

REGIMEN NO ESTACIONARIO Y REACCIONES MULTIPLES

La mayoría de los reactores químicos se diseñan para operar en estado estacionario; sin embargo, incluso estos deben temporalmente arrancarse y parar, y por otra parte la comprensión de la dinámica del proceso es necesaria para el diseño de los sistemas de control en presencia de perturbaciones e inestabilidades, manteniendo el estado estacionario.

Las expresiones de diseño para reactores no estacionarios se basan en los balances de masa y energía, que incluyen en este caso los correspondientes términos de acumulación; se requieren asimismo las condiciones iniciales y las relaciones termodinámicas para las propiedades dependientes, como la densidad y entalpía, en su caso. La solución requiere métodos numéricos (ODE) análogos a los empleados para reactores de flujo de pistón (PDE), aunque la solución analítica es usual para cinéticas de primer orden.

Pueden plantearse en general un máximo de N+2 ecuaciones (componentes más balances globales); para reactores tipo tanque continuos:

$$\delta(V_r \rho) / \delta t = V_0 \rho_0 - V \rho \quad \delta V_r / \delta t = V_0 - V \quad [1]$$

$$\delta(V_r C_i) / \delta t = V_0 C_{0i} - V C_i + V_r v_i \quad \tau \cdot \delta C_i / \delta t = C_{0i} - C_i + \tau \cdot v_i \quad [2]$$

$$\delta(V_r \rho \cdot H) / \delta t = V_0 \rho_0 H_0 - V \rho \cdot H - V_r \Delta H_r \cdot v + U \cdot A \cdot (T_j - T) \quad \tau \cdot \delta T / \delta t = T_0 - T - \tau \Delta H_r \cdot v / \rho C_p + UA / V_r \rho C_p (T_j - T) \quad [3]$$

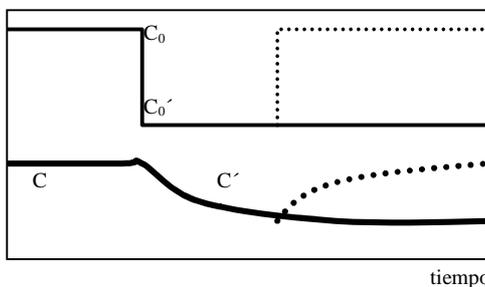
En las ecuaciones simplificadas [1-3] se ha supuesto densidad constante para la 1ª, además de los flujos, volúmenes y C_p en las siguientes; la ec.2 se ha generalizado para varios componentes (i) o reacciones.

Las expresiones pueden transformarse (mrl): $\delta x / \delta t = v_A / C_0 - x / \tau$; $\delta T / \delta t = (T_0 - T - \Delta H_r \cdot x / C_p)$, $UA=0$.

Vamos a estudiar en primer lugar el estado transitorio en un reactor isotérmico (donde la ec.3 no es necesaria, $T=T_0$), para una reacción de primer orden, volúmenes y densidad constantes (solo es necesaria la ec.2), y una perturbación $C_0=C_0'$ ($t>0$).

$$\tau \delta C / \delta t = C_0' - C + \tau \cdot k C \quad \int_0^t \delta C / [C - C_0' / (1 + k\tau)] = \int_0^t (1 + k\tau) / \tau \cdot \delta t \quad \ln[(C' - C_0' / (1 + k\tau)) / (C - C_0' / (1 + k\tau))] = -(1 + k\tau) / \tau \cdot t$$

donde C es la concentración de salida de estado estacionario para C_0 ($t<0$): $0 = C_0 - C - \tau \cdot k C$ ($C = C_0 / (1 + k\tau)$)



$$C' = [C_0' + (C_0 - C_0') \cdot e^{-(1+k\tau)t/\tau}] / (1+k\tau)$$

La concentración C' de salida se desplaza desde el estado estacionario C inicial a otro final de forma gradual; si la concentración inicial vuelve al valor original, lo hace también la concentración de salida; si el periodo de perturbación es pequeño, también lo es la respuesta, cuya magnitud nunca será mayor que la de la perturbación de entrada (el sistema es estable, y este lazo abierto permite alcanzar la operación estacionaria sin control de retroalimentación).

Consideremos ahora el reactor inicialmente vacío, que se llena con un flujo V_0 y entonces comienza la salida con un flujo similar ($V=V_0$). Durante el periodo de carga ($0 < t < \tau = V_r / V_0$), aplicando las ecuaciones 1 y 2:

$$\delta V_r / \delta t = V_0 \quad V_r = V_0 \cdot t$$

$$\delta(V_r \cdot C) / \delta t = V_r \cdot \delta C / \delta t + C \cdot \delta V_r / \delta t = V_0 \cdot C_0 - V_r \cdot k C \quad \delta C / \delta t + C \cdot (k + 1/t) = C_0 / t$$

esta es una ODE de primer orden cuya solución es: $C \cdot e^{(k+1/t)t} = \int C_0 / t \cdot e^{(k+1/t)t} \cdot \delta t + c$; $C / C_0 = (e^{kt} - 1) / (kt \cdot e^{kt})$

Estas ecuaciones describen el estado transitorio $C(t)$, durante este periodo de puesta en marcha; la condición inicial es $C=C_0$ ($t=0$), y el estado estacionario $C=C_0/(1+k\tau)$ se alcanza para $t > \tau$. Esta es una de las formas posibles de iniciar un reactor continuo agitado, aunque suele ser conveniente comenzar la operación continua cuando el reactor está lleno y la concentración ha alcanzado el régimen estacionario; ello puede lograrse durante el periodo semicontinuo de alimentación: si V_0 en este periodo es pequeño, el reactor se llena despacio y la concentración de reactivo será baja ($C \ll C_0$), mientras que si V_0 es grande, lo hace deprisa y $C \approx C_0$ cuando el reactor se llena (por ello, existirá una velocidad de carga a la cual se alcance simultáneamente el llenado del tanque y la concentración estacionaria. No obstante, la forma más común de iniciación es mediante un primer periodo de flujo rápido semicontinuo para llenar el reactor, seguido de otro discontinuo hasta alcanzar el estado estacionario, y finalmente la operación continua con flujos iguales de alimentación y descarga (V).

En cuanto al estado transitorio en la parada del reactor (descarga), podemos aplicar ahora las mismas ecuaciones con $V_0=0$ ($t=0$):

$$\begin{aligned} \delta V_r / \delta t &= V & V_r &= -V \cdot t \\ V_r \cdot \delta C / \delta t + C \cdot \delta V_r / \delta t &= -V \cdot C - V_r \cdot kC & \delta \cdot C / \delta t &= -k \cdot C & C &= (C_0 / (1 + k\tau)) \cdot e^{-kt} \end{aligned}$$

la última ecuación se obtiene integrando ($C, t>0$) partiendo de la condición inicial de estado estacionario ($C_0 / (1 + k\tau), t=0$), prolongándose el estado transitorio hasta el vaciado del reactor ($t=V_r/V$); para el caso especial en que $V=V_0$ ($t=\tau$).

Una estrategia de parada (control de RTD constante) consiste en disponer el flujo de descarga ligeramente por encima del valor de estado estacionario [$V_2=1,1 \cdot V$], mientras se alimenta con flujo proporcional al volumen del reactor [$V_1=V_r(t)/\tau$], con $\tau=V_r/V$ del estado estacionario:

$$\begin{aligned} \delta V_r / \delta t &= (V - 1,1 \cdot V_{r0}) / \tau & V_r &= V_{r0} \cdot (1,1 - 0,1 \cdot e^{-t/\tau}) \\ V_r \cdot \delta C / \delta t + C \cdot \delta V_r / \delta t &= V_r / \tau \cdot C_0 - 1,1 \cdot V \cdot C + V_r \cdot v & \tau \cdot \delta C / \delta t &= C_0 - C + v \cdot \tau \end{aligned}$$

el reactor se vacía ($V_r=0$) a $t=2,4 \cdot \tau$, decreciendo el volumen gradualmente desde $t=0$, mientras la concentración de salida es análoga a la ec.2 para volumen y flujo constantes, de forma que la dinámica de parada con RTD constante es la misma que si el reactor opera a volumen constante: con la sola condición de que C_0 no se altere, se cumplirá que $\delta C / \delta t=0$ y C se mantendrá en su valor de estado estacionario (no alterándose durante la parada); este resultado es válido para cualquier cinética y valor de $V_2 > 0$ con la única condición de que se haya alcanzado un estado estacionario previo a la parada y que V_1 sea proporcional a V_r de acuerdo con la ecuación anterior ($V_1=V_r/\tau$).

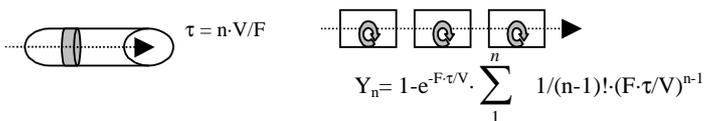
Periodo transitorio en procesos continuos

Durante dichos periodos la concentración, temperatura u otras propiedades son función del tiempo, como consecuencia de modificaciones en la alimentación o la calefacción, la puesta en marcha del proceso, etc, hasta alcanzar el estado estacionario.

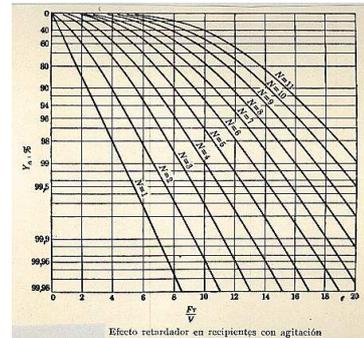
Su estudio es importante para minimizar estos tiempos no estacionarios, y a veces es conveniente estudiar el tipo de productos que aparecen durante dichos periodos; con ello pueden establecerse las fases de purga requeridas hasta alcanzar las nuevas condiciones.

El efecto retardador es una medida de la velocidad de transmisión de las fluctuaciones que tienen lugar en la alimentación, hasta la salida del proceso o hasta un punto intermedio del mismo.

Supongamos un sistema fluyente formado por n unidades en estado estacionario (con alimentación F y composición C). Si en un determinado instante se produce un cambio en la alimentación de modo que la nueva composición es C', se alcanzará un nuevo régimen estable caracterizado por nuevas composiciones C'_i en cada tanque.



F: velocidad volumétrica de flujo
 V,n: volumen y número de los recipientes
 $0 < Y_n < 1$; τ
 $Y_n=0$; $\tau=0$
 $Y_n=1$; $\tau=\infty$



El efecto retardador es el tiempo τ necesario para aproximarse al nuevo estado estacionario, y depende de tres factores: F, V, n.

- Si no hay mezcla de la nueva y vieja alimentación τ es mínimo; esta es la situación extrema que sucede en los reactores tubulares ideales (flujo de pistón).
- Si la mezcla es completa e instantánea en cada tanque τ es máximo, situación que se produce en los reactores tipo tanque agitado ideales (mezcla perfecta). El efecto retardador en este caso puede calcularse mediante la ecuación de Kandiner para recipientes de igual tamaño, siendo Y_n la variación relativa de composición en el reactor n, respecto a su variación total cuando se alcanza el nuevo estado estacionario. Para alcanzar completamente dicho estado estacionario, el efecto retardador es teóricamente infinito, tanto más grande cuanto mayor sea la aproximación parcial a las nuevas condiciones. Hay también ecuaciones válidas para condiciones de mezcla parcial (situación intermedia) y para recipientes de tamaño diferente.

Estabilidad

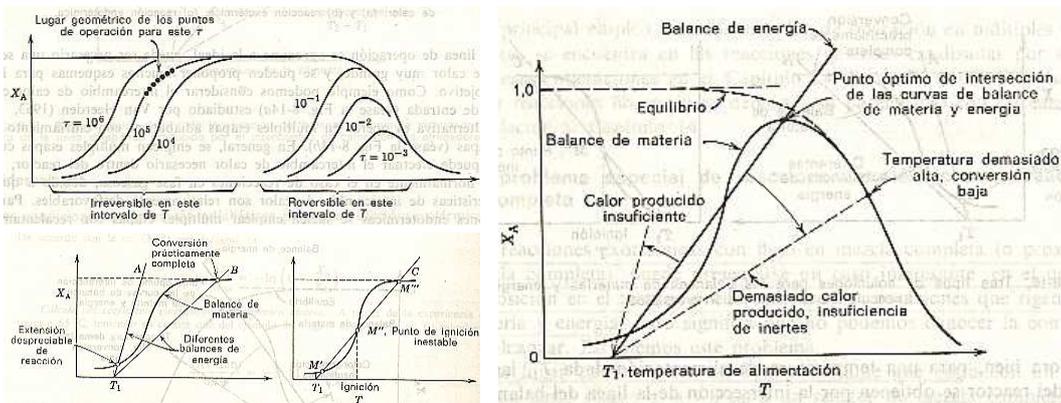
La existencia de estados estacionarios múltiples (MSS) y su consecuencia inmediata, la inestabilidad, es una característica muy importante de los reactores de flujo mezclado (RCTA), cuyo origen está en la realimentación térmica y cinética (interacción entre el punto inicial y final del ciclo de reacción), fenómeno que no se produce en los reactores discontinuos o los tubulares ideales (RFP).

El potencial de MSS puede deducirse de los balances de materia y energía, sobre la base del modelo cinético y termodinámico de la reacción. Dependiendo de las características del proceso y de las condiciones de operación, puede existir un único estado estacionario (generalmente estable) o varios (fundamentalmente en sistemas no isotérmicos con reacciones exotérmicas); su estabilidad depende de los valores relativos de las pendientes de las líneas de balance: en un estado estable, el sistema es capaz de corregir por sí solo las perturbaciones, de forma que las variables de operación se mantienen espontáneamente alrededor del mismo (sin embargo puede ocurrir que dicho punto sea indeseable); en uno inestable, cualquier perturbación conduce automáticamente a un cambio irreversible que produce la extinción o el disparo de la reacción desde el estado estacionario inestable al estable (inferior o superior).

Para operar el reactor en las condiciones deseadas pueden seguirse diversas estrategias. La posición y número de los estados estacionarios puede modificarse a través de diversas variables: intercambio de calor (U, A, T_i), temperatura de la alimentación (T_0), composición (C_0 , catalizadores, ...), tiempo de residencia (V_r, F_0), y presión; de esta forma pueden evitarse los MSS y/o trabajar en el punto estable situado en las condiciones de operación deseadas. Cuando esto no es viable o conveniente, puede resultar necesario operar en un estado estacionario 'metaestable', con la ayuda de un sistema de control que mantenga la operación del reactor dentro de un ciclo límite con el punto inestable como centro. El tamaño del ciclo y la garantía de que el sistema opera verdaderamente en lazo cerrado metaestable dependerán de la dinámica del sistema de control.

Para reacciones exotérmicas con flujo próximo a la mezcla completa, puede presentarse el caso que más de una composición en el reactor satisfaga las ecuaciones de balance. Para el cálculo gráfico construimos los puntos de operación para diversos tiempos de residencia, a partir del modelo cinético y el balance de materia $\tau(C_0, x, T)$; el balance de energía tiene pendiente positiva ($x = -C_p \Delta T / \Delta H_r$).

Para cada temperatura habrá una conversión determinada que cumple el balance de materia (como se representa en la fig. para distintos valores del tiempo de residencia); y para una temperatura de alimentación las condiciones dentro del reactor se obtienen por la intersección con la línea de balance de energía. Pueden presentarse los tres casos de la fig. (reacciones irreversibles, τ dado), y la línea T_1C correspondiente al calor desprendido, entre los dos casos extremos, representa un caso intermedio con 3 soluciones, donde el punto M'' es un estado inestable (pendiente de la curva superior a la línea de operación): con un pequeño aumento de temperatura, el calor producido por reacción es mayor que el consumido por la mezcla, y el exceso hará que la temperatura se eleve hasta alcanzar el punto M'' ; lo contrario sucede si la temperatura desciende por debajo de M'' (de forma que si la mezcla puede elevarse por encima de esta temperatura la reacción será automantenida). Para reacciones reversibles hay una temperatura óptima de operación en que la conversión es máxima para un τ dado, por lo que es esencial un control adecuado del calor a eliminar.



La llama de un gas ilustra muy bien las múltiples soluciones indicadas: el estado no reaccionante, el reaccionante, y el punto de ignición. Para las reacciones autoinducidas como estas, es particularmente importante la dinámica del reactor, la estabilidad y el procedimiento de iniciación. Ej. un pequeño cambio en el caudal, composición o temperatura de alimentación, o en la intensidad del intercambio de calor, puede originar que la salida del reactor pase bruscamente de un punto de operación a otro.

Si las técnicas transitorias de cálculo anteriores indican una solución de estado estacionario, este es estable y alcanzable desde la composición inicial empleada; si existe para todas las composiciones posibles, dicho estado es único y globalmente estable (este es el caso usual con reacciones isotérmicas). Sin embargo, se han hallado esquemas cinéticos no lineales que exhiben múltiples estados estacionarios (MSS) o que nunca lo alcanzan; los MSS son comunes para reactores no isotérmicos de mezcla.

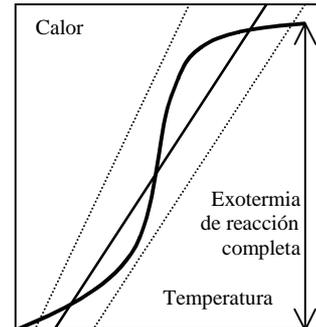
Para estos reactores deben resolverse conjuntamente las ecs 2-3; ej. polimerización del estireno en RCTA, tiempo de residencia 2h, alimentación de monómero frío 300K, operación adiabática (UA=0) y pseudo-primer orden ($k=10^{10}e^{-10000/T} h^{-1}$). Con estos valores, las soluciones de estado estacionario son:

$$C/C_0 = 1/(1+k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot \tau) \quad T = T_0 - \tau \cdot C_0 \Delta H_r / \rho C_p \cdot k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot C/C_0$$

T=300	x≈ 0
T=404	x=0,262
T=700	x≈ 1

el grupo $-C_0 \Delta H_r / \rho C_p$, con dimensiones de temperatura, es una medida de la exotermicidad de la reacción: aumento adiabático de temperatura para conversión completa del alimento (unos 400K para estireno no diluido).

Existen tres estados estacionarios posibles: el de baja temperatura actúa casi como un tanque de almacenaje, mientras que el alto representa una reacción fuera de control (realmente, la polimerización es reversible a elevada temperatura y existe un límite de unos 625K); por su parte el punto intermedio es metaestable: la reacción tiende hacia los estados anteriores, por lo que se requiere un sistema de control para mantener la operación sobre dicho punto óptimo; puede emplearse intercambio térmico en la alimentación o el reactor, pero nunca se logra estabilizar exactamente en el punto metaestable (ciclo límite) y existen limitaciones para UA/VρC_p a medida que el tamaño del reactor aumenta (la autorefrigeración representa una alternativa de control verdaderamente automática, por combinación de precalentamiento T₀ >300K y calefacción que asegure la tendencia de la reacción incontrolada hacia el estado superior, junto con ebullición del líquido en el reactor, fijando la presión para que el monómero hierva de forma cíclica cuando se exceda la temperatura deseada).



Los estados estacionarios resultan de la igualdad entre los términos de generación y eliminación de calor en el balance:

$$-V_r \cdot \Delta H_r \cdot v = V \cdot \rho \cdot H - V_0 \cdot \rho_0 \cdot H_0 + U \cdot A \cdot (T - T_j)$$

y pueden representarse gráficamente frente a la temperatura para buscar las intercepciones: el primer término tiene forma típica de "S" debido a la cinética, y el segundo es lineal si las propiedades físicas son constantes $(-V\rho C_p T_0 - UAT_j) + (V\rho C_p + UA)T$; pendiente y origen de esta línea pueden manipularse cambiando variables operativas como el flujo, temperatura de entrada y de refrigeración, o variables de diseño como el término de transferencia de calor externa UA/VρC_p, y la magnitud de la exotermicidad de reacción con la concentración inicial. La posición y número de estados estacionarios puede modificarse con cualquiera de estas manipulaciones. Así, la existencia de múltiples estados estacionarios es típica en el caso de reacciones fuertemente exotérmicas en tanques continuos, aunque solo para un rango limitado de condiciones. Más de tres estados son posibles (por ejemplo con secuencias de reacción complejas), y también un solo punto metaestable (osciladores químicos y sistemas caóticos).

En el ejemplo anterior de polimerización del estireno, la condición del estado metaestable hace que la reacción se dispare o extinga, incluso para condiciones iniciales muy próximas a dicho punto (los otros son indeseables); el polimerizador es inestable en lazo abierto y la operación prolongada cerca de dicho estado es imposible sin algún tipo de control: tanto el balance de materia como de energía pueden modificarse para operar en el punto intermedio, aunque suele ser usual el segundo ya que la dinámica del reactor tiende a ser más sensible a la temperatura que a la composición. Ya hemos visto que la autorefrigeración es un modo excelente de estabilizar la operación, pero vamos a analizar ahora un sistema de control basado en la transferencia de calor externa; UA/VρC_p ∝ L⁻¹ -salvo área de intercambio adicional como serpentín o exterior- lo que hace que en equipos a escala de laboratorio UA puede ser tan grande que T_j fija eficazmente la temperatura de operación interna, pero en la industria UA está limitado en tamaño, por lo que T_j-T será grande y hace necesario un control retroalimentado.

Emplearemos la ec.3 $[\tau \cdot \delta T / \delta t = T_0 - T - \tau \cdot C_0 \Delta H_r / \rho C_p \cdot k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot C/C_0 + UA/V\rho C_p \cdot (T_j - T)]$, con los mismos parámetros que antes, además del grupo adimensional UA/VρC_p=0,5 (para el intercambiador de control): sin embargo, una calefacción y enfriamiento alternativos no son generalmente deseables, y puede optarse por elevar T₀=330K con objeto de lograr una exotermia positiva en el punto deseado (T=404; C/C₀=0,74); el cambiador debe dimensionarse algo mayor y siempre eliminará calor. Imponiendo δT/δt=0, el resultado es T_j=344K, y considerando una acción de control del tipo T_j=344+G(404-T), de forma que cuando T es mayor que la consigna se reduzca T_j, y viceversa, la figura muestra el efecto de dicha acción (G=20) combinada con las ecs. 2 y 3 para una perturbación inicial grande (C/C₀=0,80 y T=420); en la práctica, se mide la temperatura con un sensor, se compara con el punto de consigna, y la señal de error resultante (ε=T_c-T) se emplea para manipular la temperatura externa (puede apreciarse que el sistema se aproxima al estado estacionario deseado). Este controlador es no obstante rudimentario (proporcional), y suelen emplearse otros algoritmos más sofisticados como los PIDs (T_j=G₀+G₁ε+G₂∫ε dt+G₃δ ε/δ t).

Los reactores de flujo de pistón son sistemas distribuidos con un gradiente unidimensional en la composición y propiedades físicas (donde no existe mezcla de moléculas con diferentes edades); su comportamiento estacionario esta gobernado por ecuaciones diferenciales ordinarias, y el dinámico por derivadas parciales simples (primer orden), cuya respuesta resulta especialmente simple. Hemos visto que el flujo de pistón suele ser un régimen deseable desde el punto de vista de rendimientos y selectividades, pero sucede lo contrario en cuanto al control, al no haber amortiguación natural de las perturbaciones por mezcla dentro del sistema; esto origina `tiempos muertos` apreciables que provocan oscilaciones con los sistemas retroalimentados de control (en estos casos suele ser recomendable un control en adelante, o mejor aún adaptativo, para corregir por retroalimentación el modelo aproximativo en que está basado el control en adelante del sistema).

Al contrario que los tanques agitados, estos sistemas carecen de mecanismos internos de memoria (no existe dispersión axial de masa o calor), y este hecho previene la multiplicidad de estados estacionarios en el caso de reactores no isotérmicos (salvo que exista algún tipo de realimentación externa): para un conjunto de condiciones operativas dadas (C_0, T_0, T_i) solo es posible una salida (C,T); composición y temperatura progresan en una trayectoria `batch` desde sus valores iniciales a los finales sin influencia de las condiciones existentes en otras porciones de la masa reaccionante. Sin embargo, los reactores tubulares si muestran `sensibilidad paramétrica`, donde una pequeña modificación en las condiciones de entrada puede conducir a un gran cambio en las de salida.

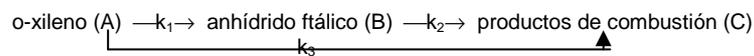
En cambio, en presencia de mecanismos externos de realimentación (ej. efluente del reactor para precalentar la alimentación), puede producirse multiplicidad, donde una condición de entrada dada produciría disparo o extinción, dependiendo de la historia operativa previa. La difusión puede ser otro mecanismo, en este caso interno, pues el material entrante en tiempo t tendrá su ambiente de reacción influenciado por el que entró previamente; si la dispersión es importante, la solución se convierte en un problema bidimensional que requiere técnicas numéricas sofisticadas.

Los reactores de lecho fluidizado presentan también casos interesantes de diseño y estabilidad para reacciones exotérmicas. En procesos como la oxidación parcial del o-xileno, el empleo de lechos fluidos en lugar de fijos permite mayores concentraciones y más bajas temperaturas de alimentación; sin embargo aparecen MSSs donde el máximo rendimiento se logra operando en el estado intermedio inestable, aunque para la máxima productividad debe operarse a una temperatura menor, debido a la dependencia `patológica` de dicho estado intermedio con la concentración y temperatura de alimentación.

El objetivo es incrementar la concentración permisible de la alimentación y la selectividad a anhídrido ftálico. La reacción es fuertemente exotérmica, debiéndose controlar la temperatura estrechamente para evitar disparos y oxidación total, y limitarse la concentración de xileno en el aire ($\approx 1\%$) por peligro de explosión.

Debe analizarse la competencia entre la reacción principal y la oxidación completa, y se emplea el modelo de Kunii-Levenspiel para los parámetros hidrodinámicos (tabla I), con las suposiciones de fase densa perfectamente mezclada y tamaño de burbuja constante, velocidad superficial del gas que permita desprejar la reacción en las burbujas, isoterma de adsorción lineal, sin resistencias externas o intraparticulares, reactor adiabático, difusividades y coeficiente de intercambio iguales para los componentes, y valores promedio de difusividades, capacidades caloríficas y densidades en el rango de temperaturas.

El esquema cinético de Froment, con las expresiones y constantes de velocidad, junto a los balances de materia y energía, permiten obtener las concentraciones en ambas fases y la temperatura en la fase densa, así como la selectividad, rendimiento y conversión, siendo G y A el flujo gaseoso y área transversal en las fases densa (l) y de burbuja (C), H la altura de lecho a la velocidad mínima de fluidización y Q el coeficiente de intercambio (s^{-1}):



$$v_i = k_i \cdot P_i \cdot P_O = \alpha_i \cdot Y \cdot C_{if} \cdot e^{-\beta_i/Y} X \quad Y = T/T_{if} \quad x = C/C_{if} \text{ (A,B)} \quad P_O \approx 0,21$$

$$\begin{aligned} x_A &= b \cdot x_{Af} / (A_1 + A_3 + b) & x'_A &= x_{Af} \cdot e^{-a} + x_A (1 - e^{-a}) & A_1 &= \alpha_1 \cdot Y \cdot e^{-\beta_1/Y} \cdot (1 - \epsilon) \cdot p_s \\ x_B &= A_1 \cdot x_{Af} / (A_2 + b) & x'_B &= x_B (1 - e^{-a}) & b &= [G_i + G_C (1 - e^{-a})] / A_i H \\ x_C &= A_2 \cdot (x_A + x_B) / b & x'_C &= x_C (1 - e^{-a}) & a &= Q \cdot A_C \cdot H / G_C \end{aligned} \quad Q: 1,5; 0,63; 0,3 \text{ (D}_B: 5; 10; 15)$$

$$Y - Y_F = (A_1 \beta_1 x_A + A_2 \beta_2 x_B + A_3 \beta_3 x_A) / b \quad \beta_i = -\Delta H_i \cdot C_{if} / D_f C_{pf} T_{if}$$

$$\text{Selectividad: } (G_i x_B + G_C x'_B) / (G_i x_C + G_C x'_C) \quad \text{Rendimiento: } (G_i x_B + G_C x'_B) / (G \cdot x_{Af}) \quad \text{Conversión: } [G \cdot x_{Af} - (G_i x_A + G_C x'_A)] / (G \cdot x_{Af})$$

La función de generación de calor $(A_1 \beta_1 x_A + A_2 \beta_2 x_B + A_3 \beta_3 x_A) / b$ se calcula en función de la temperatura, y su intersección con la línea de eliminación de calor $Y - Y_F$ proporciona las soluciones de estado estacionario.

Para una burbuja $D_B = 10 \text{ cm}$ se producen MSSs en un rango amplio de temperaturas (fig.5), pero el máximo rendimiento de anhídrido ftálico corresponde al estado inestable intermedio (fig.3), el cual puede estabilizarse con un sistema de control retroalimentado, cuya mínima ganancia se calcula dibujando la tangente en el estado estacionario deseado: la pendiente encontrada es $(1+K)_{\min} = 1,38$.

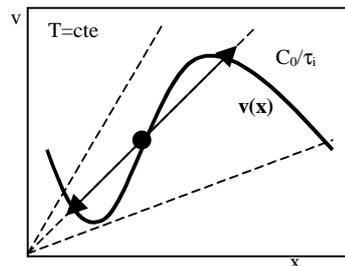
Si se cambia la concentración de la alimentación ($C_f = m \cdot C_i$), los factores de exotermicidad β lo hacen igualmente, de modo que $Y - Y_F = m \cdot f(Y)$ y resulta claro que para una temperatura fijada del reactor Y , la temperatura de alimentación disminuye al aumentar su concentración (fig.1). Sin embargo, para una temperatura fija Y_F aparecen dos efectos contradictorios respecto a la productividad ($P = \text{Rendimiento} \cdot G \cdot X_{Af} \cdot C_f$): la temperatura de operación en el punto intermedio desciende al aumentar la concentración de la alimentación (fig.2), causando un descenso de rendimiento, pero por otra parte dicho aumento de concentración eleva la productividad (esto hace aparecer un máximo a temperaturas inferiores a las del rendimiento máximo debido al comportamiento especial de dicho estado estacionario).

Para obtener la relación entre temperatura y concentración de la alimentación para el estado de temperaturas del reactor: $m = (Y - Y_F) / f(Y)$; en la fig.3 se observa el aumento de productividad al disminuir Y_F (con C_f como parámetro en cada curva), y que el máximo se produce a temperaturas del reactor inferiores que las que corresponden al máximo rendimiento, de forma que se utiliza mayor C_f para la misma Y_F ; por tanto, la elección de temperatura y concentración de la alimentación están restringidas por el valor de la productividad en primer lugar, y la practicidad de la temperatura de alimentación utilizable en segundo.

Por tanto, la máxima productividad y correspondiente temperatura de reacción dependen de la concentración y temperatura del alimento; el funcionamiento óptimo del reactor puede alcanzarse con muy diversas combinaciones de T_F y C_f lo que proporciona flexibilidad en el diseño (con la posibilidad de operar a concentraciones superiores al límite de explosión establecido).

En sistemas isotérmicos, la fig. muestra la posibilidad de MSSs estables e inestables, partiendo de la intersecciones del modelo de velocidad y las líneas de operación, que representan las soluciones de estado estacionario (conversiones) indicadas por cada punto de operación: estos son estables cuando la pendiente de operación (C_0/τ) es mayor que la de la curva cinética, y son inestables en caso contrario (en este, cualquier perturbación conduce a un cambio irreversible en la composición).

Pero nótese que este potencial de MSSs solo es posible para reacciones con autocatálisis o autoinhibición – con $v(x)$ creciente en un intervalo- y para unos tiempos de residencia concretos. En los reactores industriales los MSSs isotérmicos son difíciles (si no están diseñados para intercambiar el calor de la reacción, de forma que en el momento de la inestabilidad la temperatura no permanece constante); estos MSSs pueden observarse en reacciones complejas y diluidas donde el calor de reacción no es significativo.

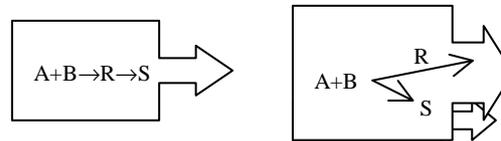


Abundan los estudios sobre estabilidad de los reactores y MSSs, sobre todo de carácter matemático, aunque algunas pruebas experimentales confirman su existencia; sin embargo se ha publicado poco sobre MSS en tanques industriales continuos agitados (estos estudios muestran la respuesta de los puntos de estado estacionario a las perturbaciones).

¹ Los contenidos de este apartado del cap. se han basado en: Nauman, EB; "Chemical Reactor Design" (Caps. 4 y 8), Wiley (1987); Levenspiel, O; "Ingeniería de las reacciones químicas" (pag.252), Reverté (1986); y el análisis sobre reactor fluidizado del artículo: Elshishini SS, Elnashaie SS & El-Rifaie MA; "Multiplicity of the steady state in fluidized bed reactors- VIII. Partial oxidation of o-xylene"; Comput. chem. Engng, 11(2), 95-100 (1987) .

REACCIONES MULTIPLES

Las reacciones múltiples son aquellas que requieren más de una expresión cinética para describir su comportamiento, y todas ellas pueden considerarse como combinaciones de dos tipos fundamentales: en serie y en paralelo.



Como regla general, cuando el proceso implica etapas sucesivas debe atenderse a la más lenta (controlante); pero con etapas paralelas deberemos considerar principalmente la más rápida, y en el límite despreciar la lenta.

El diseño de sistemas que operan con reacciones múltiples se diferencia de los casos de reacciones simples en que la optimación no solo afecta al tamaño del reactor, sino sobre todo a la distribución del producto, factor que no existía con las anteriores.

Como discutiremos a continuación, tanto de forma cualitativa como cuantitativa, el objetivo específico suele ser obtener rendimientos elevados del producto deseado, y ello podrá abordarse fundamentalmente mediante el control de la temperatura, la concentración (especialmente en las reacciones en paralelo), la homogeneidad en la composición (reacciones en serie) y en general los tipos de esquemas de contacto (discontinuo, semicontinuo, flujo de pistón, mezcla completa, velocidad de introducción de los alimentos, separación y recirculación de las corrientes).

En primer lugar, vamos a analizar la influencia de la temperatura sobre la distribución del producto y la producción, prescindiendo del efecto de la concentración (reacciones del mismo orden).

La relación de velocidades de dos etapas viene dado por: $k_1/k_2 = k_{10}/k_{20} \cdot e^{(E_2-E_1)/RT}$, por lo que una temperatura elevada favorece la reacción de mayor energía de activación y viceversa. Por tanto, ya sea para reacciones en serie como en paralelo, si R es el producto deseado debe aumentarse k_R/k_S , por lo que debe emplearse temperatura alta cuando $E_R > E_S$ y baja en caso contrario.

Para reacciones generales en serie-paralelo (con más de dos etapas ramificadas o consecutivas) puede requerirse una temperatura intermedia o una progresión variable.

En cuanto a la producción, debe tenerse en cuenta no solo la distribución del producto como antes, sino también la conversión. Por ello, si la distribución favorable se obtiene a temperatura alta, debe emplearse la máxima permisible, ya que entonces las velocidades de reacción serán elevadas y el tamaño del reactor pequeño.

En caso contrario ($E_R < E_S$), es preferible una temperatura de compromiso entre ambos efectos; el nivel de temperatura y progresión para cualquier τ determinado puede calcularse por métodos analíticos o experimentales: para reacciones en paralelo en un reactor de mezcla completa la producción máxima de R corresponde a $T = (E_S/R) / \ln[k_{S0}\tau(E_S/E_R - 1)]$, y con flujo de pistón una progresión creciente es mejor aún que la óptima isotérmica; para reacciones en serie, T (y τ) se buscan para $C_{R,max}$, y la progresión sería decreciente, con el flujo de pistón como modelo de contacto más adecuado (en todos los casos, los valores de T y τ se obtienen por un balance económico entre el aumento de producción y tamaño del reactor). Los razonamientos pueden extenderse a otros esquemas de reacciones múltiples.

A continuación vamos a considerar la influencia de los otros factores (para reacciones isotérmicas), donde la concentración o progresión de concentraciones nos indicarán el mejor modo de mezcla.

Para el análisis, no vamos a tener en cuenta en principio los efectos de la densidad ($\epsilon=0$), y vamos a emplear concentraciones, que resulta más ventajoso en estos casos que las conversiones.

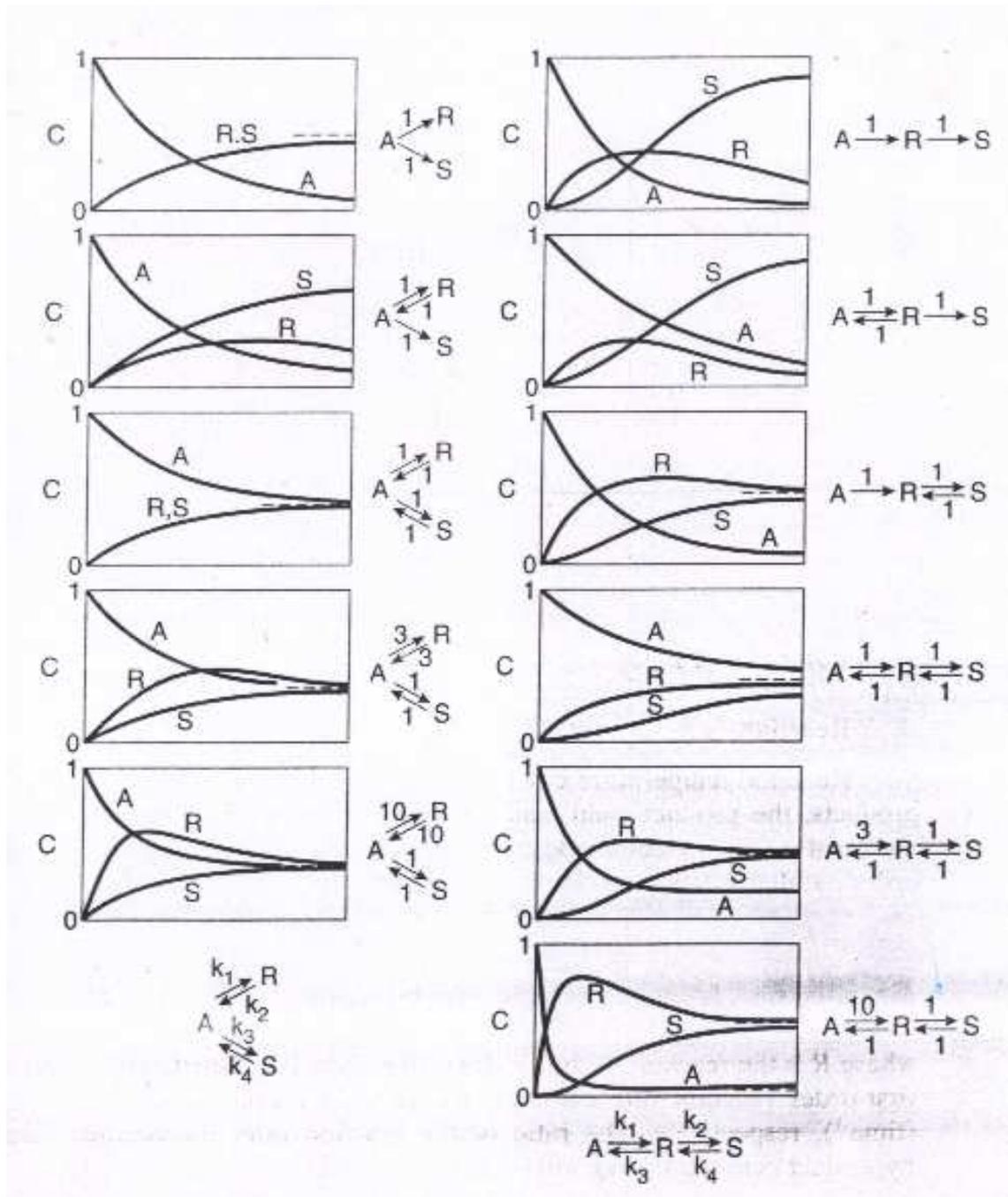


Fig.- Perfiles de concentración del producto y subproducto para reacciones en paralelo, serie y reversibles con distintos valores de las constantes cinéticas.

Reacciones en paralelo

Considerando el sistema en paralelo de la figura anterior, con S como subproducto de reacción, y R el producto deseado (por lo que debe minimizarse la relación de velocidades):

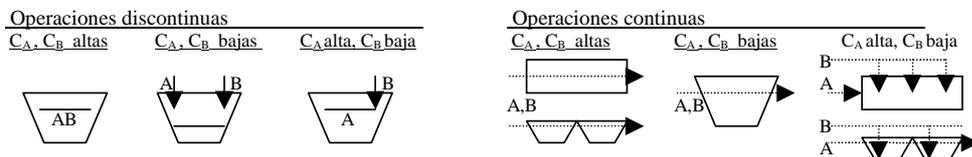
$$v_1 = dC_R/dt = k_1 C_A^{a_1} C_B^{b_1} \quad v_2 = dC_S/dt = k_2 C_A^{a_2} C_B^{b_2} \quad dC_S/dC_R = k_2/k_1 \cdot C_A^{a_2-a_1} C_B^{b_2-b_1}$$

En régimen isotérmico las únicas variables que podemos controlar son las concentraciones de reactivos, y los métodos a utilizar para mantener alta o baja dicha concentración: 1) el tipo de reactor (RCTA, C baja ; y RT-RTA para C alta); 2) las conversiones (altas o bajas); 3) los diluyentes (aumentando o disminuyendo la proporción de inertes en la alimentación); y 4) la presión (id. en la fase gaseosa).

- Si $a_2 < a_1$, deberá mantenerse una C_A alta (un reactor discontinuo o tubular favorecerá la formación de R y se requerirá un tamaño mínimo del reactor).
- Si $a_2 > a_1$, conviene una C_A baja (es favorable un reactor continuo agitado de gran tamaño, lo que contrapone los dos factores de optimización: tamaño y distribución del producto).
- Si $a_2 = a_1$, C_A no tiene influencia (el diseño solo estará regido por el tamaño del reactor). id. para B

A partir de estas consideraciones, pueden interesar varias combinaciones de concentraciones altas o bajas, según la cinética de las reacciones en paralelo, que pueden obtenerse controlando la composición de la alimentación, operando con exceso de reactivos o mediante diferentes modelos y volúmenes de contacto.

MODELOS DE CONTACTO



Por otra parte, también podemos alterar la distribución del producto (relación dC_S/dC_R), variando el término k_2/k_1 : a) modificando la temperatura, si $E_{a1} \neq E_{a2}$ b) empleando un catalizador selectivo.

Si conocemos las cinéticas de las reacciones en paralelo, podemos evaluar la distribución del producto y el tamaño del reactor.

Determinación de la concentración óptima de salida: C_{Af}

En primer lugar vamos a definir el *rendimiento fraccional instantáneo* [$\phi = dC_R/(-dC_A)$], y el *rendimiento fraccional global* [$\phi = C_{Rf}/(-\Delta C_A)$].

Reactor continuo tipo tanque agitado (RCTA).- $\phi_m = \phi(C_{Af})$; la concentración que hace máxima C_{Rf} puede determinarse gráficamente tomando el rectángulo de área mayor (cuya diagonal coincide con la pendiente de la curva):

$$C_{Rf} = \phi_m(C_{Af} - C_{A0})$$

$$dC_{Rf} = \phi_m dC_A + \Delta C_A d\phi_m = 0$$

$$C_{Rf}(\text{max.}) \quad d\phi_m/dC_A = -\phi_m/\Delta C_A$$

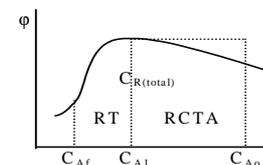
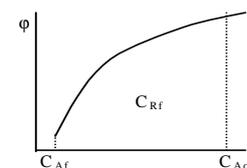
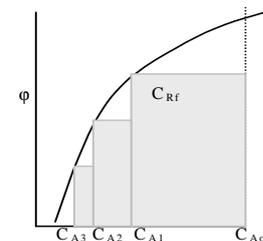
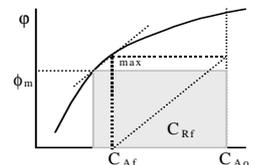
Si los tanques forman una cascada: $\phi_{mN} = \sum \phi_i \Delta C_{Ai} / (C_{AN} - C_{A0})$; el C_{Rf} global puede calcularse de forma análoga en cada etapa.

Reactor tubular (RT).- $\phi_p = 1/\Delta C_A \cdot \int \phi \cdot dC_A$; en este caso, invariablemente, la cantidad máxima de producto se forma cuando la conversión es del 100% (máxima área encerrada bajo la curva):

$$C_{Rf} = \phi_p(C_{Af} - C_{A0}) = \int \phi \cdot dC_A$$

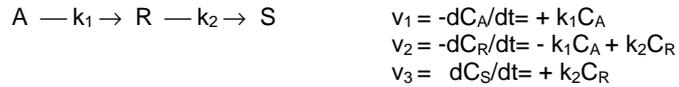
La forma de la curva $\phi = f(C_A)$ determina el tipo de flujo que conduce a la mejor distribución del producto.

El volumen del reactor se determina de modo análogo a las reacciones simples, si tenemos en cuenta que la velocidad global de desaparición del reactante es la suma de las velocidades para cada uno de los procesos en paralelo: $v = v_1 + v_2 + \dots$



Reacciones en serie

Consideremos en este caso un esquema sencillo monomolecular, con las expresiones cinéticas de primer orden para cada una de las especies:



Si la diferencia en las constantes de velocidad es grande, la velocidad global viene determinada por la etapa más lenta.

Reactores continuos agitados.-

Supongamos que la alimentación está constituida por A puro (C_{oA}); la aplicación de un balance de materia a todos los componentes resulta:

$$C_{oA} = C_A + v_1 \cdot \tau \qquad C_A/C_{oA} = 1/(1+k_1 \cdot \tau)$$

$$0 = C_R + v_2 \cdot \tau \qquad C_R/C_{oA} = k_1 \cdot \tau / [(1+k_1 \cdot \tau)(1+k_2 \cdot \tau)]$$

$$C_S = C_{oA} - C_A - C_R \qquad C_S/C_{oA} = k_1 \cdot k_2 \cdot \tau^2 / [(1+k_1 \cdot \tau)(1+k_2 \cdot \tau)]$$

El máximo del producto intermedio se obtiene para: $dC_R/dt=0$; a un tiempo espacial: $\tau_{opt} = (k_1 \cdot k_2)^{-1/2}$ y a una concentración: $C_{R,max} = C_{oA} / [(k_1/k_2)^{1/2} + 1]^2$.

Reactores discontinuos o tubulares.-

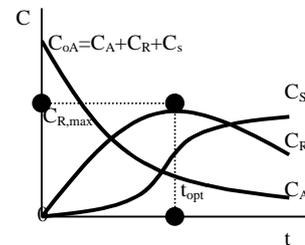
Si la alimentación está constituida igualmente por A puro (C_{oA}), por integración pueden obtenerse las expresiones:

$$C_A/C_{oA} = e^{-k_1 \cdot t}$$

$$C_R/C_{oA} = k_1 / (k_2 - k_1) \cdot (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t})$$

$$C_S/C_{oA} = 1 + k_2 / (k_1 - k_2) \cdot e^{-k_1 \cdot t} + k_1 / (k_2 - k_1) \cdot e^{-k_2 \cdot t}$$

El máximo de la curva del producto intermedio se alcanza para: $dC_R/dt=0$; para unos tiempos de permanencia: $t_{opt} = \ln(k_2/k_1) / (k_2 - k_1)$, y una concentración: $C_{R,max} = C_{oA} \cdot (k_1/k_2)^{k_2 / (k_2 - k_1)}$.



De estas expresiones puede deducirse que la concentración máxima del intermedio R es mayor en un reactor tubular que en uno tipo tanque continuo, y además que salvo cuando $k_1=k_2$, en el reactor tubular se necesita un tiempo menor para alcanzar dicha concentración, tanto menor cuanto más se aleja de la unidad la relación k_2/k_1 . Para cualquier conversión, también se cumple que el rendimiento fraccional de R es siempre mayor en el reactor tubular.

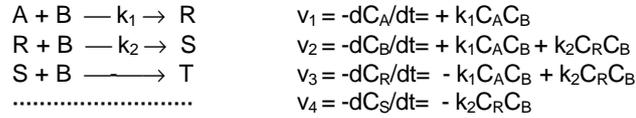
Como resumen, cabe señalar que la máxima cantidad posible de cualquier producto intermedio se logra en sistemas donde no hay mezcla de fluidos de composición diferente durante las distintas etapas de conversión; por ello es mejor el reactor tubular frente al de tanque continuo agitado.

Si las reacciones son de órdenes diferentes a uno, las curvas presentan similares características e idénticas conclusiones cualitativas. La solución en estos casos es más difícil y es conveniente emplear métodos numéricos. Para controlar la distribución del producto puede tenerse en cuenta que un aumento de la concentración favorece la reacción de orden mayor.

Reacciones en serie-paralelo

Un ejemplo representativo de una amplia gama de reacciones de importancia industrial es el ataque sucesivo de un compuesto por un reactivo, proceso con frecuencia bimolecular e irreversible.

En general, podemos desprejir las etapas tercera y siguientes si mantenemos una relación molar A/B elevada; supongamos por otra parte que interesa el primer producto de la serie:



Reactores discontinuos y tubulares.-

La información sobre la distribución del producto puede obtenerse del cociente dC_R/dC_A , cuya integración para el caso general de que exista producto en la alimentación es:

$$dC_R/dC_A = k_2 C_R / k_1 C_A - 1 \quad C_R/C_{0A} = [(C_A/C_{0A})^{k_2/k_1} - C_A/C_{0A}] / (1 - k_2/k_1) + C_{0R}/C_{0A} \cdot (C_A/C_{0A})^{k_2/k_1}$$

Reactores continuos agitados.-

La ecuación de diseño en función de A y R, resulta en este caso en una expresión de diferencias equivalente a la diferencial anterior:

$$\begin{array}{ll}
 C_{0A} = C_A + v_1 \cdot \tau & (C_{0R} - C_R) / (C_{0A} - C_A) = k_2 C_R / k_1 C_A - 1 \\
 C_{0R} = C_R + v_3 \cdot \tau & C_R = C_A \cdot (C_{0A} - C_A + C_{0R}) / [C_A + k_2 / k_1 \cdot (C_{0A} - C_A)]
 \end{array}$$

Estas expresiones relacionan en cualquier instante las concentraciones de A y de R; para calcular las concentraciones de S y de B, y así completar el conjunto de ecuaciones que proporcionan la distribución completa del producto, se aplican los balances de materia:

$$\Delta C_A + \Delta C_R + \Delta C_S = 0; \Delta C_B + \Delta C_R + 2\Delta C_S = 0.$$

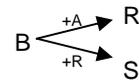
Los componentes A, R y S se comportan como una serie monomolecular, con gráficos de distribución de sustancias en el reactor similar a reacciones de primer orden:



También puede observarse que el reactor tubular proporciona una concentración mayor del producto intermedio, respecto al tipo tanque. Las rectas de pendiente 2 muestran la cantidad de B consumida. Las conversiones fraccionales se obtienen a partir de los tres segmentos en que divide a la vertical, la diagonal de pendiente 1 (A), las curvas k_2/k_1 (S) y la abscisa (R).

Se deduce asimismo que cuando X_A es baja el rendimiento de R es grande, por lo que el diseño óptimo debería tener pequeñas conversiones por paso, combinado con la separación de R y recirculación de A (esto es tanto más significativo al aumentar k_2/k_1); el diseño real dependerá por añadidura de la economía global del sistema considerado.

Con respecto a B, el sistema se comporta como una reacción en paralelo: (y como el orden es igual en ambas etapas, resulta indiferente el modo de añadir B).



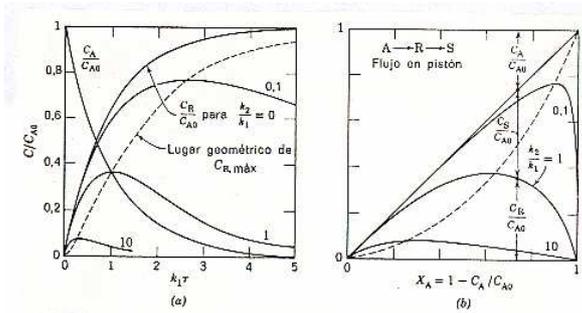
Como resumen, podemos decir que las reacciones múltiples, en general, pueden analizarse en función de sus constituyentes en serie y en paralelo de modo independiente.

El análisis de tres o más etapas podría realizarse por procedimientos análogos; las expresiones serán más complicadas, pero en muchos casos puede reducirse el problema seleccionando condiciones tales que solo sea necesario considerar dos reacciones.

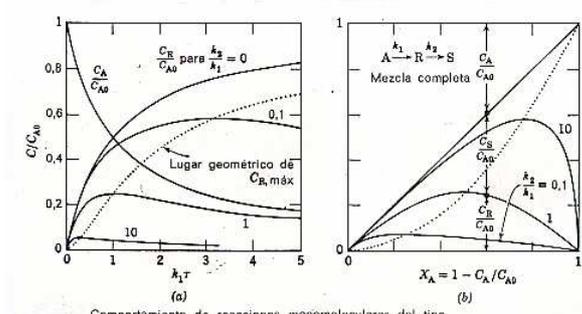
En cualquier caso, como en las reacciones de dos etapas, el reactor tubular conduce a una concentración de productos intermedios más elevada que el reactor continuo de tanque agitado.

Por último, con reacciones de distinto orden y diferentes energías de activación, hemos de combinar los métodos de control de concentraciones y temperaturas analizados, aunque el factor controlante dependerá básicamente de la sensibilidad de cada uno sobre la distribución del producto.

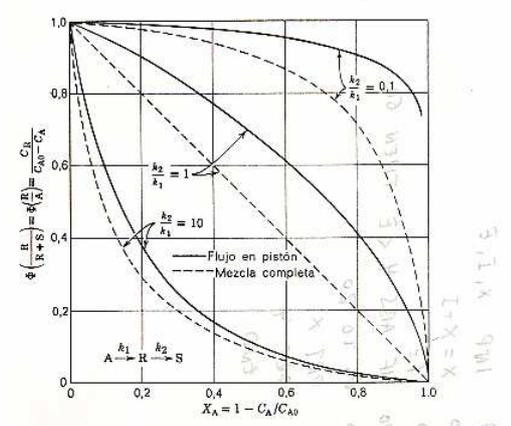
Reacciones en serie



Comportamiento de las reacciones del tipo monomolecular: $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ en un reactor de flujo en pistón: (a) Curvas concentración-tiempo, (b) Concentraciones relativas de los componentes.

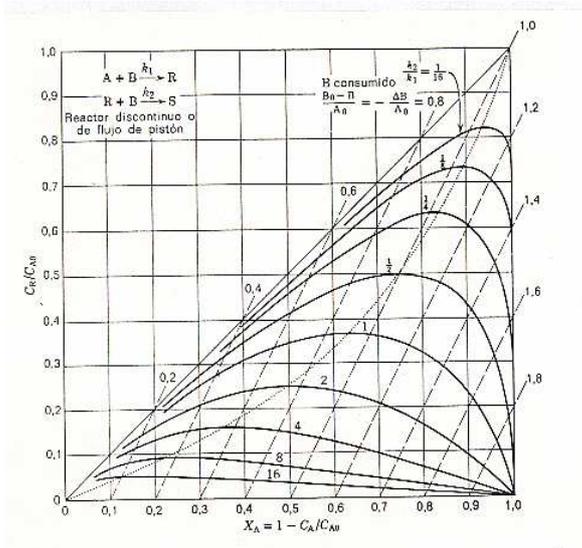


Comportamiento de reacciones monomoleculares del tipo $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ en un reactor de mezcla completa: (a) curvas concentración-tiempo, y (b) concentraciones relativas de los componentes.

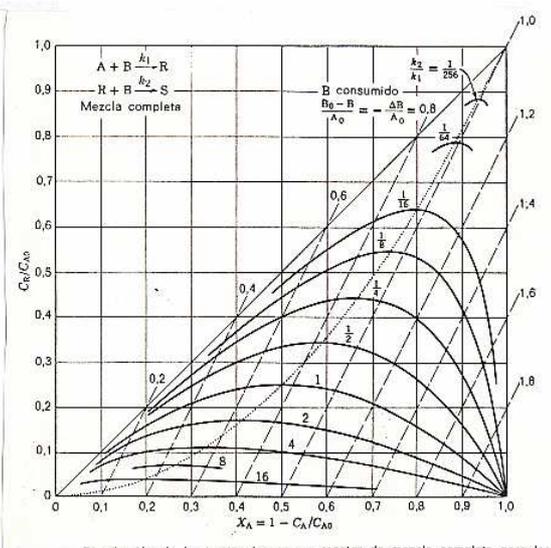


Comparación de los rendimientos fraccionales de R en reactores de mezcla y flujo en pistón para la reacción monomolecular del tipo $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$.

Reacciones en serie-paralelo



Distribución de las sustancias en un reactor discontinuo o en un reactor de flujo en pistón para las reacciones elementales en serie-paralelo: $A + B \xrightarrow{k_1} R$, $R + B \xrightarrow{k_2} S$



Distribución de las sustancias en un reactor de mezcla completa para las reacciones elementales en serie-paralelo: $A + B \xrightarrow{k_1} R$, $R + B \xrightarrow{k_2} S$