

5. MODELOS DE FLUJO EN REACTORES REALES

5.1 INTRODUCCIÓN

En el caso de los reactores homogéneos isotérmicos, para predecir el comportamiento de los mismos deben tenerse en cuenta dos aspectos:

- La velocidad a la cual el fluido modifica su composición, en función de la cinética de reacción.
- El modo como el fluido pasa a través del equipo, o sea el comportamiento fluidodinámico del reactor.

Se ha estudiado hasta el momento dos tipos de flujo ideales para reactores continuos: el reactor de mezcla completa y el reactor flujo pistón.

El comportamiento de reactor ideal de mezcla completa supone que el fluido tiene propiedades (composición, temperatura, etc.) idénticas en todos los puntos del reactor. Se asume entonces que la agitación es tal que la mezcla es perfecta en todos los puntos del reactor.

Por otra parte el comportamiento de flujo pistón ideal se logra si se cumple que:

- a) La velocidad de flujo másico del fluido y las propiedades del mismo (presión, temperatura, composición), son constantes o uniformes en cualquier sección transversal normal al movimiento global del fluido.
- b) La difusión en la dirección longitudinal (en la dirección de flujo) es despreciable frente al movimiento convectivo del fluido.

En la práctica pueden obtenerse situaciones razonablemente cercanas a las condiciones de idealidad. Sin embargo es necesario determinar de manera cuantitativa el apartamiento de la idealidad y las posibles consecuencias sobre el funcionamiento del sistema (conversión, producción, costos).

Varios factores influyen en el apartamiento de la idealidad, por ejemplo:

- diseño geométrico del reactor
- mezclado y agitación
- viscosidad del fluido
- distribución de relleno en lechos empacados, etc.

Se constatan frecuentemente dos tipos particulares de apartamiento de la idealidad:

- canalizaciones: cuando parte de los elementos del fluido pasa a través del recipiente mucho más rápido que el resto (idealmente con tiempo de residencia nulo).
- espacios muertos: cuando determinadas zonas del reactor actúan como estancas (o están simplemente ocupadas), disminuyendo el volumen útil del equipo. Estas zonas o espacios muertos pueden tener lugar, por ejemplo en la base de tomas manométricas o esquinas rectas.

La magnitud de la no idealidad es un aspecto no controlable en los cambios de escala; esto es, el apartamiento de la idealidad puede ser muy diferente en dos escalas distintas, lo que puede conducir a errores graves en el diseño.

5.2 FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN DE EDADES

Para obtener la información completa del modelo de flujo del reactor se necesita conocer cual es el recorrido de las partículas del fluido dentro del reactor. Una forma de encarar el problema sería recurrir a estudios de fluidodinámica computacional (CFD), mediante la resolución numérica de las ecuaciones diferenciales que definen el movimiento en un malla constituida por un número muy grande de elementos. Este camino está aún en desarrollo y es computacionalmente costoso. También lo es el procesamiento e interpretación de los datos obtenidos. Por eso se desarrolló previamente otro enfoque, utilizando las funciones de distribución de edades o tiempos de residencia en el reactor (el tiempo que los elementos de fluido o partículas permanecen dentro del recipiente). Esta es una información parcial, pero es fácilmente interpretada y permite obtener información suficiente en la mayoría de los casos para obtener una idea satisfactoria del comportamiento fluidodinámico del reactor.

5.1 RECIPIENTES ABIERTOS Y CERRADOS

Se dice que un reactor es cerrado cuando existe flujo pistón (no hay retromezcla) a la entrada y a la salida. Si esta condición no se cumple ni a la entrada ni a la salida el reactor es abierto y si se cumple en un punto y no en otro el reactor es semiabierto: cerrado-abierto o abierto- cerrado. De ahora en adelante, y si no se dice lo contrario, se supondrá que el recipiente es cerrado, o sea comportamiento de flujo pistón a la entrada y la salida.

5.2 TIEMPO REDUCIDO

Siendo $\tau = V/v$, se puede definir el tiempo reducido: $\theta = t/\tau$, donde θ es adimensional.

5.3 FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN

Edad de un elemento de fluido es el tiempo que permanece ese elemento de fluido en el recipiente.

5.3.1 *Función de distribución I o función de distribución interna en un reactor cerrado* - El fluido dentro del recipiente está formado por elementos que tienen edades diferentes y por lo tanto existirá una distribución de edades. La función de distribución interna, **I**, es la medida de la distribución de edades de los elementos de fluido en el interior del recipiente. Por tanto, $I d\theta$ es la fracción de fluido dentro del reactor con edades comprendidas entre θ y $\theta+d\theta$.

Dado que la suma de todas estas fracciones de fluido debe ser igual al 100%, ya que es el contenido total del recipiente, se debe cumplir:

$$\int_0^{\infty} \mathbf{I} d\theta = 1$$

La fracción del contenido del recipiente con edad menor que θ será:

$$\int_0^{\theta} \mathbf{I} d\theta$$

La fracción con edad mayor que θ será:

$$\int_0^{\infty} \mathbf{I} d\theta = 1 - \int_0^{\theta} \mathbf{I} d\theta$$

Si no se usa el tiempo reducido la función de distribución interna será $\mathbf{I}(t)$ donde:

$$\mathbf{I}(\theta) = \tau \mathbf{I}(t)$$

5.3.2 Función de distribución externa \mathbf{E} en un recipiente cerrado o distribución de tiempos de residencia en la salida. - Es la medida de la distribución de edades de todos los elementos de fluido en la salida del recipiente, referidas al tiempo o momento de entrada al mismo.

Por lo tanto, $\mathbf{E}d\theta$ es la fracción de fluido en la corriente de salida que tiene tiempo de residencia comprendido entre θ y $\theta+d\theta$.

Nuevamente la integral $\int_0^{\infty} \mathbf{E}d\theta$ vale 1.

Si se usa tiempo, t , en lugar de tiempo reducido, se tiene: $\mathbf{E}(\theta) = \tau \mathbf{E}(t)$.

5.3.3 Respuesta a un escalón, curva \mathbf{F} - La curva \mathbf{F} es la curva que da la fracción acumulada de elementos de fluido a la salida. El punto de la curva \mathbf{F} correspondiente a la edad t representa la fracción de fluido que tiene edad menor o igual que t . Por lo tanto

$$\mathbf{F}(t) = \int_0^t \mathbf{E}(t) dt$$

Si se está alimentando un reactor con un fluido determinado y en cierto momento se aplica un cambio en forma de escalón en la entrada, por ejemplo mediante un cambio abrupto y sostenido en la concentración de un trazador, la relación entre la concentración de ese trazador a la salida y la concentración de la entrada (altura del escalón) es equivalente a la curva \mathbf{F} .

Igual que antes puede representarse la curva en función del tiempo o del tiempo reducido. En el caso de la curva \mathbf{F} se tiene que: $\mathbf{F}(t) = \mathbf{F}(\theta)$.

5.3.4 Respuesta a un pulso, curva \mathbf{C} - Si se aplica en la entrada del reactor un cambio en la concentración de un trazador bajo la forma de una función pulso o delta de Dirac, la curva \mathbf{C} es la respuesta que se obtiene a la salida. Generalmente la curva de

concentraciones se normaliza de forma que la integral de la curva entre cero e infinito valga uno. Para obtener a la curva normalizada a partir de las concentraciones a la salida en función del tiempo lo que se hace es dividir las concentraciones por el valor de la integral de la curva entre cero e infinito.

$$\int_0^{\infty} C dt = 1 = \int_0^{\infty} C/Q dt$$

de donde $Q = \int_0^{\infty} C dt$

Se puede determinar el área bajo la curva a partir de la masa de trazador inyectada y el caudal aplicado al reactor.

$$M_{inyectada} = \int_{-\infty}^{+\infty} v C_e dt = \int_{-\infty}^{+\infty} v C_s dt = vQ$$

5.4 RELACIONES ENTRE LAS CURVAS **E**, **C** y **F**, en recipiente cerrado.

5.4.1 *Relación entre **C** y **E*** - Para relacionar **C** y **E** se debe tener en cuenta que, en estado estacionario, la distribución de tiempos de residencia para el fluido que entra al recipiente, es igual a la del fluido que sale.

Si se inyecta un pulso en un reactor en el tiempo cero, entonces todos los elementos de trazador tendrán el mismo tiempo de partida para sus edades. La curva **C** representa la concentración de trazador a la salida en función del tiempo; por consiguiente, indica cuándo salen estas moléculas, o sea, su distribución de edades. Como la distribución del fluido que entra es la misma que la del fluido que sale entonces $\mathbf{C} = \mathbf{E}$.

5.4.2 *Relación entre **E** y **F***.

Si se inyecta a tiempo cero cierta concentración de trazador y esta inyección se mantiene constante, se habrá introducido una función escalón en la entrada. La respuesta a la salida es la curva **F**, que se obtiene dividiendo la concentración de trazador a la salida por la concentración a la entrada para cada instante de tiempo.

$$\mathbf{F}(t) = \frac{\text{concentración de trazador a la salida}}{\text{concentración de trazador a la entrada}}$$

Para un tiempo t posterior a la inyección de trazador, la fracción de trazador a la salida será igual a la fracción de la corriente de salida con tiempo de residencia menor que t .

$$\mathbf{F} = \int_0^t \mathbf{E} dt$$

$$\frac{d\mathbf{F}}{dt} = \mathbf{E}$$

Si se utilizan variables reducidas:

$$\mathbf{F}(\theta) = \int_0^\theta \mathbf{E}(\theta) d\theta$$

5.4.3 Relación entre \mathbf{I} y \mathbf{F} .

Si se inyecta un trazador en forma de escalón a un recipiente, en cualquier momento posterior al tiempo de inyección, el balance en el recipiente será:

$$(\text{vel. de ingreso de trazador}) = (\text{vel. de salida de traz.}) + (\text{vel. de acumulación de traz.})$$

donde

$$(\text{vel. de ingreso de traz.}) = (\text{flujo de traz. a la entrada}) = v \text{ (m}^3/\text{h)}$$

$$(\text{vel. de salida de traz.}) = (\text{flujo de traz. a la salida}) = v C/C_o = v \mathbf{F} \text{ (m}^3/\text{h)}$$

$$(\text{vel. de acumulación de traz.}) = (\text{variación con el tiempo del trazador en el reactor}) =$$

$$= V \frac{\partial \int_0^t \mathbf{I} dt}{dt} \quad (\text{m}^3/\text{h})$$

O sea que:

$$v = v\mathbf{F} + V \frac{\partial \int_0^t \mathbf{I} dt}{dt}$$

$$1 = \mathbf{F} + \tau \frac{\partial \int_0^t \mathbf{I} dt}{dt}$$

$$1 = \mathbf{F} + \tau \mathbf{I}(t)$$

5.5 FUNCIONES EN VARIABLES REDUCIDAS

$\mathbf{E}(t)$ y $\mathbf{E}(\theta)$ son las funciones de distribución de tiempos de residencia, una función de la variable t y otra de la variable θ . Por lo tanto debe cumplirse que: $\mathbf{E}(\theta)d\theta = \mathbf{E}(t)dt$, de donde: $\mathbf{E}(\theta) = \tau \mathbf{E}(t)$.

Si se aplica lo anterior a la curva de distribución interna \mathbf{I} , se obtiene: $\mathbf{I}(\theta) = \tau \mathbf{I}(t)$.

Para obtener la relación de la curva \mathbf{F} en t y en θ , de acuerdo a:

$$\int_0^\theta \mathbf{E}(\theta) d\theta = \int_0^t \mathbf{E}(t) dt$$

se deduce que

$$\mathbf{F}(t) = \mathbf{F}(\theta)$$

5.6 CÁLCULO DE LOS CENTROIDES DE LAS CURVAS DE DISTRIBUCIÓN

5.6.1 *Momento de primer orden, tiempo medio.*

$$\bar{t}_E = \int_0^{\infty} t \mathbf{E}(t) dt, \quad \bar{t}_I = \int_0^{\infty} t \mathbf{I}(t) dt$$

$\bar{t}_E = \tau$, sólo en recipientes cerrados y sin volumen muerto.

5.6.2 *Momento de segundo orden, varianza.*

$$\sigma^2_t = \int_0^{\infty} (t - \bar{t}_E)^2 \mathbf{E}_t dt$$

5.6.3 *Relaciones entre los momentos con t y θ como variable.*

$$\bar{\theta}_E = \frac{\bar{t}_E}{\tau} \quad \text{y} \quad \sigma^2_{\theta} = \frac{\sigma^2_t}{\tau^2}$$

5.7 CURVAS DE RESPUESTA A UN PULSO Y UN ESCALÓN EN REACTORES IDEALES

5.7.1 Reactor continuo agitado ideal - Para obtener la curva de respuesta a la inyección de un pulso de trazador en un reactor continuo agitado ideal se debe resolver la ecuación de balance de masa en estado transitorio. A partir de la resolución de la ecuación diferencial se obtiene la curva $\mathbf{C}(t)$ o $\mathbf{E}(t)$, en función del tiempo.

$$\mathbf{E}_t = \mathbf{C}_t = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$\mathbf{E}_{\theta} = \tau \mathbf{E}_t = e^{-\theta}$$

$$\mathbf{F}_t = \int_0^t \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} dt = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$\mathbf{F}_{\theta} = 1 - e^{-\theta}$$

5.7.2 Reactor tubular flujo pistón ideal - En este reactor, al igual que en el caso del reactor continuo agitado debe plantearse la ecuación de balance de masa en transitorio y resolverla para el caso de una inyección del trazador en forma de pulso, pero en este caso hay que plantearla en un elemento diferencial de volumen y después integrar a lo largo del reactor. De dicha resolución se obtienen las curvas C_t y E_t para el reactor tubular ideal.

La curva $C_t = E_t$ para el flujo pistón ideal será un pulso en $t = \tau$.

$$C_t = E_t = \delta(t - \tau)$$

Por otra parte, $C_\theta = E_\theta$ será un pulso en $\theta = 1$, si el recipiente es cerrado y no hay volumen muerto. $C_\theta = E_\theta = \delta(\theta - 1)$

Para determinar la respuesta al escalón se integra la curva E , que tiene forma de pulso como se vio anteriormente.

$$F_t = F_\theta = \int_0^t E_t dt = \int_0^\theta E_\theta d\theta$$

Integrando el pulso en $t = \tau$ se obtiene como respuesta al escalón inyectado en $t = 0$ un escalón retrasado en el tiempo un valor igual a τ . Utilizando la variable reducida θ , la forma de la curva F es la misma y se obtiene el escalón en $\theta = 1$ si no hay volumen muerto.

5.8 VOLUMEN MUERTO

En un reactor real no existe verdaderamente un espacio muerto, ya que aún en una región completamente inmóvil existe transporte de masa por difusión molecular. Sin embargo para fines prácticos pueden considerarse zonas muertas aquellas donde el fluido se mueve con mucha lentitud comparado con el resto. Estas zonas muertas tendrán asociado un volumen, V_m , y el resto del volumen del reactor será considerado como el volumen activo, V_a . Así, $V - V_m = V_a$.

Por lo tanto puede calcularse un tiempo medio de residencia para la zona activa:

$$\bar{t} = \frac{V_a}{v} = \frac{V - V_m}{v}$$

$$\bar{\theta}_a = \frac{\bar{t}_a}{\tau} = \frac{V_a}{V} \quad \text{y} \quad 1 - \bar{\theta}_a = \frac{V_m}{V}$$

O sea que determinando el tiempo medio de residencia para la curva E_θ se puede obtener la fracción de volumen muerto del reactor.

5.9 CANALIZACIONES

De la misma manera que el volumen muerto es una idealización, la canalización también lo es. En un reactor real pueden existir fracciones de la corriente de entrada que permanecen un tiempo corto dentro del reactor comparado con el tiempo de residencia del resto del fluido. Las fracciones de fluido que pasan rápidamente a través del recipiente se consideran como canalizaciones o by-pass y se les atribuye tiempo de residencia cero dentro del reactor.

Si no existe volumen muerto y solo se constata presencia de canalización, entonces:

$$\bar{t}_E = \tau \quad \text{y} \quad \bar{\theta} = 1$$

5.10 UTILIZACIÓN DE LA INFORMACIÓN SOBRE LA DISTRIBUCIÓN DE EDADES

Si se desea utilizar *únicamente* la información aportada por la curva de distribución de edades con el fin de predecir el comportamiento del reactor, por ejemplo para calcular la conversión, la reacción debe ser de primer orden.

Los procesos lineales presentan la propiedad de que si en un sistema ocurren simultáneamente varios procesos lineales independientes, el efecto global de estos procesos puede determinarse si se conocen los efectos de los procesos lineales que intervienen por separado.

Los ensayos con trazador son procesos lineales (asumiendo que el trazador no se adsorbe sobre las paredes o desaparece por reacción química); las experiencias estímulo respuesta son lineales respecto a la concentración de trazador. Esto es, por ejemplo, si se duplica la concentración del trazador a la entrada también se duplicará la concentración de la respuesta. A partir de estos ensayos con trazador se obtienen las curvas de distribución de edades.

Por lo tanto si se tiene la información de los ensayos con trazador (proceso lineal) y los datos cinéticos para una reacción de orden 1 (proceso lineal), se puede determinar la conversión a la salida del reactor. Si el orden de reacción es distinto de 1, no es suficiente con la información de la curva de distribución de tiempos de residencia obtenida a partir de los ensayos estímulo respuesta.

Cálculo de la conversión a partir de la información de trazador - Una misma curva de distribución de edades puede responder a diferentes modelos de flujo pero todos darán la misma conversión si la reacción es de primer orden. El modelo más sencillo que se puede plantear, es suponer que cada elemento de fluido pasa a través del recipiente sin intermezclarse con los elementos adyacentes. La distribución de edades a la salida nos indica cuanto tiempo ha permanecido en el reactor cada uno de estos elementos de fluido. Por lo tanto para el reactivo A en la corriente de salida, se tiene:

$$\left(\begin{array}{l} \text{concentración} \\ \text{media del} \\ \text{reactante en} \\ \text{la corriente} \\ \text{de salida} \end{array} \right) = \sum \left(\begin{array}{l} \text{concentración} \\ \text{del reactante que} \\ \text{permanece en un} \\ \text{elemento de edad} \\ \text{comprendida} \\ \text{entre } t \text{ y } t + dt \end{array} \right) \left(\begin{array}{l} \text{fracción de la} \\ \text{corriente de} \\ \text{salida con edad} \\ \text{comprendida} \\ \text{entre } t \text{ y } t + dt \end{array} \right)$$

o bien

$$\bar{C}_A = \int_0^{\infty} C_{A,\text{elemento}} \mathbf{E} dt$$

Para reacciones irreversibles de primer orden, la reacción del reactante en cualquier elemento varía con el tiempo según:

$$C_{A,\text{elemento}} = C_{A0} e^{-kt}$$

de donde:

$$\bar{C}_A = C_{A0} \int_0^{\infty} e^{-kt} \mathbf{E} dt$$

En este caso (cinética de primer orden), como la concentración de cada elemento solo depende del tiempo de estadía, el resultado es válido independientemente de si los elementos de fluido se mezclan entre si o no. Para otras cinéticas, la relación $C_A(t)$ ya no va a ser independiente de la concentración y por lo tanto el resultado nos da solo una aproximación o cota.