

FORMULACIÓN DE LAS ECUACIONES DE DISEÑO DE UN REACTOR QUÍMICO. UN PROBLEMA DE MODELADO MATEMÁTICO

*FORMULATION OF THE DESIGN EQUATIONS OF A CHEMICAL
REACTOR. A PROBLEM IN MATHEMATICAL MODELLING*

Alberto Arturo Herrera Becerra

UNAM, Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, México
alberto.herrera@icat.unam.mx

Rafael Prieto Meléndez

UNAM, Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, México
rafael.prieto@icat.unam.mx

Gerardo Calva Olmos

UNAM, Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, México
gerardo.calva@icat.unam.mx

Alejandro Padrón Godínez

UNAM, Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, México
alejandro.padron@icat.unam.mx

Recepción: 8/noviembre/2024

Aceptación: 27/diciembre/2024

Resumen

En este documento se describe una estrategia de modelado matemático muy poco usada en la academia e industria con la cual se puede formular la cantidad más pequeña posible de ecuaciones de diseño para un sistema reactivo dado. Esto se logra incorporando los conceptos estequiométricos de reacciones independientes y dependientes en las ecuaciones de balance de masa. Adicionalmente, las ecuaciones de diseño se pueden expresar de una forma más general y clara introduciendo variables intensivas adimensionales, reduciendo la cantidad de parámetros característicos. La estrategia se describe para los casos básicos de reactores ideales, pero puede ser extendida a casos más generales.

Palabras Clave: Ecuaciones de Balance, Modelado Matemático, Reactores Químicos, Sistemas No Lineales.

Abstract

In this paper is described a mathematical modeling strategy rarely used in academia and industry with which the smallest possible number of design equations can be formulated for a given reactive system. This is achieved by incorporating the stoichiometric concepts of independent and dependent reactions into mass balance equations. In addition, design equations can be expressed in a more general and clear way by introducing dimensionless intensive variables, reducing the number of characteristic parameters. The strategy is described for the basic cases of ideal reactors but can be extended to more general cases.

Keywords: *Balance Equations, Chemical Reactors, Mathematical Modelling, Non-linear Systems.*

1. Introducción

En esta contribución se presenta un enfoque poco utilizado en los textos de diseño y análisis de reactores químicos para construir precisamente las llamadas ecuaciones de diseño del reactor. Este enfoque se propone y desarrolla en [Mann, 2009], a partir de los conceptos introducidos en textos clásicos como [Aris, 1965] y [Fogler, 2005]. El enfoque se basa en el uso del concepto estequiométrico de reacciones independientes y dependientes, y se complementa con la introducción de variables adimensionales. Las ecuaciones que resultan se denominan ecuaciones de diseño basadas en la reacción.

Debido a que en la operación de todo reactor químico se presentan cambios en la composición de la mezcla de reacción, es necesario llevar a cabo balances de masa de las especies individuales. Además, dado que las operaciones que se consideran involucran reacciones químicas, es conveniente expresar las cantidades de las especies en términos de moles, más que en términos de masa. De manera complementaria, los balances de energía se usan principalmente para expresar las variaciones en temperatura durante la operación del reactor. En este caso, es necesario hacer primero una breve revisión de las cantidades termodinámicas básicas y las principales relaciones entre ellas. En especial, se debe revisar la definición del calor de reacción y de la constante de equilibrio de una reacción,

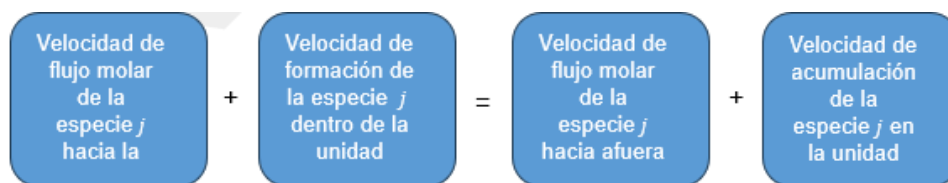
considerando su dependencia en las variables de estado (principalmente temperatura y presión) del sistema de reacción. Una presentación introductoria, pero rigurosa, de los balances de masa, así como de los balances de energía se encuentran en el libro [Murphy, 2007].

El documento se enfoca específicamente en la presentación de una descripción, breve pero rigurosa, de los balances de masa de las especies en la formulación de las ecuaciones de diseño, siguiendo la propuesta hecha en [Mann 2009]. Así, el documento comienza con una presentación del balance macroscópico de especies químicas para derivar las llamadas ecuaciones de diseño basadas en las especies para cualquier tipo de reactor químico. Después se usan las ecuaciones de diseño generales para describir las diferentes configuraciones de reactores comúnmente usadas en el análisis básico de reactores —el reactor por lotes, el reactor de tanque continuamente agitado, y el reactor en flujo tampón, todos ellos considerados como modelos ideales. Luego se derivan las ecuaciones de diseño basadas en la reacción para las tres configuraciones de reactores ideales. Se finaliza la presentación mostrando las ecuaciones de diseño basadas en la reacción reducidas a formas adimensionales y proporcionando una interpretación de su significado físico.

2. Métodos

Balances macroscópicos de especies

La proposición general de conservación de la masa de la especie química j en una unidad de proceso químico tiene la forma mostrada en la Figura 1.



Fuente: elaboración propia.

Figura 1 Conservación de la masa de la especie j en una unidad de proceso químico.

En general, los balances de masa de las especies se llevan a cabo de una de dos formas posibles —ya sea como balances *microscópicos*, ya sea como balances

macroscópicos. Una descripción rigurosa de estos enfoques se puede encontrar en [Froment, 1990]. Los balances microscópicos de las especies, a menudo referidos como las “ecuaciones de continuidad de las especies”, se llevan a cabo sobre un elemento diferencial y describen los fenómenos fisicoquímicos que tienen lugar en un “punto” dado del reactor. Cuando las especificaciones anteriores son integradas a todo el volumen del reactor se obtienen las ecuaciones de diseño, basadas en las especies; estas ecuaciones describen la operación del reactor. Por su parte, los balances macroscópicos se llevan a cabo sobre el reactor completo, o en una gran porción de él, y proporcionan directamente las ecuaciones de diseño. En este documento se hace uso únicamente del enfoque macroscópico.

Para llevar a cabo un balance macroscópico de especies, es necesario realizar un balance de especies químicas sobre todo un reactor. Se considera pues un reactor arbitrario de volumen V_R con una línea de entrada y una línea de salida. Para describir la operación del reactor se deben considerar los flujos a través de todo el reactor, así como las reacciones químicas que están ocurriendo dentro del reactor. No se imponen restricciones adicionales sobre la unidad, excepto que las reacciones químicas son homogéneas, esto es, ocurren en toda la unidad.

Con base en las consideraciones anteriores, la ecuación de balance de la especie j sobre todo el reactor está dada por la Ecuación 1.

$$+G_j = F_{j_{out}} + \frac{dN_j}{dt} \quad (1)$$

En la Ecuación 1, $F_{j_{in}}$ y $F_{j_{out}}$ son las velocidades de flujo molar de la especie j hacia adentro y hacia afuera del reactor, respectivamente; N_j es la cantidad de la especie j , en moles; t es el tiempo, típicamente medido en segundos. Siguiendo las recomendaciones de la IUPAC, denominamos a las variables N_j cantidades de sustancia y no número de moles, véase el documento [Cohen, 2008].

Mención especial merece el término G_j , o *término de generación*, en la Ecuación 1, el cual corresponde a la velocidad de formación de la especie j dentro de todo el reactor y por medio de todas las reacciones químicas. Para que la Ecuación de balance 1 sea útil, se deben establecer expresiones apropiadas para el término de

generación G_j . Cuando existen diferentes condiciones en diferentes puntos del reactor, las velocidades de reacción (r_j) de las diferentes especies que forman al sistema químico varían de un punto a otro del reactor. Si se considera ahora un elemento diferencial de volumen dV y se expresa la velocidad a la que es generada la especie j en dicho elemento por dG_j , se establece la relación $dG_j = (r_j)dV$. En consecuencia, la velocidad a la que es generada la especie j en todo el reactor está dada por la Ecuación 2.

$$G_j = \int_{V_R} dG_j = \int_{V_R} (r_j)dV \quad (2)$$

Hay que recordar que V_R es el volumen del reactor. Sustituyendo la Ecuación 2 en la Ecuación 1 y reacomodando los términos se obtiene la Ecuación 3.

$$F_{j_{in}} - F_{j_{out}} + \int_{V_R} (r_j)dV = \frac{dN_j}{dt} \quad (3)$$

La expresión 3 es la forma integral de la ecuación de diseño general basada en una especie; además, la Ecuación 3 está escrita en términos de la especie j .

Para obtener expresiones útiles a partir de la ecuación de diseño general se debe contar con una expresión de la velocidad de reacción (r_j) de la especie j en cualquier punto del reactor. Para lograr esto, se deben conocer las concentraciones locales de todas las especies químicas que forman al sistema químico, así como las temperaturas locales y otras variables de estado involucradas en la ecuación de velocidad. Para obtener estas cantidades, se deben resolver la ecuación de continuidad global, las ecuaciones de continuidad de las especies individuales, y la ecuación de balance de energía. Esta es una tarea de modelado formidable, y en la mayoría de las situaciones de interés práctico no es nada sencillo reducir las expresiones obtenidas a ecuaciones que tengan formas útiles, incluso para llevar a cabo un análisis numérico o un análisis aproximado. En consecuencia, en la mayoría de las investigaciones sobre la operación de reactores se aplica la ecuación de diseño general a configuraciones simplificadas de reactores; los modelos matemáticos que se obtienen describen las operaciones límite de muchos reactores

reales. Estos casos límite, o reactores ideales, son (a) los reactores por lotes bien mezclados y (b) los reactores continuos en estado (o régimen) estacionario. En la sección que sigue se describe la construcción de las ecuaciones de diseño de las tres principales configuraciones límite para los reactores químicos.

Reactor por lotes ideal

Para un reactor por lotes sucede que $F_{j_{out}} = F_{j_{in}} = 0$ y, en consecuencia, la ecuación de diseño general se reduce a la Ecuación 4.

$$\frac{dN_j}{dt} = \int_{V_R} (r_j) dV \quad (4)$$

En el caso particular de un reactor bien mezclado existen las mismas condiciones de concentración y temperatura en todas las partes del reactor. Cuando todo esto sucede, el término (r_j) es el mismo en todos los puntos del reactor. Tomando en cuenta estas consideraciones, la Ecuación 4 se reduce a la Ecuación 5. Esta es la ecuación de diseño basada en las especies para un reactor por lotes *ideal* escrita en términos de la especie j .

$$\frac{dN_j}{dt} = (r_j)V_R(t) \quad (5)$$

El reactor de tanque continuamente agitado

Un reactor de tanque continuamente agitado (CSTR) es un modelo de reactor basado en dos consideraciones fundamentales: (i) su operación esencial es en estado estacionario, y (ii) existen las mismas condiciones en cualquier punto del interior del reactor debido a un mezclado intenso. Debido a la consideración (i), operación en estado estacionario, el término de acumulación en la ecuación de diseño general se anula. Adicionalmente, debido a que existen las mismas condiciones en todos los puntos del reactor, la velocidad de reacción (r_j) es la misma en todo el reactor y, en particular, es la misma en el efluente del reactor $(r_j)_{out}$. Con todo esto, la ecuación de diseño general, basada en la especie j , se reduce a la Ecuación 6.

$$F_{j_{out}} - F_{j_{in}} = (r_j)_{out} V_R \quad (6)$$

La Ecuación 6 es la ecuación de diseño basada en las especies para un CSTR, escrita en términos de la especie j . La Ecuación 6 establece una relación no simple entre el volumen del reactor V_R , las velocidades de flujo de la especie j a la entrada y salida del reactor, $F_{j_{in}}$ y $F_{j_{out}}$, respectivamente, y la velocidad de reacción (r_j) de la especie j . Debido a que no siempre se aclara explícitamente, es conveniente remarcar que la Ecuación 6 sólo es válida para una operación en estado estacionario.

Reactor en flujo pistón

El reactor en flujo pistón (PFR) es un modelo de reactor basado en dos consideraciones: (i) una operación en estado estacionario, y (ii) un perfil de velocidad plano (un flujo pistón) con las mismas condiciones existiendo en cualquier área de sección transversal dada, esto es, no hay gradientes de concentración o de temperatura en la dirección perpendicular al flujo. Ahora bien, debido a que tanto las concentraciones de las especies como las velocidades de reacción de las especies (r_i) cambian a lo largo del reactor, el análisis de la operación del reactor se basa en la consideración de un volumen diferencial dV_R , dado por la Ecuación 7.

$$(r_j)dV_R = dF_j + \frac{dN_j}{dt} \quad (7)$$

La Ecuación 7 se puede obtener de la ecuación general de diseño 3 llevando a cabo una diferenciación. Ahora bien, para una operación en estado estacionario, el término de acumulación de la ecuación de diseño general se anula y, con esto, la Ecuación 7 se reduce a la Ecuación 8.

$$dF_j = (r_j)dV_R \quad (8)$$

La Ecuación 8 se conoce como la ecuación diferencial de diseño basada en especies para un PFR, escrita en términos de la especie j . De manera similar a como ocurre con el CSTR, se debe remarcar que la Ecuación 8 se establece para una operación en estado estacionario. De manera implícita, la Ecuación 8 describe una relación entre la velocidad de flujo de las especies, tanto a la entrada $F_{j_{in}}$ como

a la salida del reactor $F_{j_{out}}$, la velocidad de formación de las especies (r_j), y el volumen del reactor V_R para un reactor operando en flujo pistón.

3. Resultados

Ecuaciones de diseño basadas en la reacción

En esta sección se presenta un procedimiento para la formulación de ecuaciones de diseño basadas en las reacciones. Esta forma de las ecuaciones de diseño permite analizar de manera más efectiva las propiedades de los diferentes tipos de reactores. Las ecuaciones de diseño basadas en las reacciones se derivan para los tres tipos principales de reactores ideales.

Reactor por lotes ideal

En la sección Métodos se estableció que cuando existen las mismas condiciones de temperatura y de concentración a través del sistema (debido a un buen mezclado), la velocidad de formación (r_j) de la especie j es la misma en todos los puntos del reactor, por lo que la ecuación de diseño para el reactor por lotes ideal está dada por la Ecuación 5. Ahora bien, la cantidad de la especie j , $N_j(t)$, se puede expresar en términos de las cantidades de las reacciones independientes $X_m(t)$ usando la relación estequiométrica, Ecuación 9.

$$N_j(t) = N_j(0) + \sum_m^{n_I} (s_j)_m X_m(t). \quad (9)$$

Una derivación de la Ecuación 9 se puede encontrar en [Smith, 1979]. En la Ecuación 9, $(s_j)_m$ es el coeficiente estequiométrico de la especie j en la reacción independiente m ; por su parte, $N_j(0)$ es la cantidad inicial de la especie j . Lo importante de esto es que, con base en el análisis estequiométrico, se ha determinado que el proceso químico puede ser descrito usando n_I reacciones independientes y no todas las reacciones que están ocurriendo. Cada una de las especies químicas que forman parte de la mezcla de reacción satisface una relación estequiométrica de la Ecuación 9.

Diferenciando la Ecuación 9 con respecto al tiempo se obtiene la Ecuación 10.

$$\frac{dN_j}{dt} = \sum_m^{n_I} (s_j)_m \frac{dX_m}{dt} \quad (10)$$

Se considera ahora que la velocidad total de formación de la especie j está dada por la Ecuación 11.

$$(r_j) = \sum_{i=1}^{n_R} (s_j)_i r_i \quad (11)$$

Se hace notar que la Ecuación 11 involucra a todas las reacciones que ocurren en el reactor; n_R es precisamente el número total de reacciones. Sustituyendo las dos Ecuaciones 10 y 11 en la Ecuación 5, el diseño toma la Ecuación 12.

$$\sum_m^{n_I} (s_j)_m \frac{dX_m}{dt} = \sum_{i=1}^{n_R} (s_j)_i r_i V_R(t) \quad (12)$$

Debe ser claro que la suma en el lado izquierdo de la Ecuación 12 se realiza únicamente sobre las reacciones *independientes*, mientras que la suma en el lado derecho es sobre *todas* las reacciones que están ocurriendo en el reactor. Ahora bien, la expresión en el lado derecho de la Ecuación 12 se puede escribir como una suma de reacciones dependientes e independientes, con lo que se obtiene la Ecuación 13.

$$\sum_m^{n_I} (s_j)_m \frac{dX_m}{dt} = \left(\sum_m^{n_I} (s_j)_m r_m + \sum_k^{n_D} (s_j)_k r_k \right) V_R(t) \quad (13)$$

En la Ecuación 13, la cantidad n_D es el número de reacciones dependientes, y se debe satisfacer la restricción $n_R = n_I + n_D$. El coeficiente estequiométrico de la especie j en la reacción dependiente k , $(s_j)_k$, se relaciona con el coeficiente estequiométrico de la especie j en las reacciones independientes, $(s_j)_m$, por la Ecuación 14.

$$\sum_m^{n_I} \alpha_{km} (s_j)_m = (s_j)_k \quad (14)$$

En la Ecuación 14, el factor α_{km} es el multiplicador de la reacción independiente m para obtener la reacción dependiente k . Así, sustituyendo la Ecuación 14 en la Ecuación 13 se obtiene la Ecuación 15.

$$\sum_m^{n_I} (s_j)_m \frac{dX_m}{dt} = \left[\sum_m^{n_I} (s_j)_m r_m + \sum_k^{n_D} \sum_m^{n_I} \alpha_{km} (s_j)_m r_k \right] V_R(t) \quad (15)$$

Ahora bien, debido a que todos los multiplicadores α_{km} son constantes, se puede intercambiar el orden de las sumas en el segundo término del paréntesis del lado derecho, para obtener la Ecuación 16. En la Ecuación 16 se puede observar que los coeficientes y sumas de todos los

$$\sum_m^{n_I} (s_j)_m \frac{dX_m}{dt} = \left[\sum_m^{n_I} (s_j)_m r_m + \sum_m^{n_I} (s_j)_m \sum_k^{n_D} \alpha_{km} r_k \right] V_R(t) \quad (16)$$

$$\frac{dX_m}{dt} = \left(r_m + \sum_k^{n_D} \alpha_{km} r_k \right) V_R(t) \quad (17)$$

La Ecuación 17 es la ecuación de diseño basada en las reacciones para un reactor por lotes ideal, escrita en términos de la reacción m . Para describir la operación de un reactor en el que ocurren múltiples reacciones químicas, se tiene que escribir (y luego resolver) la Ecuación 17 para cada una de las reacciones independientes. Cabe destacar que la ecuación de diseño basada en las reacciones es invariante respecto a la especie específica usada en su derivación.

Reactor en flujo pistón

La ecuación de diseño para un reactor diferencial en flujo estacionario, escrita en términos de la especie j , está dada por la Ecuación 8. En este caso, la velocidad de flujo molar local F_j de la especie j es conveniente expresarla en términos de las cantidades de las reacciones independientes por medio de la Ecuación 18.

$$F_j = F_{j_0} + \sum_m^{n_I} (s_j)_m \dot{X}_m \quad (18)$$

Diferenciando la Ecuación 18 se obtiene la Ecuación 19.

$$dF_j = \sum_m^{n_I} (s_j)_m d\dot{X}_m \quad (19)$$

Sustituyendo las Ecuaciones 19 y 11 en la Ecuación 8, se obtiene la nueva ecuación de diseño (Ecuación 20).

$$\sum_m^{n_I} (s_j)_m \frac{d\dot{X}_m}{dV_R} = \sum_i^{n_R} (s_j)_i r_i \quad (20)$$

En la Ecuación 20 se puede hacer una observación similar a la que se hizo en el caso del reactor por lotes. La suma en el lado izquierdo de la igualdad anterior es únicamente sobre las reacciones independientes, mientras que la suma en el lado derecho de la igualdad es sobre todas las reacciones que ocurren en el reactor. Así pues, (se procede de manera similar a cómo se hizo en el caso del reactor por lotes.) Primero, se escribe la suma en el lado derecho de la igualdad como dos sumas: una sobre las reacciones dependientes, la otra sobre las reacciones independientes. Luego se expresa el coeficiente estequiométrico de la especie j en la reacción dependiente k , $(s_j)_k$, en términos del coeficiente estequiométrico de la especie j en las reacciones independientes, $(s_j)_m$, incorporando los multiplicadores α_{km} . Finalmente, se intercambia el orden de las sumas, se relacionan los términos similares, y se obtiene la Ecuación 21.

$$\frac{d\dot{X}_m}{dV_R} = r_m + \sum_k^{n_D} \alpha_{km} r_k \quad (21)$$

Esta es la ecuación diferencial de diseño basada en las reacciones para reactores PFR en flujo estacionario, escrita en términos de la reacción independiente m . La operación de un reactor en flujo estacionario en el que ocurren múltiples reacciones es descrita escribiendo la Ecuación 21 para cada una de las reacciones independientes.

Reactor de tanque continuamente agitado

La obtención de la ecuación de diseño se basa en un procedimiento similar al que se ha usado en las dos secciones previas. Así, se parte de la Ecuación 6, en la

que se observa que las velocidades de flujo molar de la especie j a la entrada y salida del reactor están dadas por las Ecuaciones 22 y 23.

$$F_{j_{in}} = F_{j_0} + \sum_m^{n_I} (s_j)_m \dot{X}_{m_{in}} \quad (22)$$

$$F_{j_{out}} = F_{j_0} + \sum_m^{n_I} (s_j)_m \dot{X}_{m_{out}} \quad (23)$$

En las Ecuaciones 22 y 23, F_{j_0} es la velocidad de flujo molar de la especie j en una corriente de referencia, mientras que $\dot{X}_{m_{in}}$ y $\dot{X}_{m_{out}}$ son, respectivamente, las cantidades por unidad de tiempo de la reacción independiente m entre la corriente de referencia y la entrada y salida del reactor. Restando la Ecuación 22 de la 23, se obtiene la Ecuación 24.

$$F_{j_{out}} - F_{j_{in}} = \sum_m^{n_I} (s_j)_m (\dot{X}_{m_{out}} - \dot{X}_{m_{in}}) \quad (24)$$

Sustituyendo la Ecuación 24 en la ecuación de diseño basada en las especies se obtiene la Ecuación 25.

$$\sum_m^{n_I} (s_j)_m (\dot{X}_{m_{out}} - \dot{X}_{m_{in}}) = \sum_i^{n_R} (s_j)_i r_{i_{out}} V_R \quad (25)$$

A partir de aquí, se repiten las observaciones ya hechas en los dos casos anteriores. La suma en el lado izquierdo de la igualdad anterior se hace sobre las reacciones independientes, mientras que la suma en el lado derecho se hace sobre todas las reacciones que ocurren en el reactor. Así, la suma del lado derecho se expresa en términos de una suma sobre reacciones dependientes y una suma sobre reacciones independientes. Después se relaciona el coeficiente estequiométrico de la especie j en la reacción dependiente k con el coeficiente estequiométrico de la especie j en las reacciones independientes; esto introduce los multiplicadores α_{km} . Finalmente, se intercambia el orden en el que se realizan las sumas, se aparean términos comunes y se llega a la Ecuación 26. Esta es la ecuación de diseño basada en las reacciones para los CSTR, escrita en términos de la reacción m . Y se finaliza con la

misma observación, la operación de un CSTR en el que ocurren múltiples reacciones químicas es descrita escribiendo la Ecuación 26 para cada una de las reacciones independientes.

$$\dot{X}_{m_{out}} - \dot{X}_{m_{in}} = \left(r_{m_{out}} + \sum_k^{n_D} \alpha_{km} r_{k_{out}} \right) V_R \quad (26)$$

Ecuaciones de diseño adimensionales

Las ecuaciones de diseño basadas en las reacciones que se derivaron en la sección previa están expresadas en términos de cantidades extensivas como las cantidades de reacción, el volumen del reactor, las velocidades de flujo molar, y otras por el estilo. Como parte del análisis de los reactores químicos, es muy conveniente describir el comportamiento genérico de los reactores químicos y, para lograr esto, es deseable expresar las ecuaciones de diseño en términos de variables intensivas adimensionales. Tal conversión se puede obtener siguiendo un procedimiento de dos etapas: (1) seleccionar un marco de referencia (o “base”) para el cálculo; (2) seleccionar una constante característica de tiempo.

En esta sección se presenta la derivación de las ecuaciones de diseño para los tres tipos de reactores ideales en términos de variables adimensionales. La estrategia de conversión de las ecuaciones está basada en el método general para simplificar y escalar ecuaciones diferenciales descrito en [Lin, 1974].

Reactor por lotes

Para reducir la ecuación de diseño para un reactor por lotes ideal, Ecuación 17, a una forma adimensional, primero es necesario seleccionar un *estado de referencia* del reactor (usualmente el estado inicial) y emplear la cantidad adimensional Z_m de la reacción independiente m , definida por la Ecuación 27.

$$Z_m \equiv \frac{X_m}{(N_{tot})_0} \quad (27)$$

En la Ecuación 27, $(N_{tot})_0$ es la cantidad total de sustancia (en moles) del estado de referencia, que, como ya se ha mencionado, usualmente es el estado inicial del

reactor. Para las reacciones en *fase líquida*, usualmente se define un sistema que consiste en todas las especies que participan en las reacciones químicas, sin incluir a las especies inertes (e. g., los solventes). De esta manera, $(N_{\text{tot}})_0$ es la suma de los reactivos y productos que están inicialmente en el reactor. Para las reacciones en *fase gaseosa*, se define un sistema que consiste en todas las especies presentes en el reactor, incluyendo a las especies inertes. Con esto, $(N_{\text{tot}})_0$ es la suma de *todas* las especies que se encuentran inicialmente en el reactor. También se considera al volumen inicial del reactor como el volumen de referencia. Con estas consideraciones, se define a la concentración de referencia C_0 usando la Ecuación 28.

$$C_0 \equiv \frac{(N_{\text{tot}})_0}{V_{R_0}} \quad (28)$$

En la Ecuación 28, V_{R_0} es el volumen del estado de referencia. Por su parte, el tiempo de operación adimensional se define por la Ecuación 29.

$$\tau \equiv \frac{\text{Tiempo de operación}}{\text{Tiempo característico de reacción}} = \frac{t}{t_{cr}} \quad (29)$$

El tiempo característico de reacción t_{cr} se define por la Ecuación 30.

$$t_{cr} = \frac{\text{Concentración de referencia}}{\text{Velocidad de reacción de referencia}} = \frac{C_0}{r_0} \quad (30)$$

La velocidad de referencia r_0 es una velocidad característica convenientemente seleccionada. Con todo lo anterior, para reducir la ecuación de diseño basada en las reacciones a una forma adimensional, primero se calculan las diferenciales de las Ecuaciones 27 y 29, obteniéndose las Ecuaciones 31 y 32.

$$dX_m = (N_{\text{tot}})_0 dZ_m \quad (31)$$

$$dt = t_{cr} d\tau \quad (32)$$

Resulta muy conveniente describir el volumen por medio de la Ecuación 33.

$$V_R = V_{R_0} \left(\frac{V_R}{V_{R_0}} \right) \quad (33)$$

Sustituyendo las Ecuaciones 31, 32 y 33 en la Ecuación 17, se obtiene la Ecuación 34.

$$\frac{dZ_m}{d\tau} = \left(r_m + \sum_k^{n_D} \alpha_{km} r_k \right) \left(\frac{V_R}{V_{R0}} \right) \left(\frac{t_{cr}}{C_0} \right) \quad (34)$$

Esta es la ecuación de diseño basada en las reacciones en forma adimensional, expresada en términos de la reacción independiente m . El factor (t_{cr}/C_0) es un factor de escalamiento que convierte la ecuación de diseño a su forma adimensional. Su significado físico será discutido un poco más adelante.

Reactores a flujo

Para reducir las ecuaciones de diseño de los reactores a flujo a una forma adimensional es necesario considerar una *corriente de referencia* conveniente como base de cálculo. En la mayoría de los casos lo más útil e inmediato es seleccionar a la corriente de entrada al reactor como la corriente de referencia, aunque, en algunos otros casos, es más conveniente seleccionar otras corrientes, incluso una corriente imaginaria. No existe restricción alguna en la elección de la corriente de referencia, excepto que se debe ser capaz de relacionarla con la composición del reactor por medio de las cantidades de reacción. Una vez seleccionada la corriente de referencia, se usa la cantidad adimensional Z_m de la reacción independiente m , la cual se define por la Ecuación 35.

$$Z_m = \frac{\dot{X}_m}{(F_{tot})_0} \quad (35)$$

En la Ecuación 35, $(F_{tot})_0$ es la velocidad total de flujo molar de la corriente de referencia. Similarmente a la consideración hecha para los reactores por lotes, para las reacciones en fase líquida, usualmente se define una corriente de referencia que consiste únicamente de las especies que participan en las reacciones químicas, sin considerar a las sustancias inertes, e. g., los solventes. Por su parte, en las reacciones en fase gaseosa, se define un sistema que consiste en todas las especies presentes en el reactor, incluyendo a las especies inertes.

Existe una dificultad inherente en el análisis de los reactores a flujo, pues las reacciones químicas están ocurriendo en el espacio (el volumen de reacción), mientras que la operación del reactor es un proceso de velocidad, esto es, de

cambio por unidad de tiempo. Para relacionar el volumen del reactor con un dominio temporal se selecciona una velocidad de referencia de flujo volumétrico v_0 , y se define el *espacio tiempo* t_{sp} del reactor por medio de la Ecuación 36.

$$t_{sp} \equiv \frac{\text{Volumen del reactor}}{\text{Velocidad de flujo volumétrico}} = \frac{V_R}{v_0} \quad (36)$$

Se aclara que v_0 es una velocidad de flujo volumétrico convenientemente seleccionada. Debe resultar claro que el espacio tiempo es una cantidad artificial que depende de la selección de la corriente de referencia y de la velocidad v_0 . Se puede mostrar que el espacio tiempo no es el tiempo de residencia del fluido en el reactor; el tiempo de residencia es igual al espacio tiempo únicamente cuando la velocidad de flujo volumétrico a través del reactor es constante e igual a v_0 . Una vez que se ha seleccionado v_0 , se define la concentración de referencia C_0 por medio de la Ecuación 37.

$$C_0 \equiv \frac{(F_{tot})_0}{v_0} \quad (37)$$

Para los reactores a flujo se define un espacio tiempo adimensional, Ecuación 38.

$$\tau \equiv \frac{\text{Espacio tiempo}}{\text{Tiempo característico de reacción}} = \frac{V_R}{v_0 t_{cr}} \quad (38)$$

Para reducir la ecuación de diseño basada en la reacción de un reactor PFR a una forma adimensional, se calculan los diferenciales de las Ecuaciones 35 y 38, obteniéndose las Ecuaciones 39 y 40.

$$d\dot{X}_m = (F_{tot})_0 dZ_m \quad (39)$$

$$dV_R = t_{cr} v_0 d\tau \quad (40)$$

Sustituyendo las Ecuaciones 39 y 40 en la Ecuación 21, y haciendo uso de la Ecuación 37, se obtiene la Ecuación 41.

$$\frac{dZ_m}{d\tau} = \left(r_m + \sum_k^{n_D} \alpha_{km} r_k \right) \left(\frac{t_{cr}}{C_0} \right) \quad (41)$$

Esta es la ecuación de diseño basada en las reacciones, en forma adimensional, para un PFR, expresada en términos de la reacción independiente m .

Para reducir la ecuación de diseño basada en las reacciones de un CSTR a una forma adimensional, se sustituyen las Ecuaciones 35 y 38 en la Ecuación 26, y haciendo uso de la Ecuación 37, se obtiene la Ecuación 42.

$$Z_{m_{out}} - Z_{m_{in}} = \left(r_{m_{out}} + \sum_k^{n_D} \alpha_{km} r_{k_{out}} \right) \tau \left(\frac{t_{cr}}{C_0} \right). \quad (42)$$

Esta es la ecuación de diseño basada en las reacciones de un CSTR, en forma adimensional, y expresada en términos de la reacción independiente m .

El factor (t_{cr}/C_0) en las Ecuaciones 41 y 42 es un factor dimensional de escala que permite convertir las ecuaciones de diseño a sus formas adimensionales.

4. Discusión

Las estructuras de las ecuaciones de diseño adimensionales, basadas en las reacciones, se puede interpretar con base en la definición del tiempo característico de reacción t_{cr} .

Dado que $t_{cr} = C_0/r_0$, se deduce que el factor de escala es $(t_{cr}/C_0) = 1/r_0$, donde r_0 es la velocidad de referencia de una reacción química seleccionada. Sustituyendo esta relación en las Ecuaciones 34, 41 y 42, las ecuaciones de diseño se reducen, respectivamente, a las Ecuaciones 43, 44 y 45.

$$\frac{dZ_m}{d\tau} = \left(\left(\frac{r_m}{r_0} \right) + \sum_k^{n_D} \alpha_{km} \left(\frac{r_k}{r_0} \right) \right) \left(\frac{V_R}{V_{R0}} \right) \quad (43)$$

$$\frac{dZ_m}{d\tau} = \left(\frac{r_m}{r_0} \right) + \sum_k^{n_D} \alpha_{km} \left(\frac{r_k}{r_0} \right) \quad (44)$$

$$Z_{m_{out}} - Z_{m_{in}} = \left[\left(\frac{r_{m_{out}}}{r_0} \right) + \sum_k^{n_D} \alpha_{km} \left(\frac{r_{k_{out}}}{r_0} \right) \right] \tau \quad (45)$$

Así pues, las ecuaciones de diseño adimensionales están expresadas en términos de velocidades de reacción *relativas*, los factores (r_m/r_0) y (r_k/r_0) , con respecto a una velocidad de reacción convenientemente seleccionada.

5. Conclusiones

Las ecuaciones de diseño adimensionales, Ecuaciones 43, 44 y 45, se expresaron en términos de la reacción m . Ahora bien, debido a que todas las variables de estado del reactor (composición, temperatura, entalpia, etc.) dependen de las cantidades de las reacciones independientes, para diseñar un reactor químico con múltiples reacciones químicas, se tiene que escribir una ecuación para cada reacción independiente. Además, como existen más especies químicas que reacciones independientes, al expresar el diseño en términos de ecuaciones de diseño basadas en las reacciones, se está usando la cantidad *más pequeña* de ecuaciones de diseño.

En los cálculos estequiométricos se pueden seleccionar diferentes conjuntos de reacciones independientes. En consecuencia, se vuelve importante preguntar por el conjunto más conveniente de reacciones independientes para la formulación de un diseño; una discusión muy interesante de este interrogante se presenta en [Missen, 1999], y en [Mann, 2009] se retoma la discusión. Dado que las ecuaciones de diseño incluyen a las velocidades de todas las reacciones químicas que realmente están ocurriendo en el reactor, al seleccionar de entre ellas un conjunto de reacciones independientes se minimiza la cantidad de términos en cada ecuación de diseño.

Con base en las observaciones anteriores, en [Mann, 2009] se propone adoptar la siguiente *regla heurística* para fines de una formulación de diseño: “*Seleccionar un conjunto de reacciones independientes entre las reacciones químicas cuyas expresiones de velocidad sean conocidas.*” La aseveración anterior también se puede expresar como: “*no seleccionar un conjunto de reacciones independientes que incluya una reacción química cuya expresión de velocidad no es conocida*”.

Con esta regla heurística, las ecuaciones de diseño consisten en el *menor* número de términos de velocidad; se ha presentado una primera aplicación de la regla en [Herrera-Becerra, 2023]. Considerando además que cada uno de dichos términos es una función de la temperatura (y, posiblemente, de algunas otras variables de estado), es muy probable que las ecuaciones de diseño se conviertan en ecuaciones diferenciales rígidas desde un punto de vista numérico, dificultando enormemente su resolución. La regla heurística permite entonces formular el diseño

en términos del conjunto *más robusto* de ecuaciones algebraicas y/o diferenciales para su análisis numérico o aproximado.

6. Bibliografía y Referencias

- [1] Aris, R. Introduction to the Analysis of Chemical Reactors. Prentice Hall, New Jersey, 1965.
- [2] Cohen, E. R., et al. Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, IUPAC Green Book, 3rd edition, 2nd printing. IUPAC & RSC Publishing, Cambridge, 2008.
- [3] Fogler, H. S. Elements of Chemical Reaction Engineering, 4th ed. Prentice Hall, New Jersey, 2005.
- [4] Froment G. F. and Bischoff, K. B. Chemical Reactor Analysis and Design, 2nd ed. Wiley, New York, 1990.
- [5] Herrera-Becerra, A. A., Rodríguez-Ramírez, F. J., Prieto-Meléndez, R., Calva-Olmos, G., Padrón-Godínez, A. Periodos de inducción en un modelo de reacciones consecutivas. Resultados numéricos. SOMI XXXVII Congreso de Instrumentación, Bogotá, Colombia, noviembre, 2023.
- [6] Lin, C. C., Segel, L. A. Mathematics Applied to Deterministic Problems in the Natural Sciences. SIAM Society for Industrial and Applied Mathematics, New York, 1974.
- [7] Mann, U. Principles of Chemical Reactor Analysis and Design. New Tools for Industrial Chemical Reactions Operations. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2009.
- [8] Missen, R. W., Mims, C. A., and Saville, B. A. Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics. Wiley, New York, 1999.
- [9] Murphy, R. M. Introducción a los Procesos Químicos. Principios, análisis y síntesis. Mc Graw Hill, México, 2007.
- [10] Smith, W. R. and Missen, R. W. What is chemical stoichiometry? Chemical Engineering Education, 13, 26-32, 1979.