

## MODELOS DE REACTORES SIMPLES

La cinetoquímica a escala industrial trata del cálculo de los reactores químicos, basado en modelos cinéticos experimentales y ecuaciones de diseño de balances de materia y energía.

El diseño consiste básicamente en determinar el tiempo y/o tamaño de la operación para obtener las cantidades deseadas de productos. Deben suponerse conocidos la ley de velocidad (así como las constantes involucradas en ella), y los parámetros termodinámicos para el balance de energía (sobre todo en operaciones no isotérmicas); la estimación de datos de velocidad resulta básica, tanto con fines de diseño como para la “selección cinética de alternativas”.

### Modelo cinético

La **ecuación de velocidad** representa la expresión de la cinética de reacción ( $v = \pm \delta r_A / V \delta t$ ) como función de la composición y de la temperatura:  **$v(C_o, x, T)$** .

#### Gráficas velocidad-conversión-temperatura.-

Un método muy útil para realizar el diseño de diversos tipos de reactores, consiste en representar el modelo cinético mediante gráficas de variación de la conversión del reactivo limitante con la temperatura para diferentes valores constantes de la velocidad de reacción, incluyendo la curva de equilibrio en reacciones bidireccionales, que indica el máximo avance de la misma ( $v=0$ ).

Para obtener las curvas de velocidad ( $v$ ), el objetivo de cálculo consiste en obtener las raíces de la ecuación:  $v-f(x, T)=0$ , considerando las diferentes expresiones implícitas en el modelo cinético:

$$v = f\{k(T), \{C_i\}^v\}$$

$$k_i(T) = A_i \cdot e^{-E_i/RT} \quad C_i = n_i/V \quad n_i = n_o (X_{i0} \pm v_i/v_A \cdot X_{A0} \cdot x) \quad V = V_o (1 + \epsilon x) = n_o (1 + \epsilon' x) \cdot RT/p$$

$$\epsilon = d_o/d_1 - 1 \quad \epsilon' = n_1/n_o - 1 \quad [\text{gases}]$$

Los parámetros necesarios son la composición de la alimentación ( $X_{o,i}$ ), los coeficientes estequiométricos y datos para estimar las densidades en su caso, y los factores de frecuencia, energías de activación y órdenes de reacción.

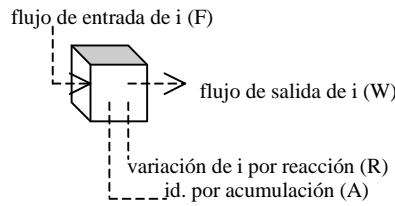
El cálculo requiere definir el valor de  $v$ , y el intervalo de temperaturas, previo a la búsqueda de los pares de valores ( $x, T$ ) que cumplen la condición (por iteración con  $\Delta x$  para cada valor de trabajo  $T$ ). El método puede aplicarse fácilmente a otros casos como reacciones unidireccionales o cinéticas fraccionarias, tanto en forma directa como en subrutinas de simulación de reactores<sup>1</sup>.

En aquellos casos en que la reacción esté afectada tanto por la cinética química intrínseca como por la transferencia de masa, el modelo de velocidad dependerá de los procesos controlantes en el mecanismo global: si la etapa lenta está relacionada con el transporte de masa (habitual en procesos heterogéneos) el modelo vendrá determinado, como veremos, por la *velocidad de transferencia de materia* en los medios o interfases correspondientes.

<sup>1</sup> López, A. y otros; “Método de obtención de curvas conversión-temperatura a velocidad de reacción constante”. Ing. Química.

**Balances de materia**

El balance de materia referido a cualquier especie (reactivo o producto), para un elemento de volumen de reactor es:



$$dF = dW + dR + dA$$

discontinuo:  $F=W=0$   
 continuo (est.):  $A=0$   
 no estacionario (cont.):  
 $F,W,R,A \neq 0$

Cuando la composición es uniforme en el reactor, el balance puede extenderse a todo su volumen; en caso contrario debe referirse a un elemento  $dV$  e integrarse a todo el reactor

Las **ecuaciones de diseño** resultantes (para sistemas ideales) se obtienen de los correspondientes balances de materia a los reactores teniendo en cuenta su geometría y el modelo de flujo:  $\tau(C_o, x, v)$ .

REACTOR	BALANCE DE MATERIA ( $dn_r + dn_g + dn_s - dn_o = 0$ )	ECUACION DE DISEÑO
<b>Discontinuo</b> [uniforme/ fase líquida (d=cte)]	$v \cdot V + \delta n / \delta t = 0$	$\delta t = - \delta n / (v \cdot V)$ $t = C_o \int \delta x / v$
<b>Mezcla completa</b> [uniforme / líquido / estacionario]	$v \cdot V + n - n_o = 0$	$C_o V_o \Delta x = v \cdot V$ $\tau = C_o \cdot \Delta x / v$
<b>Flujo de pistón</b> [no uniforme / fase fluida / estac.]	$v \cdot \delta V + (n + \delta n) - n = 0$	$C_o V_o \delta x = v \delta V$ $\tau = C_o \int \delta x / v$

reactor "batch"

cascada de "tanques agitados"

reactor "tubular"

La velocidad espacial (para reactores continuos) se define como el número de volúmenes equivalentes al del reactor que se alimentan por unidad de tiempo; su inverso es el tiempo espacial ( $\tau = V/V_o$ ), que coincide con el tiempo de residencia (t) si la densidad no varía.

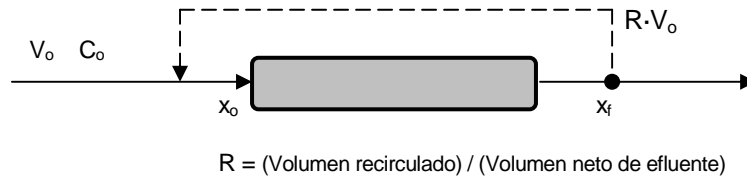
$$t = \int dV/V = C_o \int dx / (v \cdot d_o/d) \quad [RFP] \quad t = \tau \cdot d/d_o \quad [RMC]$$

El "rendimiento volumen-tiempo" indica la cantidad de producto por unidad de tiempo y volumen de reactor (procesos homogéneos) o de catalizador (lechos fijos o fluidizados).

Mientras no se señale lo contrario, vamos a comenzar el análisis de los reactores, restringido a los casos de sistemas ideales, homogéneos e isotérmicos. En cuanto al flujo, consideraremos que es estacionario, y respecto a la cinética, nos limitaremos por ahora a mecanismos de reacciones simples.

**Reactores tubulares con lazo de recirculación**

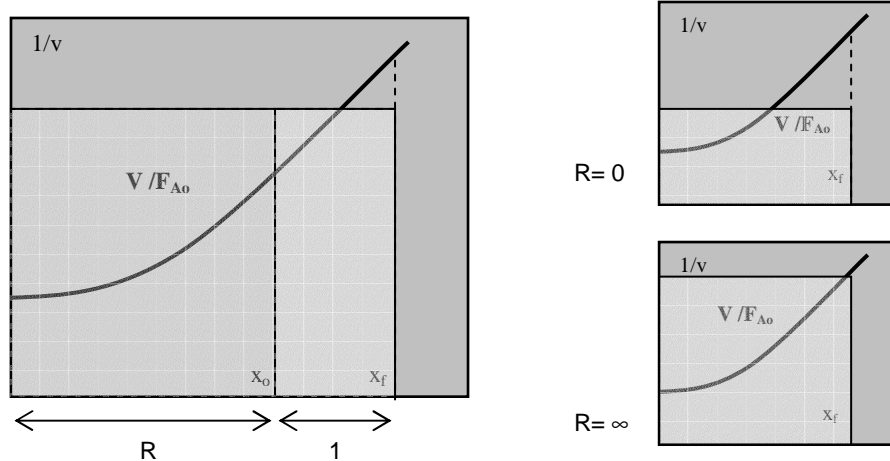
Constituyen un caso intermedio entre los reactores de flujo de pistón y de mezcla completa, cuyo diagrama de flujo y balances de materia resultantes son:



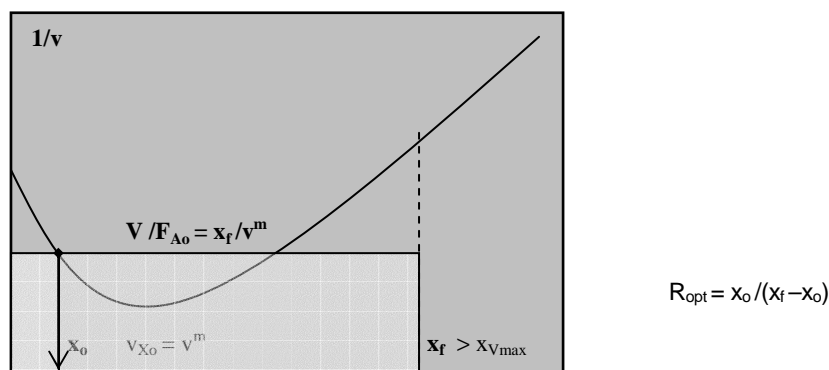
El reciclo de una parte del efluente a la entrada del reactor equivale a considerar una alimentación combinada  $(R+1) \cdot V_o$ , con una conversión inicial  $x_o = R \cdot x_f / (R+1)$  hasta alcanzar  $x_f$ , de forma que la ecuación de diseño puede expresarse con:

$$\tau = V/V_o = (R+1) \cdot C_o \int \delta x/v$$

Gráficamente, los parámetros y la solución de la ecuación anterior pueden representarse en las siguientes figuras, incluyendo los casos límite del flujo de pistón puro ( $R=0$ ) y mezcla completa ( $R=\infty$ ).



Los casos más interesantes de empleo de estos reactores con recirculación se dan en aquellos sistemas que presentan comportamiento cinético no monótono, con máximos en la velocidad para valores intermedios de la concentración, e.g. procesos autocatalíticos, fermentaciones o reac. adiabáticas en lechos fijos (exotérmicas).



## Balance térmico y transferencia de calor en reactores químicos

Cuando el calor de reacción, o bien el calor intercambiado con los alrededores, modifica de forma significativa la temperatura de la mezcla reaccionante, debe tenerse en cuenta en el diseño desarrollando los correspondientes balances de energía, adicionalmente a los de materia y el modelo cinético. En el caso más general, se tratará de reacciones incompletas donde el calor se invierte íntegramente en modificar la entalpía del estado final respecto al inicial.

Para el diseño de reactores en régimen no isotérmico es necesario obtener las **líneas de operación** a partir del balance de energía: **T(T<sub>0</sub>,x,q)**.

El balance térmico se basa normalmente en la equivalencia del calor intercambiado y la variación de entalpía (en ausencia de trabajo):  $q = \Delta h$ , y su cálculo en función de la conversión y las temperaturas en el reactor:  $dh = (\delta h / \delta x)_T dx + (\delta h / \delta T)_x dT$ ; en forma integrada esta ecuación puede expresarse como:  $\Delta h = F \cdot [X_i \cdot x_i / v_i \cdot \Delta H_r(T) + \int C_p dT]$ .

Tomando como base la temperatura inicial de los reactivos [ $H_R(T_0) = 0$ ] y 1 kmol de reactivo limitante, el balance resultante es:

$$Q = \Delta H_r = \Delta H_r(T_0) \cdot x + \int [C_R(1-x) + C_P x] \delta T = \Delta H_r(T) \cdot x + \int C_R \delta T$$

donde C representa el calor específico de la parte convertida o inalterada (por kmol de componente limitante de la reacción), y Q el calor intercambiado por el reactor (por kmol de reactivo limitante) en una operación no adiabática; la representación de esta ecuación T(x) nos da una curva que, en general, se aproxima tanto más a una recta cuanto más parecidas sean las capacidades caloríficas de reactivos y productos (en régimen adiabático).

En caso de que la entalpía de reacción y el calor específico puedan considerarse aproximadamente constantes respecto a la temperatura ( $C = C_R \approx C_P$ ) la expresión se simplifica a:  $Q = \Delta H_r \cdot x + C \cdot (T - T_0)$

La línea de operación de temperatura resultante es:

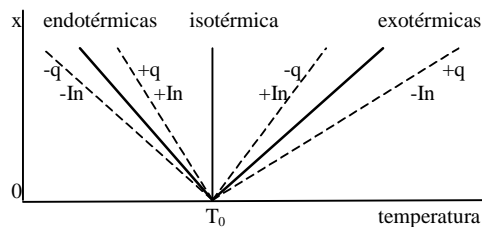
Para operación adiabática (Q=0):

Para operación isotérmica (T=T<sub>0</sub>):

$$T = T_0 + (Q - \Delta H_r \cdot x) / C$$

$$T = T_0 - \Delta H_r \cdot x / C$$

$$Q = \Delta H_r \cdot x$$



LÍNEAS DE OPERACIÓN EN REGIMEN NO ISOTERMICO

Rectas adiabáticas [ $C_R, \Delta H_r \approx cte$ ] y programadas [donde las líneas giran sobre  $T_0$  por efectos de la variación de inertes ( $C_R$ ), o el intercambio de calor (proporcional a  $\Delta T$ )]

$$q = \Delta h_r = \Delta h_r^0 + (h_P - h_R) = \Delta H_r^0 x + [C_P x + C_R(1-x)](T - T_0) - C_R(T_0 - T_0) = \Delta H_r^0 x + (C_P - C_R)x(T - T_0) + C_R(T - T_0) = \Delta H_r^T x + C_R(T - T_0)$$

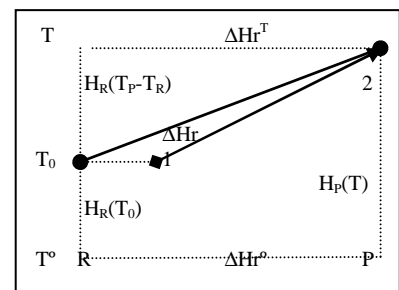
$$\text{si } C_P - C_R \approx 0, \Delta H_r^T \approx \Delta H_r^0 \text{ (cte)}$$

En un reactor de etapas múltiples adiabáticas ( $x_1 \neq 0$ ):

$$q = \int C_R \delta T + \Delta H_r(T) \cdot x_2 - \Delta H_r(T_0) \cdot x_1$$

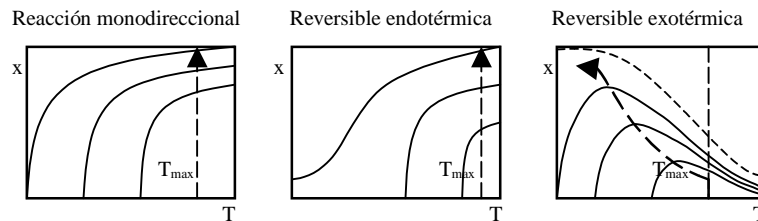
$$x_2 = [\Delta H_r(T_0) \cdot x_1 - \int C_R \delta T] / \Delta H_r(T)$$

$$x_1 = 0; \quad x = -\int C_R \delta T / \Delta H_r(T) \quad C_P \approx C_R; \quad \Delta x = -\int C_R \delta T / \Delta H_r$$

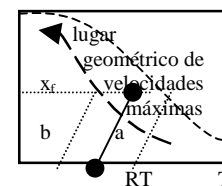
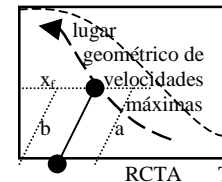


Tipo de reactor y progresión de temperatura óptimos.-

La **progresión de temperatura óptima** es aquella que minimiza el valor de  $\tau$  para una conversión dada, y puede ser un régimen isotérmico o una pauta de temperatura (función del tiempo en los reactores discontinuos, de la longitud en los tubulares o de las unidades en una cascada de tanques agitados). Se determina por el lugar geométrico de velocidades máximas en las curvas  $v(C_o, x, T)$ . Para reacciones unidireccionales o endotérmicas ( $v$  y  $x_e$  aumentan con  $T$ ), corresponde a la temperatura máxima permisible (lo cual está limitado por los materiales de construcción o las reacciones secundarias). Pero para reacciones bidireccionales exotérmicas (donde  $T$  favorece la reacción directa pero no la conversión máxima), debe comenzarse a una temperatura elevada (cuando el sistema está alejado del equilibrio), disminuyendo progresivamente conforme se va alcanzando la proximidad del equilibrio, para que este se desplace hacia valores favorables de la conversión.

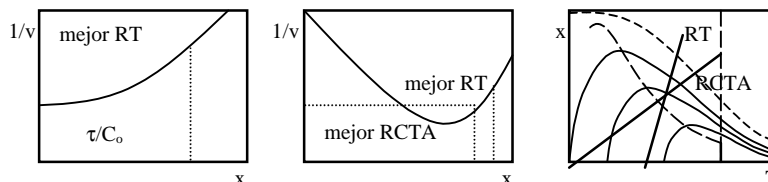


La operación óptima puede buscarse modificando la temperatura de entrada (línea de operación), de forma que la velocidad alcance el valor medio más elevado: para reacciones endotérmicas esto implica que se ha de partir de la temperatura máxima posible, mientras que para las exotérmicas deberemos operar en los puntos de máxima velocidad (RCTA) o tanteando las zonas alrededor de los mismos (RT) que maximizan la velocidad espacial en el reactor ( $\tau_{min}$ ).



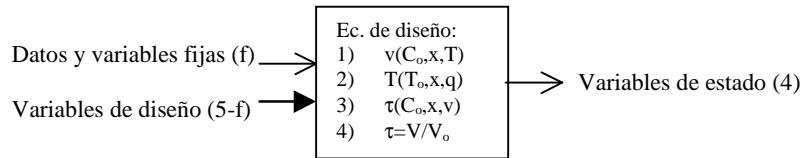
Cuando la velocidad de reacción disminuye con la conversión, como ocurre en las reacciones isotérmicas o en las endotérmicas (con temperatura decreciente), el reactor continuo más económico en volumen es el tubular. En caso contrario (e.g. cuando la velocidad aumenta, como ocurre en principio con las reacciones exotérmicas, aunque luego descienda después de un máximo a conversiones intermedias), el reactor más eficiente puede llegar a ser el de tanques agitados.

La pendiente de la línea de operación ( $-C/\Delta H_r$ ) determina de algún modo el caso en que nos podemos hallar: a) baja pendiente (reactivos gaseosos de alta pureza): reactor continuo tipo tanque agitado; b) alta pendiente (gases diluidos con inertes o disoluciones líquidas): reactor tubular.



Cálculo de reactores

El modelo de diseño puede resumirse en un diagrama de flujo de información con las relaciones de diseño fundamentales, junto a los distintos tipos de variables y los datos necesarios para la simulación:

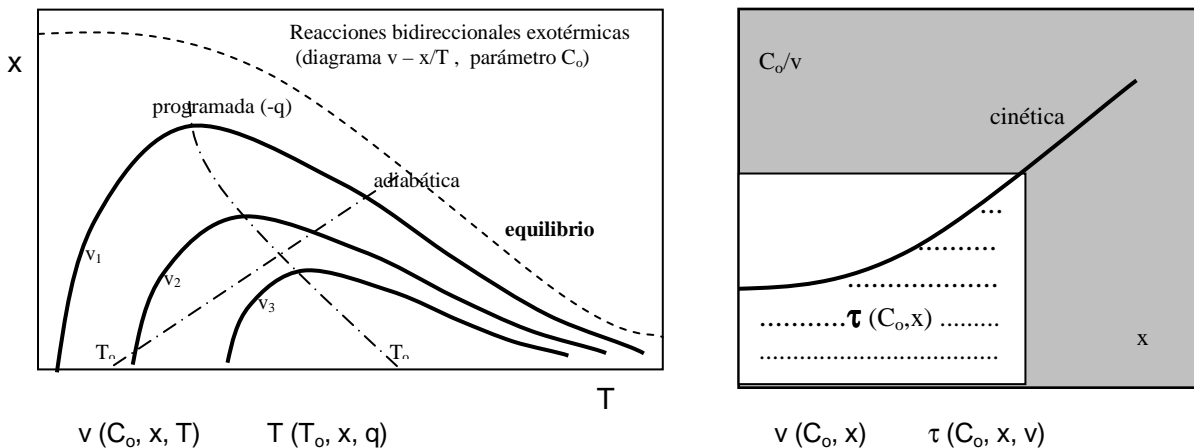


VARIABLES:  $V, V_o, \tau, C_o, x, v, T_o, T, q$       Grados de libertad:  $9-4=5$

DATOS: Escala de la operación (producción, tamaño)  
 Modelo de la reacción (estequiometría, termodinámica, cinética)  
 Propiedades físicas (masa molecular, densidad, calor específico, ...)

El procedimiento más general para el cálculo de reactores químicos, a partir de la resolución simultánea del modelo cinético y los balances de materia y energía, consiste en representar  $v(C_o, x, T)$  en forma de *diagramas v-x-T* con  $v$  como parámetro y  $C_o$  fijo. Sobre dichos diagramas pueden trazarse las líneas de operación del régimen térmico  $T(T_o, x, q)$ , y con la pauta de temperatura resultante se obtiene la relación entre la velocidad y la conversión a lo largo de la reacción  $v(C_o, x)$ . El tiempo de residencia (o espacial) en el reactor se obtiene –gráficamente- representando  $C_o/v$  frente a  $x$ , y utilizando la ecuación de diseño correspondiente  $\tau(C_o, x, v)$  (reactor continuo tipo tanque agitado, discontinuo o de flujo tubular):  $\tau(C_o, x)$ .

Para tanques en serie es mas conveniente representar  $v$  frente a  $x$  para cada unidad ( $T_i$ ), y calcular  $\tau$  a partir de las pendientes de las rectas  $v=(C_o/\tau_i) \cdot x$ .



De esta forma, los términos de reacción en los balances de materia pueden cuantificarse a partir de la cinética [ $x= f(v, C_o, \tau)$ ] y de la estequiometría, conversión y selectividad ( $r_i = -F_i \cdot x_i$ ;  $r_j = F_j \cdot x_j \cdot s_j \cdot \mu_j / \mu_i$ ).

El establecimiento de las condiciones óptimas de operación se realiza a partir de la determinación de la secuencia de temperaturas que permiten velocidades de reacción máximas para las distintas conversiones. La progresión de temperatura óptima puede calcularse diferenciando la ecuación de velocidad respecto a la temperatura:

$$\text{e.g. } a A + b B \leftrightarrow c C + d D \quad k_i = A_i e^{-E_i/RT}$$

$$v = k_1 [C_{A0}(1-x)]^{Na} [C_{B0}-b/a \cdot C_{A0} x]^{Nb} / (1+\epsilon \cdot x)^{Na+Nb} - k_2 [C_{C0}+c/a \cdot C_{A0} x]^{Nc} [C_{D0}+d/a \cdot C_{A0} x]^{Nd} / (1+\epsilon \cdot x)^{Nc+Nd}$$

$$T = (E_1 - E_2) / R \cdot \ln \{ E_1 A_1 / E_2 A_2 \cdot (1+\epsilon x)^{Nc+Nd-Na-Nb} \cdot [C_{C0}+c/a \cdot C_{A0} x]^{Nc} [C_{D0}+d/a \cdot C_{A0} x]^{Nd} / [C_{A0}(1-x)]^{Na} [C_{B0}-b/a \cdot C_{A0} x]^{Nb} \}$$

Se representa la ecuación anterior para distintas relaciones de concentración en la alimentación, aumentando las pendientes de las curvas resultantes a medida que se diluye el reactivo limitante (aunque ello implica una disminución de la velocidad de reacción y un incremento del volumen del reactor).

La optimización de reactores adiabáticos se realiza trasladando hacia la derecha la línea de operación hasta que la temperatura de entrada coincida con la máxima permisible (para reacciones endotérmicas); se puede jugar con los efectos de la concentración ya que la dilución del reactivo limitante influye sobre la progresión de temperatura óptima y la de la alimentación sobre la pendiente de operación.

Para reacciones exotérmicas la temperatura óptima coincide con la de salida para los reactores de mezcla, mientras que esta es intermedia entre la óptima y el equilibrio para reactores tubulares; en este último caso, el método de optimización consiste en tantear una temperatura de entrada y dejar que la reacción transcurra adiabáticamente hasta que se cumpla la condición  $\int \delta(1/v)/\delta T \cdot dx$  (volumen mínimo)

En general, interesa que las temperaturas de operación sigan la progresión óptima, lo cual no es posible con el reactor adiabático pues las pendientes son opuestas; así, se plantea un problema de intercambio térmico, muy difícil de resolver técnicamente, y por ello suelen utilizarse etapas múltiples con refrigeración intermedia, adición de inertes o alimento frío.

Para el caso de reactores de mezcla, las conversiones de las distintas etapas se obtienen por minimización de las áreas  $1/v$  vs  $x$ , determinando la temperatura óptima para la salida de cada tanque, así como las de entrada y calefacción o refrigeración precisas en cada caso, hasta alcanzar la conversión final deseada. Si el sistema evoluciona en las proximidades de la secuencia óptima, no existirán problemas de estabilidad en el reactor.

Para reactores tubulares, se calculan el número de etapas y conversiones intermedias mediante un proceso iterativo: 1) se supone una temperatura de entrada y se traza la recta de operación hasta obtener la condición de volumen mínimo ( $x_i$ ); 2) se refrigera hasta el lugar geométrico de la curva isocinética  $v(T,x)$ , para mantener la misma velocidad:  $k_1 \cdot f_1(x) - k_2 \cdot f_2(x) = k_1' \cdot f_1(x) - k_2' \cdot f_2(x)$ , donde  $k_i$  y  $k_i'$  son las constantes cinéticas a la entrada y la salida del intercambiador, y  $f_i(x_i)$  representan los términos de la ecuación dependientes de la composición; 3) se procede igual para las siguientes etapas hasta las proximidades de la conversión final deseada, y si en la última resulta muy distinta, se repite el procedimiento variando la temperatura de entrada al primer reactor.

Todos estos problemas de optimización en régimen no isotérmico presentan una resolución analítica difícil, por lo que es conveniente acudir a métodos gráficos o numéricos con ayuda de ordenadores<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> Modelo generalizado de diseño de reactores químicos (para desarrollo de programa por ordenador); I.Quím. julio 1993, pp.107-13

**Transferencia e integración energética**

Considerando al reactor como un recipiente con los dispositivos adecuados para el intercambio de calor (serpentin, camisa, haz tubular, etc), la velocidad de transferencia se calcula por los métodos habituales de la ingeniería química, independientemente de la reacción que tenga lugar.

Las ecuaciones serán casos particulares de la ecuación general siguiente, dependiente del coeficiente global de transmisión (kcal/m<sup>2</sup>h°C), la superficie de intercambio y el gradiente medio de temperatura, cuya forma concreta depende de la geometría y régimen del reactor:

$$dq/dt= U \cdot A \cdot [\Delta T]_m$$

Para reactores discontinuos con un fluido de calefacción a temperatura constante (vapor condensado), el proceso es no estacionario, y para integrar la ecuación  $dq= U \cdot A \cdot (T'-T)dt$  hay que resolver el balance térmico (temperatura del reactor en función del tiempo). Si la temperatura del medio intercambiador no fuera constante, puede utilizarse un valor medio y trabajar con la ecuación anterior.

Para reactores continuos agitados (estacionarios), la temperatura de la masa reactiva es constante a lo largo del tiempo y superficie de transmisión, por lo que puede integrarse directamente para obtener el flujo calorífico:  $dq/dt= U \cdot A \cdot (T'-T)$ .

Si la temperatura del medio intercambiador variara a lo largo de la superficie, T debería calcularse empleando la media logarítmica:  $[\Delta T]_m=(T_o'-T)/\ln[(T_o'-T)/(T'-T)]$ .

Un sistema interesante es la integración energética del reactor, empleando el efluente caliente para precalentar la alimentación. Esto se aplica especialmente a reactores catalíticos de lecho fijo, donde una reacción de baja exotermicidad permite la ignición y operación autotérmica, con diseños basados en un lecho tubular y cambiador a contracorriente (separado o interno, fig. 1a, b). La ventaja de este último es su mejor integración, con posibilidad de ignición-reacción del propio gas entrante si se coloca catalizador en la contracorriente; este sistema es autoadaptativo, estableciendo el nivel de temperatura necesario (1b), considerablemente menor que con el diseño convencional. (1a) si la concentración ( $\Delta T$  adiabática) aumenta.

Un diseño completamente diferente consiste en la inversión periódica del flujo, con calentamientos y enfriamientos simultáneos del gas y el lecho, desarrollando un frente de reacción que oscila en el medio del reactor, mientras los extremos actúan como regeneradores de calor (fig.2). La ventaja de este dispositivo es la simplicidad del lecho y la eficiencia del intercambio térmico regenerativo; para evitar las púrgas de gas no reaccionado entre ciclos, pueden utilizarse diseños de tres lechos (fig.3).

Otra alternativa es un diseño rotatorio segmentado, con entrada del gas axial o radial (fig.4); la entrada y salida son estacionarias, y la rotación del tambor conduce a un cambio periódico de la dirección del flujo a través de los segmentos, con una operación global casi continua.

Estos sistemas, y en concreto los de inversión de flujo periódico, se han propuesto para detoxificación de gases efluentes, síntesis exotérmicas con limitaciones de equilibrio (metanol, amoníaco, trióxido de azufre) o acoplamiento de reacciones endotérmicas y exotérmicas (reformado de metano, estireno).

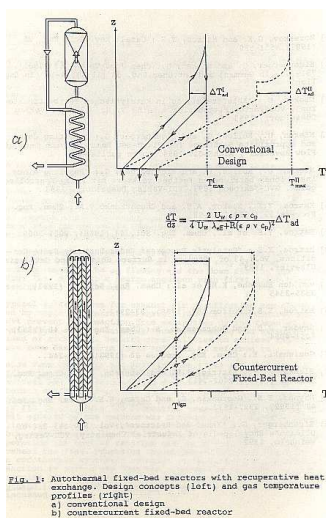


Fig. 1: Autothermal fixed-bed reactors with recuperative heat exchange. Design concepts (left) and gas temperature profiles (right): a) conventional design b) countercurrent fixed-bed reactor

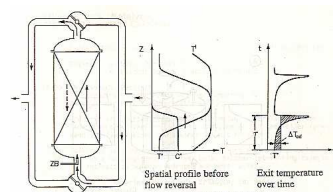


Fig. 2: Fixed-bed reactor with periodic flow reversal (basic concept)

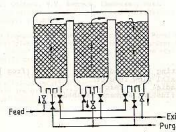


Fig. 3: 3-bed concept for catalytic air purification with periodic flow reversal (from [15])

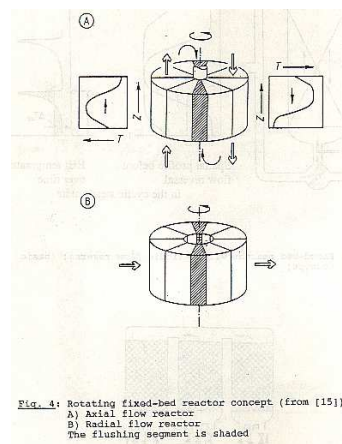


Fig. 4: Rotating fixed-bed reactor concept (from [15])  
A) Axial flow reactor  
B) Radial flow reactor  
The flushing segment is shaded