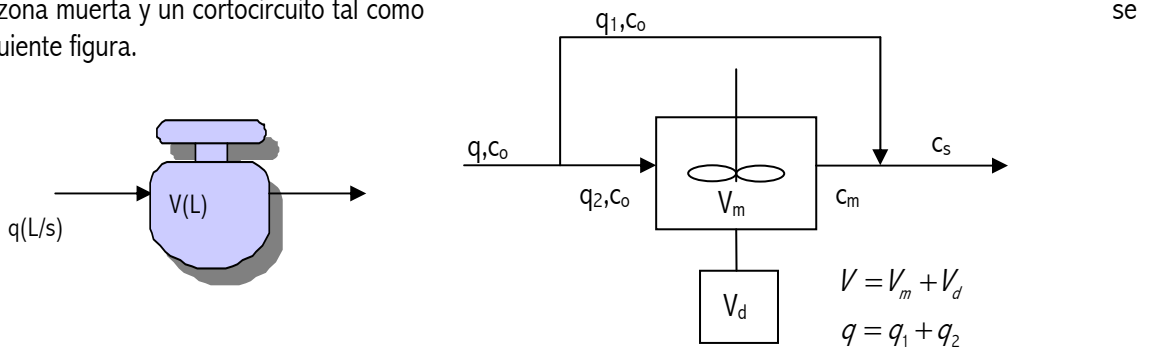
primera consideración conduce a tratamientos matemáticos simples, pero la segunda es bastante más compleja.

Un modelo combinado clásico es el propuesto por **Cholette y Cloutier**. Este modelo se describe mediante dos parámetros

1. La relación de tamaños entre etapas
2. El caudal entre y alrededor de las etapas (o el cociente entre ellos)

La obtención de la curva F para este modelo presenta uno de los métodos para obtener F(t) para otros modelos.

La aplicación a un reactor tanque agitado considera una zona muerta y un cortocircuito tal como indica en la siguiente figura.



Para una entrada en escalón tal que $c_0 = w / q$, la respuesta a la salida es $F(t) = \frac{c_s}{c_0}$ y se obtiene de

$$q_1 c_0 + q_2 c_m = q c_s$$

$$\frac{q_1}{q} + \frac{q_2}{q} \frac{c_m}{c_0} = \frac{c_s}{c_0}$$

donde $c_m = f(t)$ por lo que es necesario el balance de trazador en la región activa

$$\left(\frac{dn}{dt} \right)_m = q_2 c_0 - q_2 c_m$$

$$V_m \left(\frac{dc_m}{dt} \right) = q_2 (c_0 - c_m)$$

$$\int_0^{c_m} \frac{dc_m}{(c_0 - c_m)} = \frac{q_2}{V_m} \int_0^t dt$$

$$-\ln(c_0 - c_m) \Big|_0^{c_m} = \frac{q_2}{V_m} t = -\ln \left(\frac{c_0 - c_m}{c_0} \right) = -\ln \left(1 - \frac{c_m}{c_0} \right)$$

$$\frac{c_m}{c_0} = 1 - \exp \left(-\frac{q_2}{V_m} t \right)$$

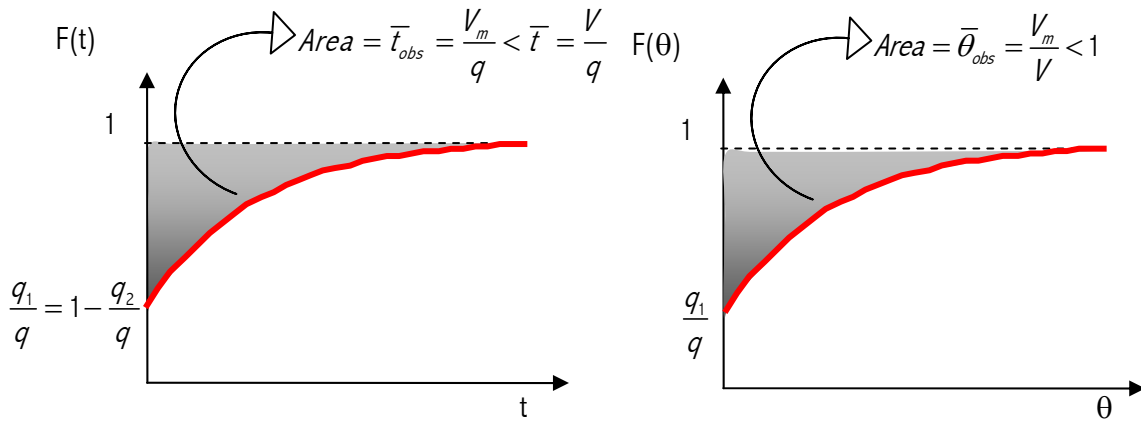
con lo que

$$F(t) = \frac{c_s}{c_0} = \frac{q_1}{q} + \frac{q_2}{q} \left[1 - \exp \left(-\frac{q_2}{V_m} t \right) \right] = 1 - \frac{q_2}{q} \exp \left(-\frac{q_2}{V_m} t \right) \quad (5.36)$$

$$F(t) = \frac{q_1}{q} U(t-0) + \frac{q_2}{q} \left[1 - \exp\left(-\frac{q_2}{V_m} t\right) \right]$$

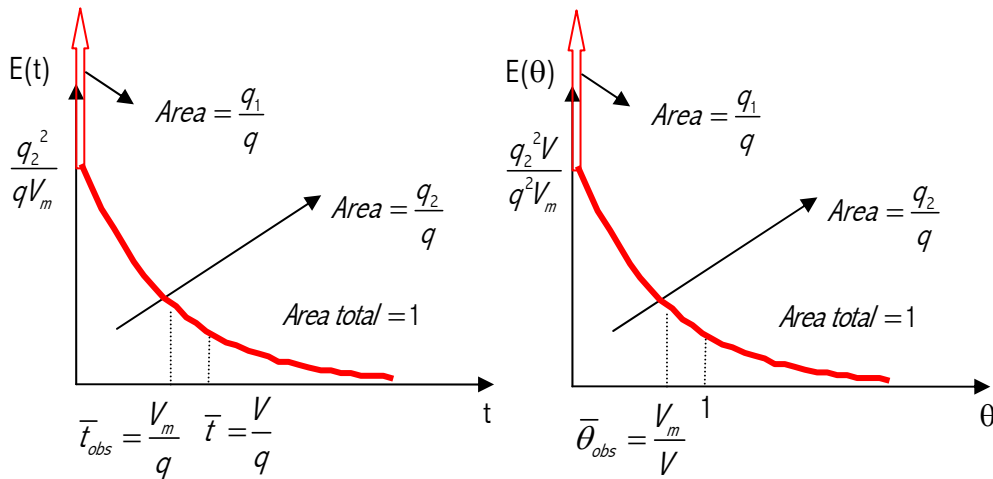
$$F(\theta) = 1 - \frac{q_2}{q} \exp\left(-\frac{q_2 V}{q V_m} \theta\right) \quad (5.37)$$

$$F(\theta) = \frac{q_1}{q} U(\theta-0) + \frac{q_2}{q} \left[1 - \exp\left(-\frac{q_2 V}{q V_m} \theta\right) \right]$$



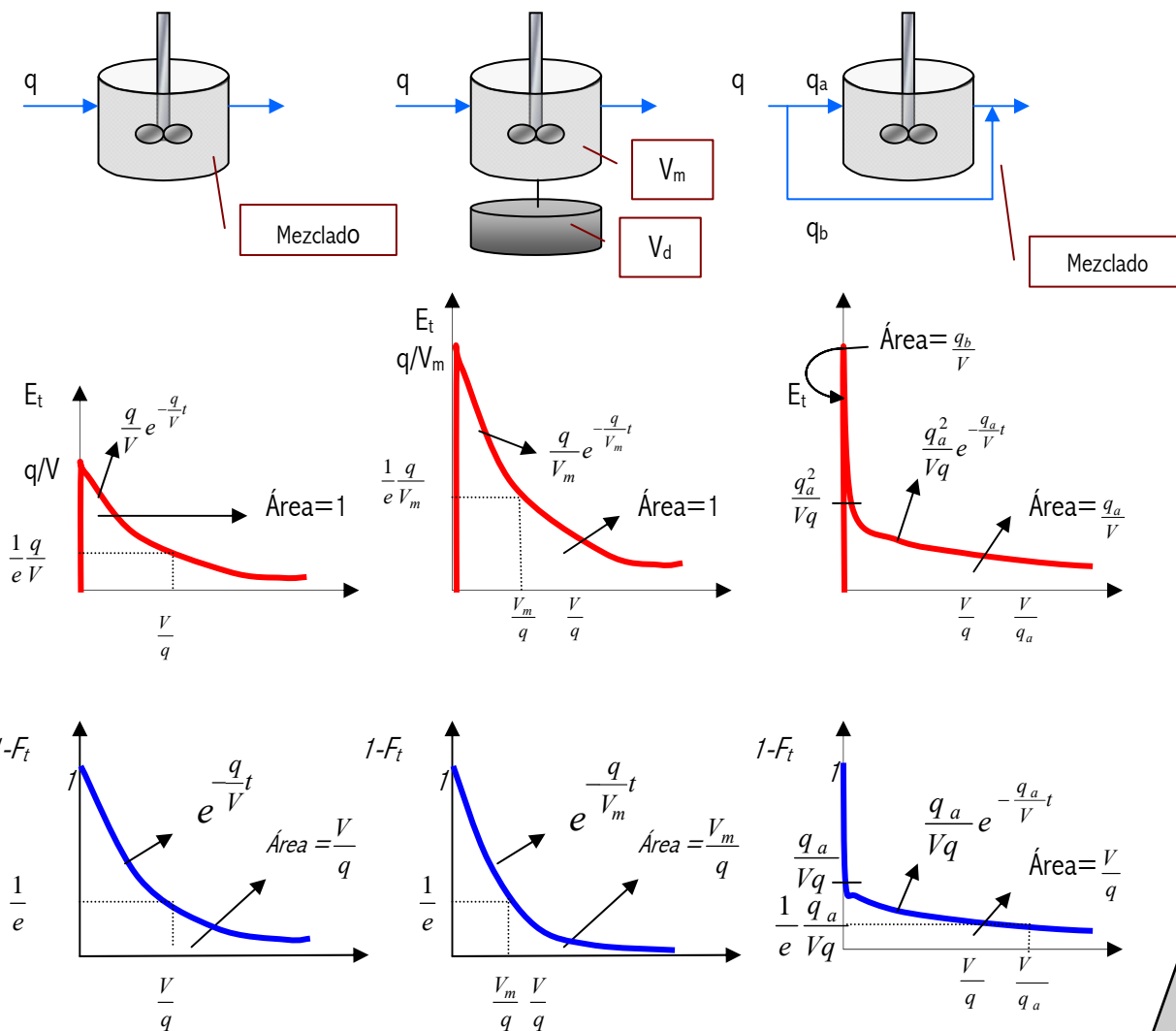
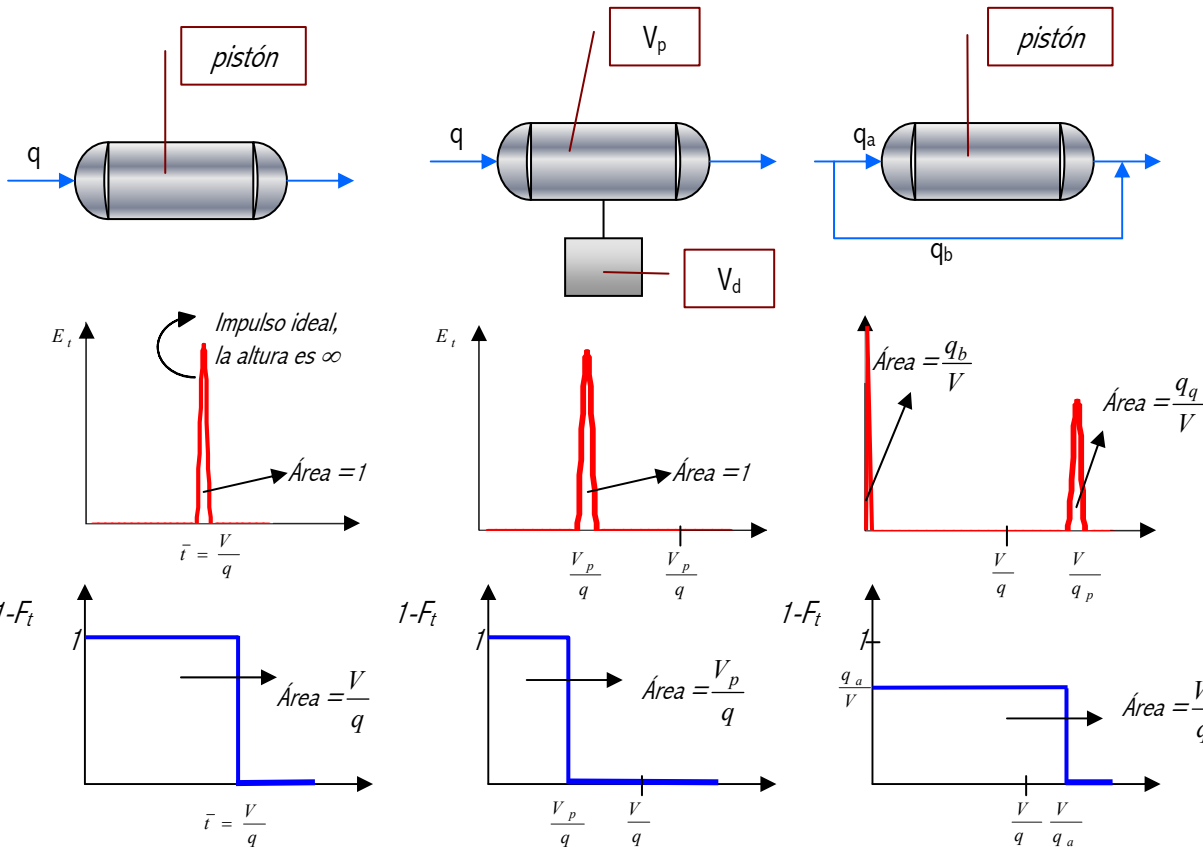
$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} = \frac{q_1}{q} \delta(t-0) - \frac{q_2}{q} \left(-\frac{q_2}{V_m}\right) \exp\left(-\frac{q_2}{V_m} t\right) = \frac{q_1}{q} \delta(t-0) + \frac{q_2^2}{q V_m} \exp\left(-\frac{q_2}{V_m} t\right) \quad (5.38)$$

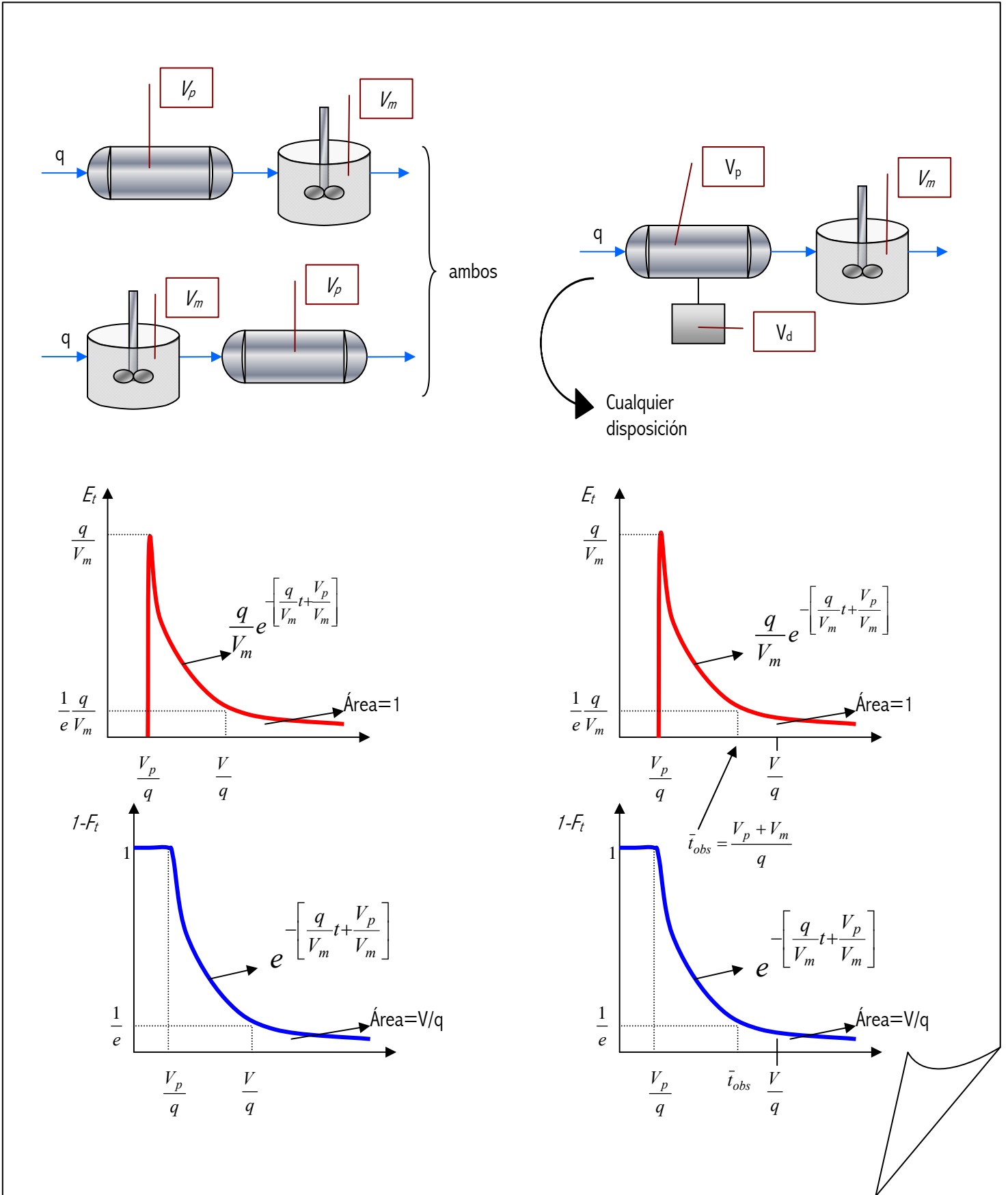
$$E(\theta) = \frac{q_1}{q} \delta(\theta-0) + \frac{q_2^2 V}{q^2 V_m} \exp\left(-\frac{q_2 V}{q V_m} \theta\right) \quad (5.39)$$

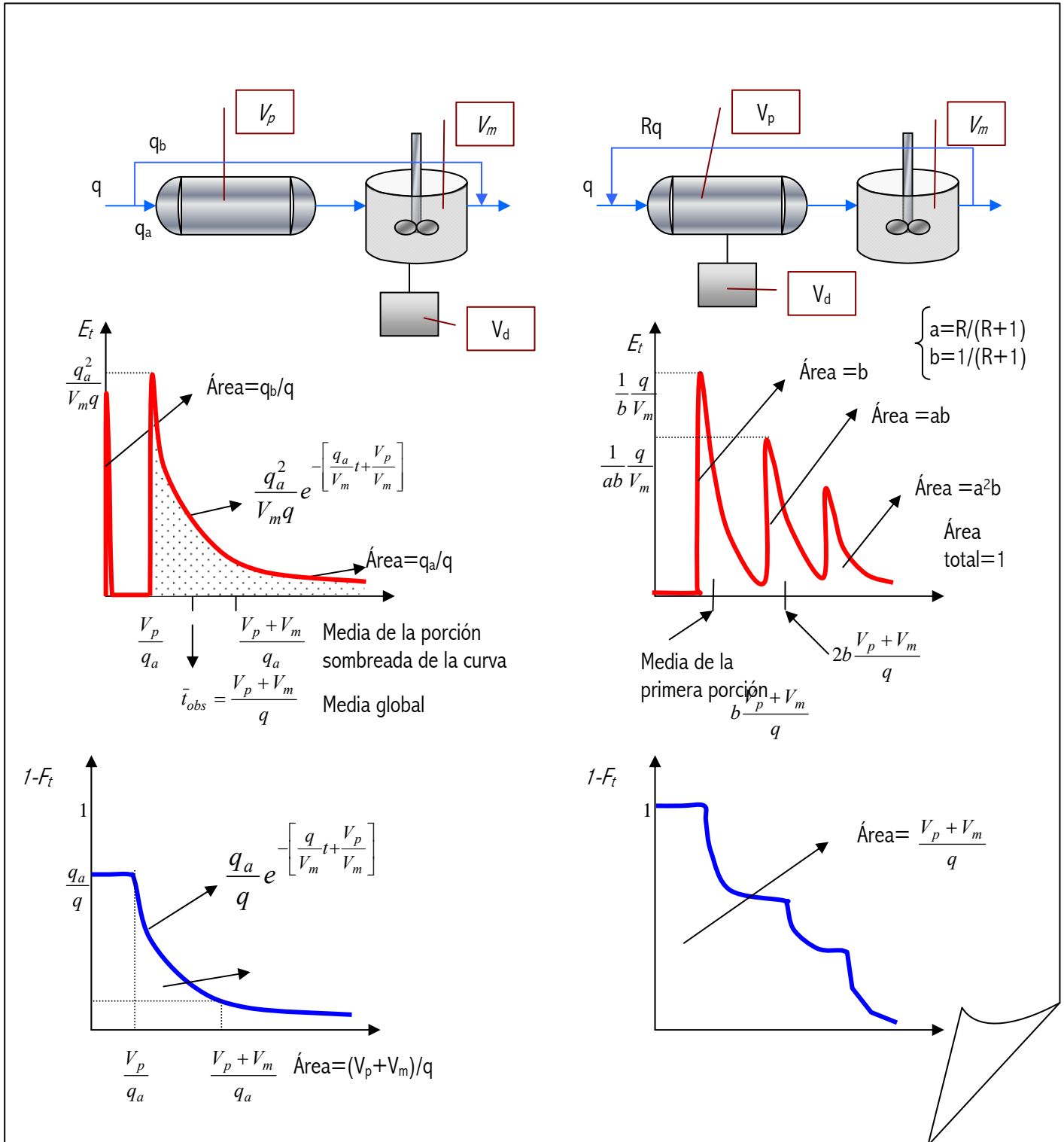


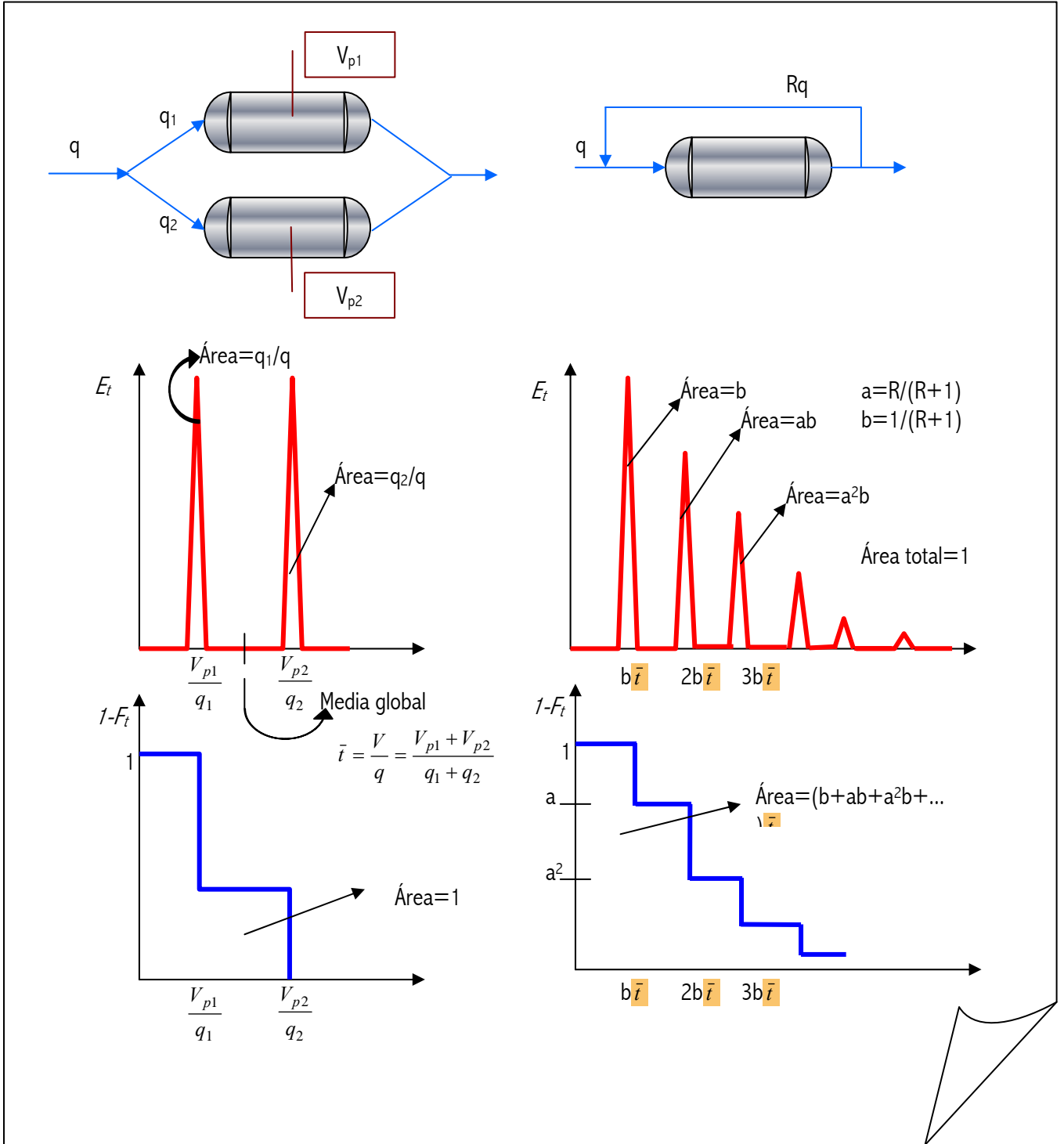
Los parámetros del modelo se deducen de la representación gráfica de $\ln(1-F(t))$ en la que la ordenada en el origen es $\ln(q_2/q)$ y la pendiente (q_2/V_m) .

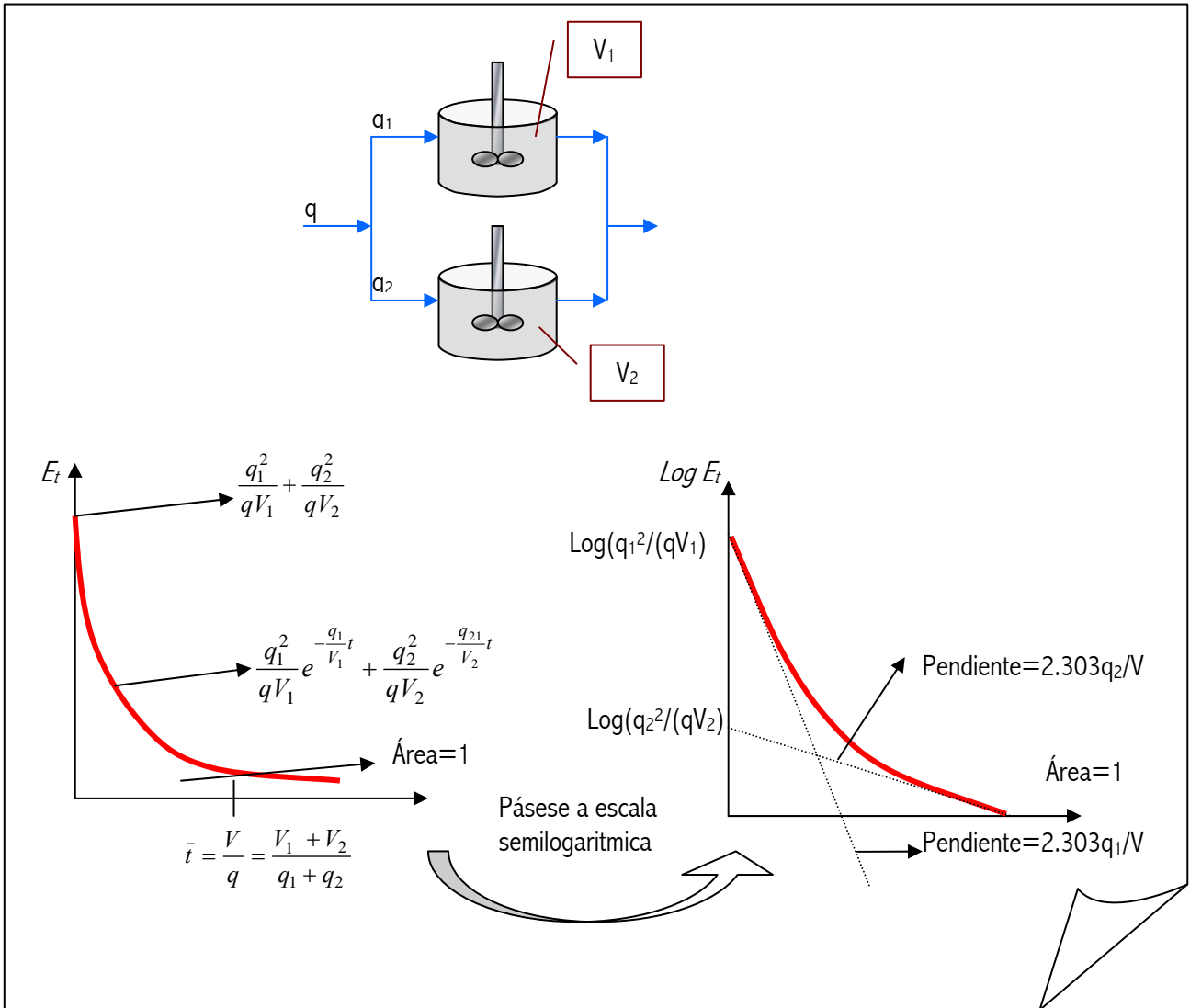
A continuación se presentan las funciones y gráficas correspondientes a otros modelos combinados.











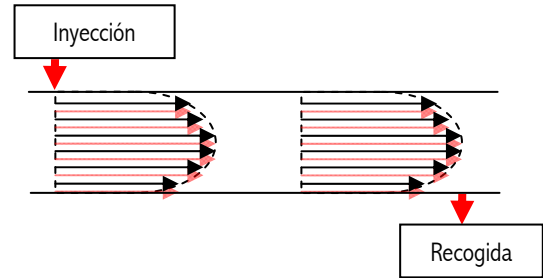
Cuanto más parámetros tenga el modelo más representa una situación particular relativa al flujo, pero justamente por ello y por su carácter empírico no permite hacer extrapolaciones. Es mejor utilizar modelos con el menor número posible de parámetros y, en la medida de lo posible, con significado físico.

5.3.4. Modelo de advección pura.

Para flujo laminar en tubos cortos, o bien flujo laminar de fluidos viscosos, no puede aplicarse el modelo de dispersión, con significado físico, ya que la desviación del flujo respecto al flujo en pistón viene producida por el perfil parabólico de velocidades. En estas situaciones es más conveniente usar el modelo de convección pura. Las funciones de distribución son, en este caso, muy sensibles al modo de introducción y medida del trazador, por lo que se distinguen las siguientes situaciones para una entrada en impulso:

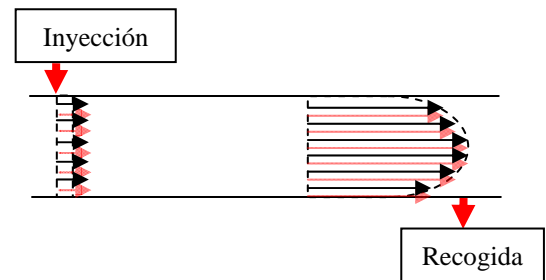
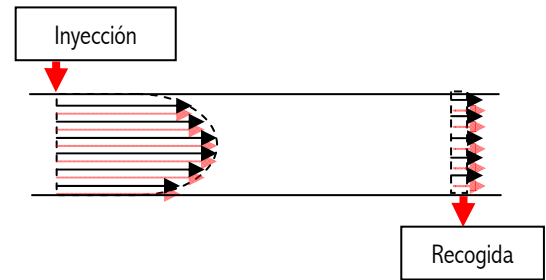
1. proporcional a la distribución parabólica de velocidades y una recogida similar, la expresión matemática de la curva E es

$$\begin{aligned}
 E(\theta) &= \frac{1}{2\theta^3} & \theta &\geq \frac{1}{2} \\
 E(t) &= \frac{E(\theta)}{\bar{t}} = \frac{\bar{t}^2}{2t^3} & t &\geq (1/2)\bar{t}
 \end{aligned}
 \tag{5.40}$$



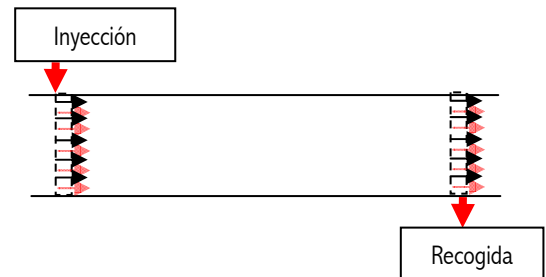
2. proporcional a la distribución parabólica de velocidades y una recogida uniforme (frente plano) o viceversa, la curva que se obtiene responde a

$$\begin{aligned}
 E^*(\theta) &= \frac{1}{2\theta^2} & \theta &\geq \frac{1}{2} \\
 E^*(t) &= \frac{\bar{t}}{2t^2} & t &\geq (1/2)\bar{t}
 \end{aligned}
 \tag{5.41}$$



3. en la que el trazador se distribuye uniformemente (frente plano) tanto a la entrada como a la salida, la ecuación a emplear es

$$\begin{aligned}
 E^{**}(\theta) &= \frac{1}{2\theta} & \theta &\geq \frac{1}{2} \\
 E^{**}(t) &= \frac{1}{2t} & t &\geq (1/2)\bar{t}
 \end{aligned}
 \tag{5.42}$$



La relación entre las citadas distribuciones es

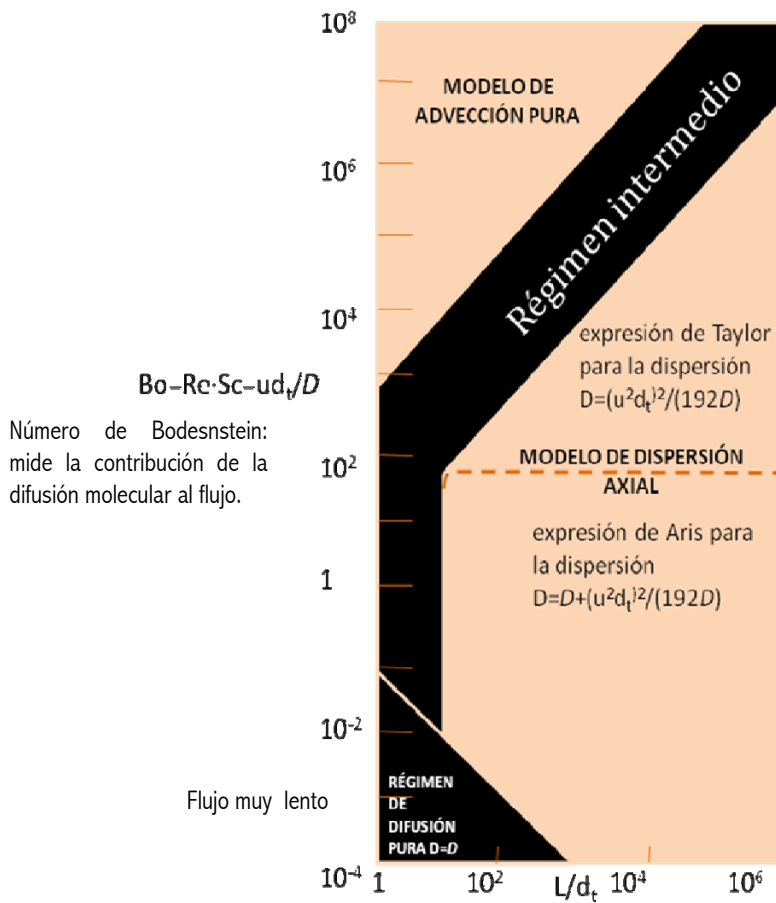
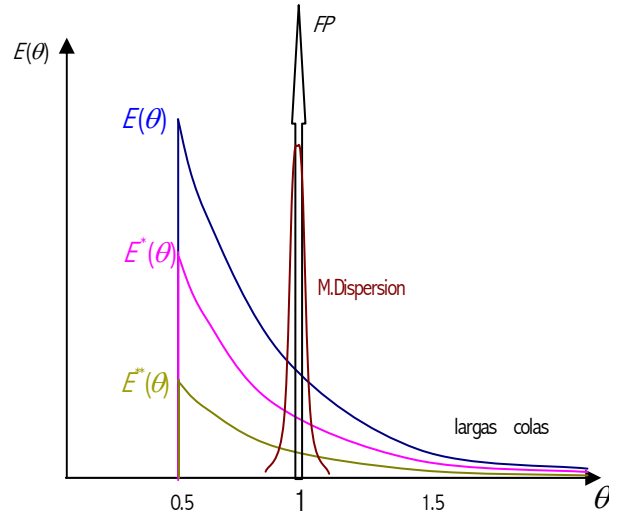
$$E(\theta) = \frac{E^*(\theta)}{\theta} = \frac{E^{**}(\theta)}{\theta^2} \quad (5.43)$$

siendo $E(\theta)$ la función distribución adecuada para la simulación del recipiente real, aunque las otras dos sean más fáciles de obtener experimentalmente.

La siguiente figura muestra la forma de las curvas anteriores.

El modelo de convección pura supone que cada elemento de fluido circula por el tubo sin interactuar con los demás, es decir, circulando por capas. En consecuencia, dadas sus propiedades físicas, los gases presentan normalmente un régimen de dispersión mientras que los líquidos pueden presentar ambos.

El siguiente diagrama permite determinar en qué régimen se está trabajando y qué modelo es el adecuado siempre que el flujo sea laminar, no siendo válido para flujo turbulento. Para ello es necesario localizar en el diagrama el punto que corresponde al fluido usado (número de Schmidt, Sc), las condiciones de flujo (número de Reynolds, Re) y la geometría del recipiente (Longitud/diámetro, L/d_t).



Predicción de la conversión en un reactor real. Influencia de la micromezcla. Micro y macrofluido. Modelo de Levenspiel.

La información que se obtiene de las funciones de distribución de edad es a nivel de MACROMEZCLA, es decir, relativa al tiempo que dichas fracciones permanecen en el tanque, pero no respecto a lo que le ocurre a dichas fracciones mientras están en el tanque ni en que localización geométrica se encuentran, MICROMEZCLA. La información de la macromezcla resulta adecuada y suficiente junto con el modelo cinético en el caso en que las interacciones de fluido no afecten a las velocidades. El único proceso en que esto ocurre es en la cinética de primer orden, en la que el proceso sólo depende de la molécula y de su permanencia en el recipiente, siendo independiente de lo que ocurre a su alrededor. Si la cinética no es lineal, orden superior a la unidad, también se requiere información del entorno puesto que las moléculas han de interaccionar.

La medida de la micromezcla requiere datos del interior del recipiente por lo que resulta de difícil medida. Sin embargo, ésta puede delimitarse claramente entre los dos extremos indicados en el apartado 5.1, el de fluido no segregado (MICROFLUIDO) y el de fluido segregado (MACROFLUIDO).



Un fluido está compuesto de numerosos microelementos que se pueden agrupar en macroelementos. Los macroelementos tienen dimensiones físicas, mientras que los microelementos no las tienen (como un punto). Cuando se considera la mezcla en un reactor respecto a los microelementos se distinguen dos niveles extremos de mezcla. En un extremo los microelementos no forman macroelementos permaneciendo independientes unos de otros y se dice que el fluido está no segregado. En el otro extremo, los microelementos se agrupan en macroelementos independientes unos de otros. Este nivel de micromezcla se denomina de completa segregación.

Si en los macroelementos hay una completa mezcla de los microelementos, cada macroelemento puede visualizarse como un reactor perfectamente agitado discontinuo. En consecuencia, la conversión a la salida puede obtenerse sumando la conversión de todos los macroelementos que salen del reactor. El modelo que calcula la conversión de un reactor con un macrofluido en el que cada macroelemento está perfectamente agitado es el **modelo de Levenspiel** (1965).

$$\left(\begin{array}{c} \text{Concentración media del} \\ \text{reactante que sale del reactor} \\ \text{sin reaccionar} \end{array} \right) = \sum_{\text{Elementos de la corriente}} \left(\begin{array}{c} \text{Concentración de} \\ \text{reactante que no ha} \\ \text{reaccionado en un} \\ \text{elemento de edad} \\ \text{entre } t \text{ y } t+dt \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \text{Fracción de la} \\ \text{corriente de salida que} \\ \text{tiene elementos de} \\ \text{edad comprendida} \\ \text{entre } t \text{ y } t+dt \end{array} \right)$$

Por tanto, para cualquier distribución de tiempos de residencia y para cualquier cinética

$$\bar{c} = \int_0^{\infty} c_{\text{elemento}} \cdot E(t) dt \quad (5.44)$$

o equivalentemente

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} &= \int_0^\infty \left(\frac{c_A}{c_{A0}} \right)_{\text{elemento}} \cdot E(t) dt \\ 1 - \bar{X}_A &= \int_0^\infty (1 - X_A)_{\text{elemento}} \cdot E(t) dt \end{aligned}} \quad (5.45)$$

Puesto que cada elemento o macroelemento se comporta como un tanque agitado perfecto en discontinuo la concentración en él se encuentra con un balance de materia

$$\frac{d(n_A)_{\text{elemento}}}{dt} = (R_A)_{\text{elemento}} \Rightarrow V_{\text{elemento}} \frac{d(c_A)_{\text{elemento}}}{dt} = V_{\text{elemento}} v_A r_{\text{elemento}} \Rightarrow \frac{d(c_A)_{\text{elemento}}}{dt} = v_A r_{\text{elemento}}$$

Así para una *cinética de primer orden irreversible* $A \rightarrow P$

$$\begin{aligned} \frac{d(c_A)_{\text{elemento}}}{dt} &= v_A r_{\text{elemento}} = -k(c_A)_{\text{elemento}} \\ \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{d(c_A)_{\text{elemento}}}{(c_A)_{\text{elemento}}} &= -\int_0^t k dt \\ (c_A)_{\text{elemento}} &= c_{A0} \exp(-kt) \\ \left(\frac{c_A}{c_{A0}} \right)_{\text{elemento}} &= e^{(-kt)} \end{aligned}$$

de modo que la concentración media a la salida de un reactor de mezcla perfecta es

$$\begin{aligned} \frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} &= \int_0^\infty \left(\frac{c_A}{c_{A0}} \right)_{\text{elemento}} \cdot E(t) dt = \int_0^\infty e^{(-kt)} \cdot \frac{e^{(-t/\bar{t})}}{\bar{t}} dt = \frac{1}{\bar{t}} \int_0^\infty e^{(-t(\frac{k+1}{\bar{t}}))} dt \\ \frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} &= \left[-\frac{1}{\bar{t}} \frac{\bar{t}}{1+k\bar{t}} e^{-t(\frac{k+1}{\bar{t}})} \right]_0^\infty = \frac{1}{1+k\bar{t}} \end{aligned}$$

idéntico valor que para microfluido. De igual manera para un reactor de flujo en pistón

$$\begin{aligned} \frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} &= \int_0^\infty \left(\frac{c_A}{c_{A0}} \right)_{\text{elemento}} \cdot E(t) dt = \int_0^\infty e^{(-kt)} \cdot \delta(t - \bar{t}) dt \\ \frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} &= e^{(-k\bar{t})} \end{aligned}$$

Para una *cinética de segundo orden irreversible* en el caso de considerar un reactor ideal de flujo en pistón

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \int_0^\infty \left(\frac{c_A}{c_{A0}} \right)_{\text{elemento}} \cdot E(t) dt = \int_0^\infty \frac{1}{1+k c_{A0} t} \cdot \delta(t - \bar{t}) dt = \frac{1}{1+k c_{A0} \bar{t}}$$

siendo de nuevo igual a la expresión correspondiente a un microfluido. De hecho, puesto que el modelo ideal de flujo en

pistón no presenta mezcla, el tratamiento de microfluído y macrofluído conducen al mismo resultado para cualquier cinética.

En el caso de considerar un reactor de mezcla perfecta el resultado no es el mismo considerando macro o microfluído si la cinética no es lineal. Así pues, para macrofluído

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \int_0^\infty \left(\frac{c_A}{c_{A0}} \right)_{\text{elemento}} \cdot E(t) dt = \int_0^\infty \frac{1}{1 + kc_{A0}t} \cdot \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}} dt$$

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \frac{e^{1/R}}{R} \cdot \text{ei} \left(\frac{1}{R} \right)$$

$$R = kc_{A0}\bar{t}$$

$$\text{ei} \left(\frac{1}{R} \right) = - \int_{1/R}^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt \equiv \text{integral exponencial}$$

mientras que para microfluído

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4kc_{A0}\bar{t}}}{2kc_{A0}\bar{t}} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4R}}{2R}$$

Para el caso del reactor de mezcla perfecta el resultado en caso de micro o macrofluído puede desarrollarse en serie

$$\begin{array}{l} \text{Macrofluído} \quad \frac{c_A}{c_{A0}} = 1 - 1!R + 2!R^2 - 3!R^3 + \dots \\ \text{Microfluído} \quad \frac{c_A}{c_{A0}} = 1 - R + 2R^2 - 5R^3 + \dots \end{array}$$

Lo cual indica que en un reactor de mezcla perfecta la conversión es mayor en el caso de macrofluído, siempre y cuando R sea grande. Si R es pequeño la diferencia entre conversiones es poca.

$$\left(\frac{c_A}{c_{A0}} \right)_{\text{MACROFLUIDO}}^{MP} < \left(\frac{c_A}{c_{A0}} \right)_{\text{MICROFLUIDO}}^{MP}$$

$$(X_A)_{\text{MACROFLUIDO}}^{MP} > (X_A)_{\text{MICROFLUIDO}}^{MP}$$

La comparación de los volúmenes necesarios para una determinada conversión da una idea de la influencia de la segregación. Así pues para $n > 1$ el flujo segregado es más eficaz (a V fijo $X_{\text{Macro}} > X_{\text{Micro}}$, a X fija $V_{\text{Macro}} < V_{\text{Micro}}$) mientras que para $n < 1$ lo es el no segregado (a V fijo $X_{\text{Macro}} < X_{\text{Micro}}$, a X fija $V_{\text{Macro}} > V_{\text{Micro}}$).

La siguiente tabla muestra las ecuaciones de conversión en reactores ideales para macro y microfluidos con $\varepsilon = 0$.

	FLUJO EN PISTÓN	MEZCLA PERFECTA	
	MICRIFLUIDO o MACROFLUIDO	MICROFLUIDO	MECROFLUIDO
cinética de primer orden irreversible	$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = e^{(-k\bar{t})}$	$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \left[-\frac{1}{\bar{t}} \frac{\bar{t}}{1+k\bar{t}} e^{-t\left(\frac{k+1}{\bar{t}}\right)} \right]_0^\infty = \frac{1}{1+k\bar{t}}$	
cinética de segundo orden irreversible	$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \frac{1}{1+kc_{A0}\bar{t}}$	$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{-1 + \sqrt{1+4kc_{A0}\bar{t}}}{2kc_{A0}\bar{t}}$	$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \frac{e^{1/R}}{kc_{A0}\bar{t}} \cdot ei\left(\frac{1}{kc_{A0}\bar{t}}\right)$ $ei\left(\frac{1}{kc_{A0}\bar{t}}\right) = -\int_{1/kc_{A0}\bar{t}}^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt$
cinética de orden n irreversible	$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = (1+(1+n)R)^{1/(n-1)}$ $R = \frac{1}{n-1} \left[\left(\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}}\right)^{1-n} - 1 \right]$	$\left(\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}}\right)^n R + \frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} - 1 = 0$ $R = \left[1 - \left(\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}}\right) \right] \left(\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}}\right)^n$	$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \int_0^\infty \left(1+(n-1)c_{A0}^{n-1}kt\right)^{1/(1-n)} \cdot \frac{e^{(-t/\bar{t})}}{\bar{t}} dt$
Cualquier cinética	el tratamiento de microfluido y macrofluido conducen al mismo resultado	$\frac{dn_A}{dt} = \sum_{m=1}^T w_{m,A} + R_A$	$\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \int_0^\infty \left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)_{\text{elemento}} \cdot \frac{e^{(-t/\bar{t})}}{\bar{t}} dt$

En el caso de calcular la conversión del reactor real aplicado el modelo de dispersión axial para una reacción de primer orden tanto para macrofluido como para microfluido se tiene (5.46)

$$1 - X_A = \frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{4a \exp\left(\frac{1}{2} \frac{vL}{D}\right)}{(1+a)^2 \exp\left(\frac{a}{2} \frac{vL}{D}\right) - (1-a)^2 \exp\left(-\frac{a}{2} \frac{vL}{D}\right)} = \frac{4a \exp\left(\frac{1}{2} Pe\right)}{(1+a)^2 \exp\left(\frac{a}{2} Pe\right) - (1-a)^2 \exp\left(-\frac{a}{2} Pe\right)}$$

con $a = \sqrt{1 + 4k\bar{t} \left(\frac{D}{vL}\right)}$
 si $\frac{D}{vL} (k\bar{t})^2 \ll 1$

$$1 - X_A = \frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \exp\left[-k\bar{t} + (k\bar{t})^2 \left(\frac{D}{vL}\right)\right] = \exp\left[-k\bar{t} + \left(\frac{k^2 \sigma_t^2}{2}\right)\right]$$

En el caso del modelo de tanques en serie para una reacción de orden 1 en el caso de macro y microfluido

$$1 - X_A = \frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \frac{1}{(1 + k\bar{t}_i)^N} = \frac{1}{(1 + k\bar{t} / N)^N} \quad (5.47)$$

Y para una reacción de orden 2 ($A \rightarrow P$ o $A+B \rightarrow P$ con $c_{A0} = c_{B0}$)

Macrofluido $\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \int_0^\infty \frac{1}{1 + kc_{A0}t} E(t) dt = \left(\frac{N}{\bar{t}}\right)^N \frac{1}{(N-1)!} \int_0^\infty \frac{t^{N-1}}{1 + kc_{A0}t} e^{-\frac{Nt}{\bar{t}}} dt$

Microfluido $\frac{\bar{c}_A}{c_{A0}} = \frac{1}{1 + kc_{A0}\bar{t}_i} \left(-2 + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{-1 + \dots 2\sqrt{-1 + 4kc_{A0}\bar{t}}}} \right) \quad N \text{ raíces cuadradas}$

En general para macrofluido se calcula por la ecuación de Levenspiel y para microfluido aplicando la ecuación de diseño a cada tanque de la serie.

Para el modelo de advección pura es en esencia un comportamiento de macrofluido por lo que se aplica la ecuación de Levenspiel, siendo importante convertir las curvas E^* y E^{**} en E .

Para los modelos combinados tanto en macrofluido como en microfluido hay que combinar adecuadamente los comportamientos de cada zona del reactor.