

NOTAS DEL CURSO DE

**INTRODUCCIÓN
AL DISEÑO DE
REACTORES**

Dr.Ing. I. López
Dr.Ing. L. Borzacconi

2019

Facultad de Ingeniería

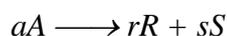
1. INTRODUCCIÓN

Una de las tareas del ingeniero cuando está frente a una serie de operaciones que transforman ciertos insumos o materias primas mediante procesos físicos y químicos consiste en el dimensionamiento de los equipos correspondientes. En los casos en que se dan transformaciones químicas (o bioquímicas) de la materia, el corazón del proceso se da en el reactor químico. Para diseñar un reactor debe contestarse una serie de preguntas tales como: ¿qué tipo de equipo se necesita para lograr la extensión de la reacción requerida? ¿qué condiciones de operación (temperaturas, presión, velocidades de flujo) se necesitan? La respuesta a estas cuestiones constituye el *diseño del proceso* del reactor. El análisis de costos para determinar el diseño más rentable introduce nuevos factores tales como los materiales de construcción, la prevención de la corrosión, los requerimientos de operación y mantenimiento, etc. Para optimizar los costos deberá tenerse en cuenta además la instrumentación y mecanismos de control. Más factores pueden seguir introduciéndose antes de llegar a la decisión final: sencillez operativa, experiencia previa, etc. No obstante en este curso nos restringiremos exclusivamente a introducirnos en el diseño del proceso.

La combinación de los procesos físicos y químicos a los efectos del diseño del reactor se hace recurriendo a leyes fundamentales tales como las ecuaciones de las leyes de conservación de la materia y la energía para cada tipo de reactor y otras leyes fisicoquímicas. Para el diseño del proceso debe disponerse de información proveniente de diferentes campos: termodinámica, cinética química, mecánica de fluidos, transmisión de calor y transporte de materia.

Cuando una sustancia se transforma en otra por reordenación o redistribución de los átomos para formar nuevas moléculas decimos que se ha efectuado una reacción química.

La termodinámica química suministra dos fuentes importantes de información necesarias para el diseño: el calor desprendido o absorbido durante una reacción y la extensión máxima posible de la misma. Las reacciones químicas van siempre acompañadas de liberación o absorción de calor, que se mide por el cambio de entalpía (ΔH). Por ejemplo, para la reacción



el calor de reacción (ΔH) a la temperatura T es el calor transferido desde los alrededores al sistema reaccionante cuando a moles de A desaparecen para formar r moles de R y s moles de S , suponiendo el sistema a la misma temperatura y presión antes y después de la reacción. Si $\Delta H > 0$, la reacción es endotérmica, absorbe calor; si $\Delta H < 0$, la reacción es exotérmica, desprende calor. En general los efectos de la generación o absorción de calor no serán tenidos en cuenta en este curso introductorio, trabajándose en condiciones *isotérmicas*. Por lo tanto el diseño del reactor estará basado principalmente en las ecuaciones de balance de masa; de incluir los efectos térmicos hay que considerar también la ecuación del balance de energía.

La cinética química trata principalmente del estudio de la velocidad con que ocurre una reacción química, considerando los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción. Este estudio es de primordial importancia, pues una reacción puede ser termodinámicamente favorable pero su velocidad tan baja que a los efectos prácticos “no ocurre”. En el otro extremo, una reacción puede tener una velocidad tan elevada que entre en la categoría de las reacciones explosivas.

Hay muchas maneras de clasificar las reacciones químicas. A nuestros efectos puede resultar adecuado dividir las según el número de fases implicadas: sistemas *homogéneos* (una sola fase) y *heterogéneos* (se requiere más de una fase para que la reacción tenga lugar). Muchas veces esta distinción no es tajante. Otra clasificación posible es dividir las entre catalizadas o no catalizadas. Un catalizador es una sustancia que, sin ser ni reactante ni producto, interviene en la transformación química modificando la velocidad de reacción, aunque resulta incambiada en ese proceso. Los catalizadores pueden ser inorgánicos como por ejemplo los utilizados en la refinación del petróleo, pero también pueden ser biológicos, por ejemplo las enzimas de las reacciones bioquímicas.

La velocidad de una reacción química puede estar afectada por diversas variables. En los sistemas homogéneos las variables son la temperatura, la presión y la composición. En los sistemas heterogéneos hay que tener en cuenta además el pasaje de materia de una fase a otra. (Eventualmente también hay que tener en cuenta la transferencia del calor generado por la reacción.) En todos los casos si la reacción global consta de varias etapas en serie, la etapa más lenta de la serie es la que determina la velocidad global y se denomina etapa controlante.

2. CINÉTICA DE LAS REACCIONES HOMOGÉNEAS

En las reacciones homogéneas todas las sustancias reaccionantes se encuentran en una sola fase: gaseosa o líquida, en general. Supóngase que se tiene cierta reacción química homogénea en la que dos sustancias A y B (reactivos) reaccionan para dar ciertos productos R y S :



La ecuación estequiométrica dice que *un* mol de A reacciona con b moles de B para producir r moles de R y s moles de S . Para definir la velocidad de reacción debemos precisar primero respecto a cuál de todas las sustancias se refiere, por ejemplo respecto al reactivo A . La velocidad de reacción se define entonces como la variación de moles de A en el tiempo. Como conviene definir la velocidad de reacción de manera intensiva se refiere esa variación al volumen de reacción:

$$r_A = \frac{(\text{moles de } A \text{ que desaparecen por reacción})}{(\text{unidad de volumen})(\text{unidad de tiempo})}$$

De acuerdo a esta definición la velocidad de reacción de un reactivo (velocidad de desaparición) es positiva. Si r_A se definiera respecto a un producto (velocidad de formación) hablaríamos de “moles que aparecen por reacción” y la expresión también sería positiva.

En sistemas homogéneos la velocidad de reacción depende de la composición de las sustancias en la fase considerada, así como de la temperatura y presión del sistema (esta última puede ser variable en los sistemas gaseosos). No obstante, dichas variables son interdependientes, en el sentido de que la presión queda determinada dada la temperatura y la composición de la fase. En consecuencia se puede escribir la siguiente *ecuación cinética*:

$$r_A = f(\text{temperatura, composición})$$

En muchas reacciones se puede encontrar una expresión para la velocidad de reacción que esté constituida por dos factores: uno dependiente exclusivamente de la concentración y otro dependiente exclusivamente de la temperatura.

$$r_A = k \times f'(\text{composición})$$

donde k se denomina constante cinética de la reacción y es el término que depende de la temperatura. En general la expresión de dependencia más utilizada es la expresión de Arrhenius: $k = k_0 e^{-E_a/RT}$ donde E_a es la energía de activación de la reacción, R es la constante de los gases y k_0 una constante independiente de la temperatura. Si se trabaja en condiciones *isotérmicas* la k es constante.

En muchas oportunidades el término que depende de la composición de la mezcla puede sustituirse por una expresión del tipo

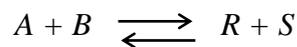
$$r_A = k C_A^a C_B^b \dots C_D^d, \quad a + b + \dots + d = n$$

donde C_i es la concentración (masa por unidad de volumen) de la sustancia i , donde $i = A, B, \dots, D$ son las sustancias que intervienen en la reacción. Los coeficientes a los cuales están elevadas las concentraciones se denominan órdenes de reacción, esto es, a es el orden de reacción con respecto al reactivo A , b el orden de reacción de B , etc., siendo n el orden global de reacción.

En las reacciones *elementales* ocurren colisiones o interacciones de las sustancias reaccionantes a nivel molecular que se dan en un solo paso. Por lo tanto, a una temperatura dada, la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de los reactantes. Por ejemplo, para una reacción elemental $A + B \longrightarrow R$ la expresión de la ecuación cinética será $r_A = k C_A C_B$. Sin embargo, una reacción que responda a una expresión cinética como la anterior puede no ser elemental.

Las reacciones no elementales pueden tener expresiones cinéticas que no se correspondan con la estequiometría, pues en realidad son el resultado final de una serie de pasos (estos sí elementales). Su expresión final, que puede llegar a ser relativamente compleja, deberá determinarse experimentalmente y eventualmente recurriendo a la verificación de algún modelo de mecanismo de reacción.

Ciertas reacciones no son irreversibles sino que dado el suficiente tiempo se llegará a un estado de equilibrio entre reactivos y productos. Muchas de estas reacciones *reversibles* pueden considerarse como una combinación de dos reacciones elementales, una en sentido directo y otra en sentido inverso:



La velocidad de *desaparición* de A por la reacción directa está dada por

$$r_{A \text{ directa}} = k_1 C_A C_B$$

y la velocidad de *formación* por la reacción inversa está dada por

$$r_{A \text{ inversa}} = k_2 C_R C_S$$

En el equilibrio la velocidad de desaparición es igual a la velocidad de formación por lo que

$$k_1 C_A C_B |_{\text{equilibrio}} = k_2 C_R C_S |_{\text{equilibrio}}$$

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} = \left[\frac{C_R C_S}{C_A C_B} \right]_{\text{equilibrio}}$$

donde K_{eq} es la constante de equilibrio para esta reacción reversible compuesta por dos reacciones elementales. (La constante de equilibrio está relacionada también con variables termodinámicas: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, donde ΔG° es la variación de energía libre en la reacción, R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta).

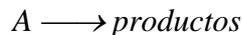
3. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES

3.1 INTRODUCCIÓN

Una ecuación cinética puede provenir de consideraciones teóricas o simplemente de un ajuste empírico de curvas, pero en cualquier caso la determinación de los coeficientes cinéticos debe realizarse mediante un procedimiento experimental. En general primero se determina la variación de la velocidad de reacción a temperatura constante y luego se estudian los efectos de la temperatura para obtener la expresión cinética completa. El estudio puede realizarse utilizando reactores en discontinuo o reactores en flujo. Cuando se utiliza un reactor discontinuo se determina la extensión de la reacción en el tiempo ya sea siguiendo la concentración de un determinado componente, la presión o alguna otra propiedad relacionada.

3.2 AVANCE DE REACCIÓN

Distintos parámetros pueden utilizarse para medir el avance de una reacción pero uno de los más usados es la *conversión*, esto es la fracción de reactivo que ya ha reaccionado. Por ejemplo, supongamos que en un recipiente cerrado (sin flujos materiales de entrada y salida) está ocurriendo la reacción



y se partió de un número inicial de moles de A que llamaremos N_{A0} . Al cabo de cierto tiempo de reacción la cantidad de moles habrá disminuido a cierto número N_A . La conversión de A (que anotamos X_A) queda definida por

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}$$

Esta definición es válida para los sistemas en discontinuo o batch. Para los sistemas en flujo continuo la conversión se define en función de los flujos molares (moles por unidad de tiempo):

$$X_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}}$$

donde F_{A0} es el flujo molar a la entrada del sistema y F_A el flujo molar a la salida, o en algún otro punto del sistema.

Estas definiciones nos permiten trabajar con la variable conversión en lugar de trabajar con número de moles, o flujos molares, o incluso en muchos casos concentraciones, pues para sistemas en discontinuo

$$N_A = N_{A0} (1 - X_A)$$

y para los sistemas en flujo

$$F_A = F_{A0} (1 - X_A)$$

Como el flujo molar es igual al producto de la concentración por el flujo volumétrico ($F_A = v C_A$ [moles/s = L/s * moles/L]) en los casos en que el caudal no sufre expansión ni contracción dentro del reactor, como por ejemplo cuando se trata de un líquido, $C_A = C_{A0} (1 - X_A)$.

En el marco en el que se desarrolla este curso, las aplicaciones prácticas normalmente se referirán a corrientes con densidad constante (p.ej. líquidos) por lo que la última expresión será ampliamente utilizada.

Muchas veces aparece como definición de velocidad de reacción la siguiente expresión:

$$r_A = - \frac{dC_A}{dt}$$

Estrictamente hablando, la expresión anterior no debe tomarse como una definición de velocidad de reacción, ya que en realidad se trata de una expresión válida solo en sistemas discontinuos, como se verá más adelante. Los sistemas en flujo se diseñan normalmente en estado estacionario y en esas condiciones no existe variación en el tiempo de las variables de estado (la diferencial respecto al tiempo es nula) y sin embargo si existe una reacción química con cierta velocidad de reacción.

3.3 MÉTODO INTEGRAL DE ANÁLISIS DE DATOS

En el método integral de análisis de datos se ensaya una ecuación cinética particular, se integra y se comparan los datos calculados para cada tiempo t con los datos experimentales. Si el ajuste no es satisfactorio se sugiere y ensaya otra ecuación cinética.

Por ejemplo si se tiene una reacción $A \longrightarrow \text{productos}$ en un sistema discontinuo de volumen constante la expresión cinética será como hemos dicho

$$r_A = - \frac{dC_A}{dt} = f(k, C_A)$$

O en el caso menos general en que puedan separarse los términos dependientes de la concentración de los no dependientes

$$r_A = - \frac{dC_A}{dt} = k f(C_A)$$

Esta ecuación puede integrarse según

$$- \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = k \int_0^t dt = k t$$

De acuerdo con esto una representación del término de la izquierda frente al tiempo conduce a una recta de pendiente k . A partir de los datos experimentales y suponiendo una determinada forma para $f(C_A)$ se calcula entonces el término de la integral y se representa frente a los tiempos correspondientes. Se observa si estos datos se distribuyen sobre una recta que pasa por el origen. En caso afirmativo se puede decir que la ecuación cinética ensayada se ajusta a los datos experimentales. En caso negativo es necesario ensayar otra ecuación.

3.4 METODO DIFERENCIAL DE ANÁLISIS DE DATOS

En el método diferencial se emplea directamente la ecuación diferencial a ensayar: se evalúan todos los términos de la ecuación, incluida la derivada dC_A/dt y se ensaya la bondad del ajuste de la ecuación con los datos experimentales.

Supongamos que tenemos como en el caso anterior

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k f(C_A) = k C_A^n$$

A partir de las experiencias se obtienen los datos concentración-tiempo y se representan gráficamente. Se traza la curva continua ajustada a los puntos presentados. Se determinan las pendientes de esta curva, que son las velocidades de reacción dC_A/dt . Se evalúa $f(C_A)$ para cada concentración. Se representa $-\ln(dC_A/dt)$ frente a $\ln(C_A)$. Si se obtiene una recta el procedimiento estuvo correctamente realizado, la pendiente de esa curva es el orden de reacción y la ordenada en el origen nos da la constante cinética. El error más importante de este método es la evaluación gráfica de las pendientes, aunque tiene la ventaja frente al anterior que no es necesario presuponer un orden de reacción.

3.5 MÉTODO DE LAS VELOCIDADES INICIALES

En este caso se hace una serie de experiencias de C_A frente a t , para diferentes condiciones iniciales y cada experiencia se extrapola hasta condiciones iniciales para hallar la velocidad inicial de reacción (tangente de la curva C_A vs t a $t = 0$). Después se grafican las distintas velocidades iniciales frente a las distintas concentraciones iniciales obteniéndose, como en el caso anterior, una recta cuya pendiente nos da el orden de reacción y cuya ordenada en el origen nos da la constante cinética.

3.6 OTRAS ALTERNATIVAS PARA EL TRATAMIENTO DE LOS DATOS

Una variación de los métodos anteriores es el método del *tiempo medio*. Supongamos que tenemos una reacción del tipo

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

Integrando para $n \neq 1$, da:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = k(n-1)t$$

Definiendo $t_{1/2}$ como el tiempo necesario para que la concentración de los reactantes descienda a la mitad de su valor inicial resulta

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} C_{A0}^{1-n}$$

y graficando $\ln(t_{1/2})$ frente a $\ln(C_{A0})$ dará una recta de pendiente $1 - n$.

En ciertas ocasiones la expresión cinética no es tan sencilla de trabajar, pues no responde a la forma $r_A = k C_A^n$, y no son directamente aplicables los métodos anteriores. Un caso muy frecuente es el siguiente

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A}$$

a cuyo formato responden la cinética enzimática de Michaelis-Menten o la de crecimiento microbiano de Monod. Haciendo un pequeño reordenamiento de los términos es posible lograr una expresión lineal. Así por ejemplo tomando la recíproca

$$\frac{1}{r_A} = \frac{1}{k_1 C_A} + \frac{k_2}{k_1}$$

y representando $1/r_A$ frente a $1/C_A$ se obtiene una recta de pendiente $1/k_1$ y ordenada en el origen k_2/k_1 . Otra forma de linealizar la ecuación es la siguiente

$$r_A = \frac{k_1}{k_2} - \frac{1}{k_2} \left[\frac{r_A}{C_A} \right]$$

y graficar r_A frente a r_A/C_A .

Otro tipo de expresiones que dependen de varios reactivos, con expresiones del tipo

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a C_B^b \dots$$

se trabajan con el método de *componentes en exceso*, esto es, se mantiene la concentración de todos los demás componentes menos el estudiado en exceso suficiente como para que su variación sea despreciable con el avance de la reacción:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k (C_B^b \dots) C_A^a = k' C_A^a$$

y se trabaja entonces utilizando los métodos vistos más arriba.

4. REACTORES IDEALES

4.1 INTRODUCCIÓN

Cuando se va a llevar a cabo un determinado proceso que implica una reacción química (o bioquímica) además de conocerse la cinética debe determinarse el tipo y tamaño del reactor y las condiciones de operación más adecuadas para el fin propuesto.

Los equipos en los que se efectúan reacciones homogéneas pueden ser de tres tipos generales: *discontinuos (batch)*, *continuos de flujo estacionario*, y *semicontinuos de flujo no estacionario*. Los reactores discontinuos son sencillos de operar e industrialmente se utilizan cuando se han de tratar pequeñas cantidades de sustancias. Los reactores continuos son ideales para fines industriales cuando han de tratarse grandes cantidades de sustancia y permiten obtener un buen control de la calidad del producto. Los reactores semicontinuos son sistemas más flexibles pero de más difícil análisis y operación que los anteriores; en ellos la velocidad de la reacción puede controlarse con una buena estrategia de agregado de los reactantes.

El punto de partida para el diseño de un reactor es un balance de materia referido a determinado reactante (o producto), que se realiza sobre determinado volumen de control.

$$\begin{pmatrix} \text{entrada de} \\ \text{reactante al} \\ \text{volumen de} \\ \text{control} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{salida de} \\ \text{reactante} \\ \text{del volumen} \\ \text{de control} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{desaparición} \\ \text{de reactante} \\ \text{por reacción} \\ \text{química} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{acumulación} \\ \text{de reactante} \\ \text{en el volumen} \\ \text{de control} \end{pmatrix}$$

En las operaciones no isotérmicas debe agregarse también el balance de energía, que está relacionado con el anterior por el término de reacción química, ya que el calor generado o absorbido es proporcional a la extensión de la reacción. No obstante para el presente curso estos aspectos no serán tomados en consideración, asumiéndose que se trabaja en condiciones isotérmicas.

4.2 REACTOR DISCONTINUO IDEAL

En un reactor discontinuo ideal no hay entrada ni salida de reactante. Se supone además que el reactor está perfectamente agitado, esto es, que la composición es la misma en todos los puntos del reactor para un instante de tiempo dado. Como la entrada y la salida son nulas el balance de materia queda

$$\begin{pmatrix} \text{desaparición} \\ \text{de reactante} \\ \text{por reacción} \\ \text{química} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \text{acumulación} \\ \text{de reactante} \\ \text{en el volumen} \\ \text{de control} \end{pmatrix}$$

Dado que el reactor está perfectamente agitado, esto es, todos los puntos tienen la misma composición, el volumen de control para realizar el balance es todo el reactor. Evaluando los términos:

$$r_A V = -\frac{dN_A}{dt}$$

Y teniendo en cuenta que $N_A = N_{A0}(1 - X_A)$ resulta

$$r_A V = N_{A0} \frac{dX_A}{dt}$$

Integrando se obtiene la ecuación de diseño para el reactor discontinuo:

$$t = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A V}$$

Si el volumen de reacción permanece constante puede expresarse en función de la concentración de reactivo $C_A = N_A/V$

$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} = -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A}$$

4.2 REACTOR CONTINUO AGITADO IDEAL

El reactor continuo agitado ideal (RCAI) o reactor de mezcla completa (CSTR, en inglés) supone un flujo de alimentación y salida uniformes y una agitación perfecta, esto es, en todos los puntos del reactor la composición y propiedades físicas del fluido son iguales. Por esta misma razón la corriente de salida tiene la misma composición y propiedades que el fluido que se encuentra en el interior del reactor. El diseño del RCAI se realiza en condiciones de *estado estacionario*, esto es, no hay acumulación dentro del reactor. En esas condiciones desaparece el término de dependencia con la variable tiempo. Lógicamente, en el arranque del reactor o cuando suceden perturbaciones que modifican las condiciones de trabajo, es necesario tener en cuenta ese término y entonces se trabaja en *estado transitorio*.

Como todos los puntos del reactor tienen igual composición y propiedades el volumen de control para realizar el balance de masa es todo el reactor; en estado estacionario queda entonces

$$\text{Entrada} = \text{Salida} + \text{Desaparición por reacción}$$

$$F_{A0} = F_A + r_A V = F_{A0}(1 - X_A) + r_A V$$

$$F_{A0} X_A = r_A V$$

Si se trata de un fluido que no sufre expansión ni compresión $F_A = v C_A$ y puede sustituirse en la expresión anterior. Suele definirse además el parámetro $\tau = V/v_0$, a

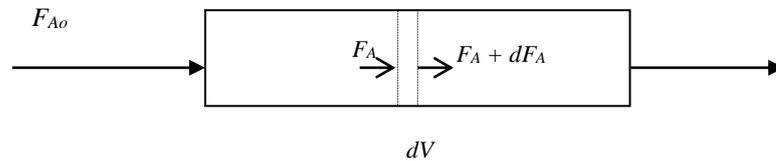
veces denominado *tiempo espacial*, donde V es el volumen de reacción y v_o el flujo volumétrico a la entrada, y que en los sistemas que estamos considerando coincide con el tiempo de residencia hidráulico. Por lo tanto la ecuación de diseño del RCAI puede escribirse como

$$\tau = \frac{V}{v_o} = \frac{VC_{Ao}}{F_{Ao}} = \frac{C_{Ao} - C_A}{r_A} = \frac{C_{Ao}X_A}{r_A}$$

4.4 REACTOR TUBULAR FLUJO PISTÓN

El reactor tubular de flujo en pistón (RTFP, Plug Flow en inglés) se caracteriza porque el flujo de fluido a su través es ordenado, sin que ningún elemento del mismo sobrepase o se mezcle con cualquier otro elemento situado antes o después de aquel, esto es, no hay mezcla en la dirección de flujo (dirección axial). Como consecuencia, todos los elementos de fluido tienen el mismo tiempo de residencia dentro del reactor.

Como en el caso anterior estudiaremos este reactor en estado estacionario, o sea que el término de acumulación desaparece en el balance. Como la composición del fluido varía a lo largo del reactor el balance de materia debe realizarse en un elemento diferencial de volumen transversal a la dirección de flujo.



Entrada = Salida + Desaparición por reacción

$$F_{Ao} = F_A + dF_A + r_A dV$$

Teniendo en cuenta que $dF_A = d[F_{Ao}(1 - X_A)] = -F_{Ao} dX_A$ por sustitución queda

$$F_{Ao} dX_A = r_A dV$$

Que integrada queda

$$\int_0^V \frac{dV}{F_{Ao}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{r_A}$$

o bien

$$\tau = \frac{V}{v_o} = C_{A_o} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{r_A} = - \int_{C_{A_o}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{r_A}$$

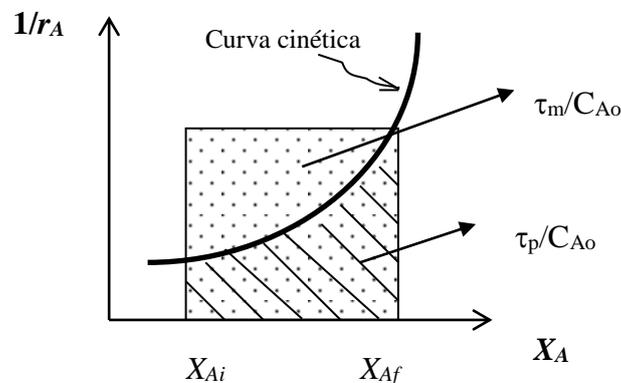
4.5 COMPARACIÓN DE TAMAÑOS ENTRE RCAI Y RTFP ISOTÉRMICOS

La relación de tamaños entre un RCAI y un RTFP depende de la extensión de la reacción, de la estequiometría y de la forma de la ecuación cinética. Una forma de visualizar esta comparación es a partir de las ecuaciones de diseño

$$\text{RCAI} \quad \frac{\tau}{C_{A_o}} = \frac{\Delta X_A}{r_A}$$

$$\text{RTFP} \quad \frac{\tau}{C_{A_o}} = \int_0^{X_A} \frac{dX}{r_A}$$

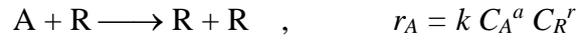
se puede graficar $1/r_A$ vs X_A siendo el área marcada la correspondiente a τ / C_{A_o}



Puede observarse que si la curva cinética es siempre creciente, el área que corresponde a τ / C_{A_o} para un RCAI siempre es mayor que para un RTFP, manteniéndose todas las demás condiciones iguales. Esto quiere decir que para lograr igual conversión se precisa un volumen de reactor más grande en el caso del RCAI que en el caso del RTFP (curva $1/r_A$ creciente con X_A). O bien, que para igual volumen se obtiene mayor conversión en el RTFP que en el RCAI. Esto es cierto solamente en los casos en que la curva cinética es siempre creciente; en casos como las reacciones autocatalíticas esto no ocurre y el reactor más adecuado puede depender de la conversión que se pretenda lograr.

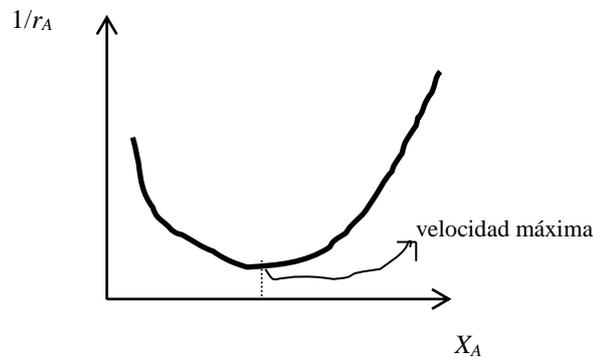
4.6 REACCIONES AUTOCATALÍTICAS

En una reacción autocatalítica la velocidad de reacción depende no solo de los reactivos sino también de uno de los productos. Por ejemplo la reacción



Ejemplo de reacciones autocatalíticas son las reacciones de fermentación, debidas a la acción de microorganismos sobre un sustrato orgánico.

En este tipo de reacciones la curva de $1/r_A$ vs X_A no es siempre creciente sino que presenta un mínimo correspondiente al punto de velocidad máxima.



Para conversiones finales más pequeñas que la del punto de velocidad máxima, el reactor de mezcla completa es el de menor volumen. Para conversiones mayores deberá estudiarse cada caso, pudiendo trabajarse con una combinación de dos reactores (RCAI + RTFP) o incluso con un reactor de flujo pistón con recirculación.

4.7 SISTEMAS DE REACTORES MÚLTIPLES

4.7.1 RTFP

Si se tienen N reactores de flujo en pistón conectados en serie, con X_1, X_2, \dots, X_N , para cada reactor el balance de materia es

$$\frac{V_i}{F_o} = \int_{X_{i-1}}^{X_i} \frac{dX}{r}$$

y para los N reactores conectados en serie

$$\frac{V}{F_o} = \sum_{i=1}^N \frac{V_i}{F_o} = \int_{X_o=0}^{X_1} \frac{dX}{r} + \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{r} + \dots + \int_{X_{N-1}}^{X_N} \frac{dX}{r} = \int_0^{X_N} \frac{dX}{r}$$

Esto es, la suma de RTFP en serie es equivalente a un RTFP con volumen igual a la suma de los volúmenes.

Para reactores en paralelo la disposición más eficaz es aquella que presenta igual τ para cada una de las ramas.

4.7.2 RCAI

Supongamos que tenemos N reactores de mezcla completa de igual volumen conectados en serie y consideremos el caso particular de una cinética de primer orden. La ecuación de diseño del reactor puede escribirse como

$$\frac{V_i}{v_o} = \tau_i = \frac{C_{i-1} - C_i}{kC_i}$$

o bien

$$\frac{C_{i-1}}{C_i} = 1 + k\tau_i$$

Como todos los reactores tienen el mismo volumen y por lo tanto el mismo τ_i tenemos

$$\frac{C_o}{C_N} = \frac{C_o}{C_1} \frac{C_1}{C_2} \dots \frac{C_{N-1}}{C_N} = (1 + k\tau_i)^N$$

y para todo el sistema

$$\tau_{Nreactores} = N\tau_i = \frac{N}{k} \left[\left(\frac{C_o}{C_N} \right)^{1/N} - 1 \right]$$

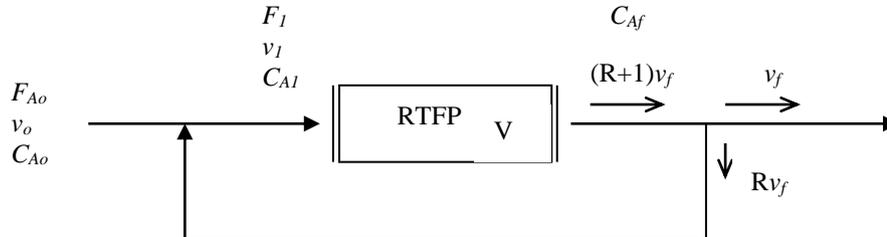
Obsérvese que para $N \rightarrow \infty$ esta expresión tiende a la ecuación del RTFP:

$$\tau_p = \frac{1}{k} \ln \frac{C_o}{C}$$

O sea que el comportamiento de una serie de muchos reactores de mezcla completa en serie tiende al de un reactor de flujo pistón de igual volumen al volumen total de la serie. Esta conclusión puede generalizarse para otros órdenes de reacción.

4.8 REACTOR TUBULAR CON RECICLO

En algunos casos es conveniente dividir la corriente de salida de un reactor en flujo pistón haciendo retornar parte de ella a la entrada del reactor.



Definimos la relación de recirculación

$$R = \frac{\text{caudal que se recicla}}{\text{caudal que sale}}$$

Planteando la ecuación de diseño para el reactor (dentro del lazo de reciclo)

$$\frac{V}{v_I} = - \int_{C_{A1}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{r_A}$$

si se considera que no hay expansión ni contracción en el reactor, planteando un balance en el punto de unión de la entrada y el reciclo, $v_I = (R + 1) v_o$ y además $C_{A1} = (C_{Ao} + C_{Af}) / (R + 1)$, por lo que la ecuación de diseño del reactor queda

$$\tau = \frac{V}{v_o} = -(R + 1) \int_{\left(\frac{C_{Ao} + RC_{Af}}{R+1}\right)}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{r_A}$$

Obsérvese que si $R = 0$ queda la ecuación del RTFP y si R tiende a infinito la expresión tiende a la del RCAI. Por lo tanto con un reactor tubular con reciclo se puede obtener un comportamiento intermedio entre ambos tipos de reactores ideales.