



A **B** **C** para Comprender Reactores Químicos con Multireacción

Dr. Fernando Tiscareño Lechuga

Departamento de Ingeniería Química

Instituto Tecnológico de Celaya

Contenido

■ *Introducción*

- ¿Por qué otro libro más?
- Influencias

■ *Descripción del Texto*

- 11 capítulos y 10 apéndices
- Estructuración

■ *Ejemplos*

■ *Fortalezas y Debilidades*

¿Por qué otro libro más?



ABC PARA COMPRENDER Reactores Químicos con Multireacción

FERNANDO TISCAREÑO LECHUGA

Este texto de Ingeniería Química está enfocado a cursos de licenciatura sobre reactores químicos homogéneos (Parte 1) y a cursos de posgrado sobre reactores catalíticos (Parte 2). Si se omiten algunas secciones, la segunda parte puede adecuarse a un segundo curso de licenciatura. Este texto se distingue por propiciar bases sólidas para el tratamiento matemático de sistemas multireacción y con ello fomentar la capacidad de analizar, diseñar y optimizar las aplicaciones que ingenierilmente son más interesantes. La presencia de reacciones simultáneas conlleva la necesidad de métodos numéricos para resolver modelos basados en sistemas de ecuaciones algebraico-diferenciales; sin embargo, la presentación se desarrolló optando por emplear los algoritmos más sencillos que todo alumno debe conocer. En algunos tópicos asociados a multireacción, este libro induce aporta algunos métodos y algoritmos inéditos. Los ejemplos y problemas propuestos son originales e intentan evitar soluciones fáciles. Además, se proporcionan todas las respuestas con el fin de fomentar el estudio individual y para que resulte también apropiado para profesionales que busquen actualizarse de forma autodidacta.



EDITORIAL
REVERTÉ



ABC PARA COMPRENDER
Reactores Químicos
con Multireacción

FERNANDO
TISCAREÑO
LECHUGA



ABC PARA COMPRENDER

Reactores Químicos con Multireacción

FERNANDO TISCAREÑO LECHUGA

EDITORIAL REVERTÉ
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CUAJALTEPEC

Alumnos de Posgrado

■ *Común denominador*

- Una sola reacción
- Primer orden, o
- Sólo casos con solución analítica
- Coeficiente estequiométrico 1
- Redescubrir el *hilo negro* en c/problema
- Sólo caso adiabático para no-isotérmicos

- Factor de efectividad isotérmico, primer orden

Aclaración:

- *La culpa no está necesariamente*
 - ni libros de texto existentes
 - ni en profesores.

Materia llevada...

Aclaración (de Poncio Pilatos):

■ *Sabiduría Estudiantil* (*Lista incompleta*)::

- “El que nada sabe... nada teme”
- Formación *escopeta* en los exámenes

... **materia olvidada**

¿Cuántos ingenieros en México...

- *...realmente hacen diseño de reactores?*
- *...realizan análisis o optimización de reactores?*
- *El análisis para una reacción es trivial*
 - Para aumentar la conversión \Rightarrow aumentar el volumen de reactor y/o la temperatura de operación.

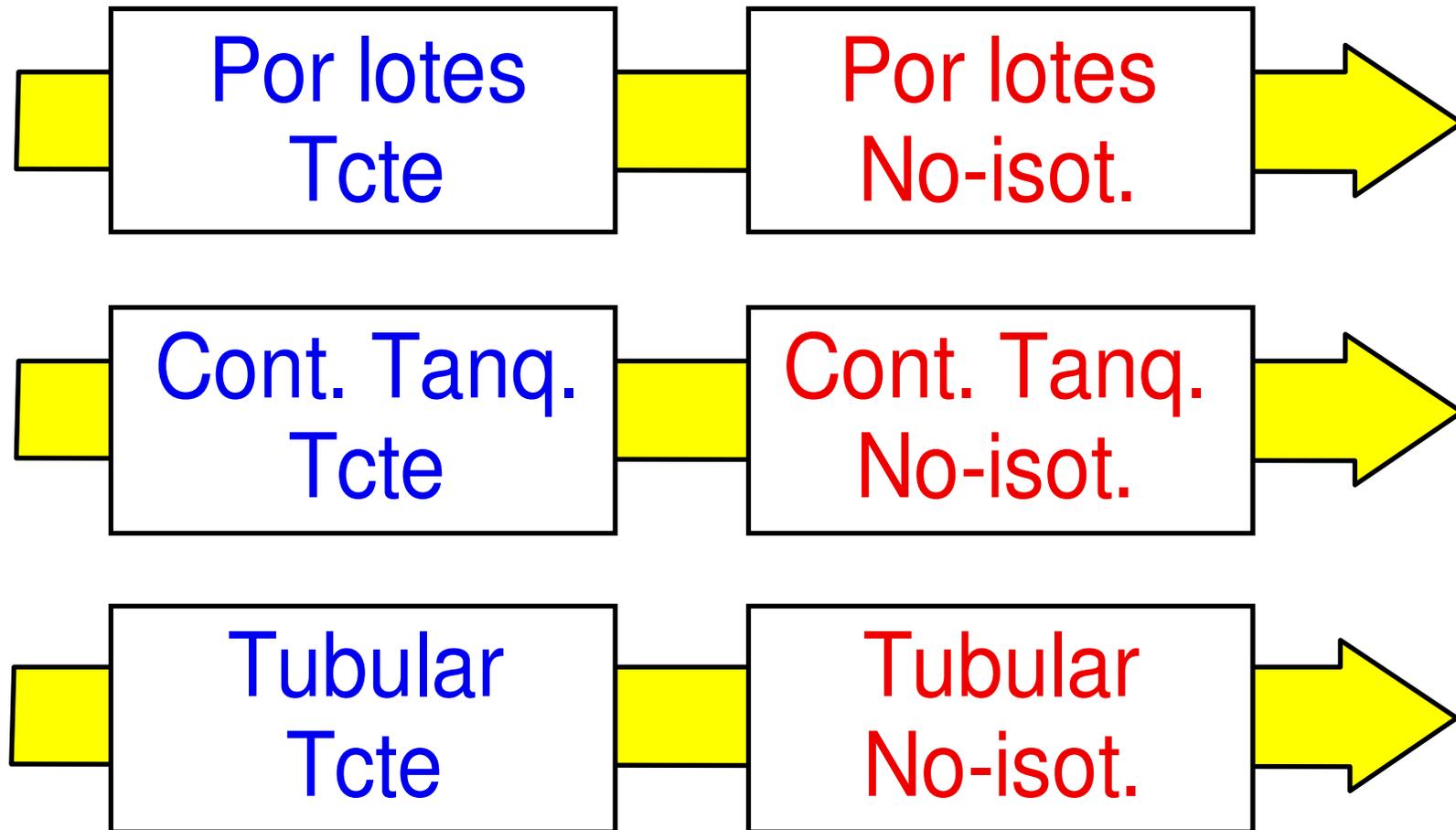
Análisis y Optimización

- *Debemos reconocer que los problemas interesantes involucran:*
 - Varias reacciones
 - Limitadas por equilibrio químico
 - Efectos térmicos

Principales influencias académicas:

- *Prof. Charles Hill Jr.*
- *Prof. Joe M. Smith*
- *Prof. Octave Levenspiel*

Calendarización Típica



Ecuaciones de Diseño (para una reacción)

- Reactor por Lotes

$$t = C_{rl0} \int \frac{df_{rl}}{(-r_{rl})}$$

- R. Continuo de Tanque Agitado

$$\tau_k = \frac{C_{rl0} (f_{rlk} - f_{rlk-1})}{(-r_{rl})_k}$$

- Reactor Tubular

$$\tau = C_{rl0} \int \frac{df_{rl}}{(-r_{rl})}$$

No-isotérmicos (una reacción y líquidos)

- Operación adiabática

$$T = T_0 - \frac{\Delta H_{rl} C_{rl0} f_{rl}}{\bar{\rho} \bar{C}_P}$$

- Reactor por lotes:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA}{V_R \bar{\rho} \bar{C}_P} (T_C - T) - \frac{\Delta H_{rl} (-r_{rl})}{\bar{\rho} \bar{C}_P}$$

- Tanque Agitado: ecuación algebraica
- Reactor Tubular:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{\frac{4}{D} U (T_C - T) - \Delta H_{rl} (-r_{rl})}{\bar{\rho} \bar{C}_P}$$

Estructura de este texto

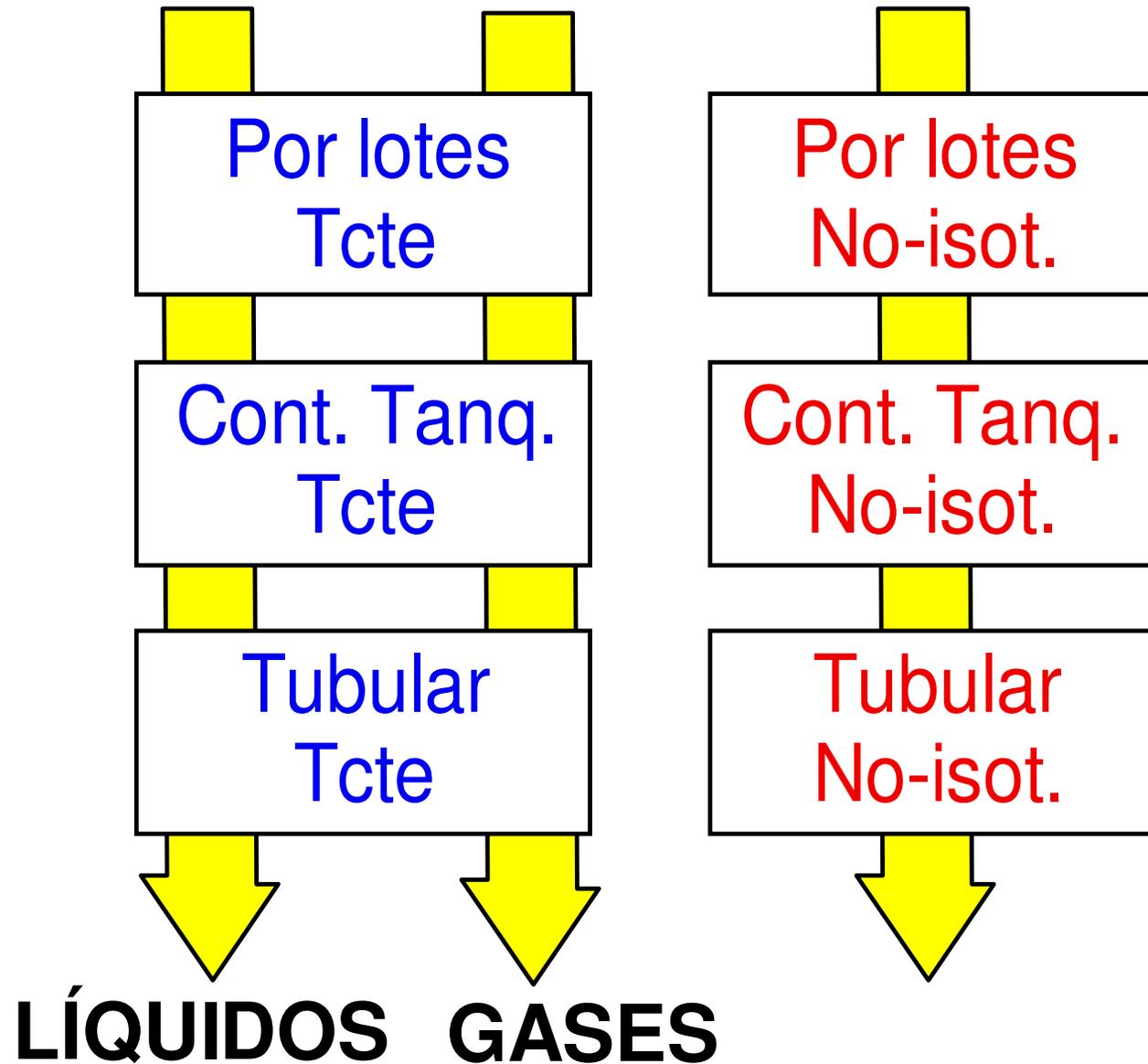
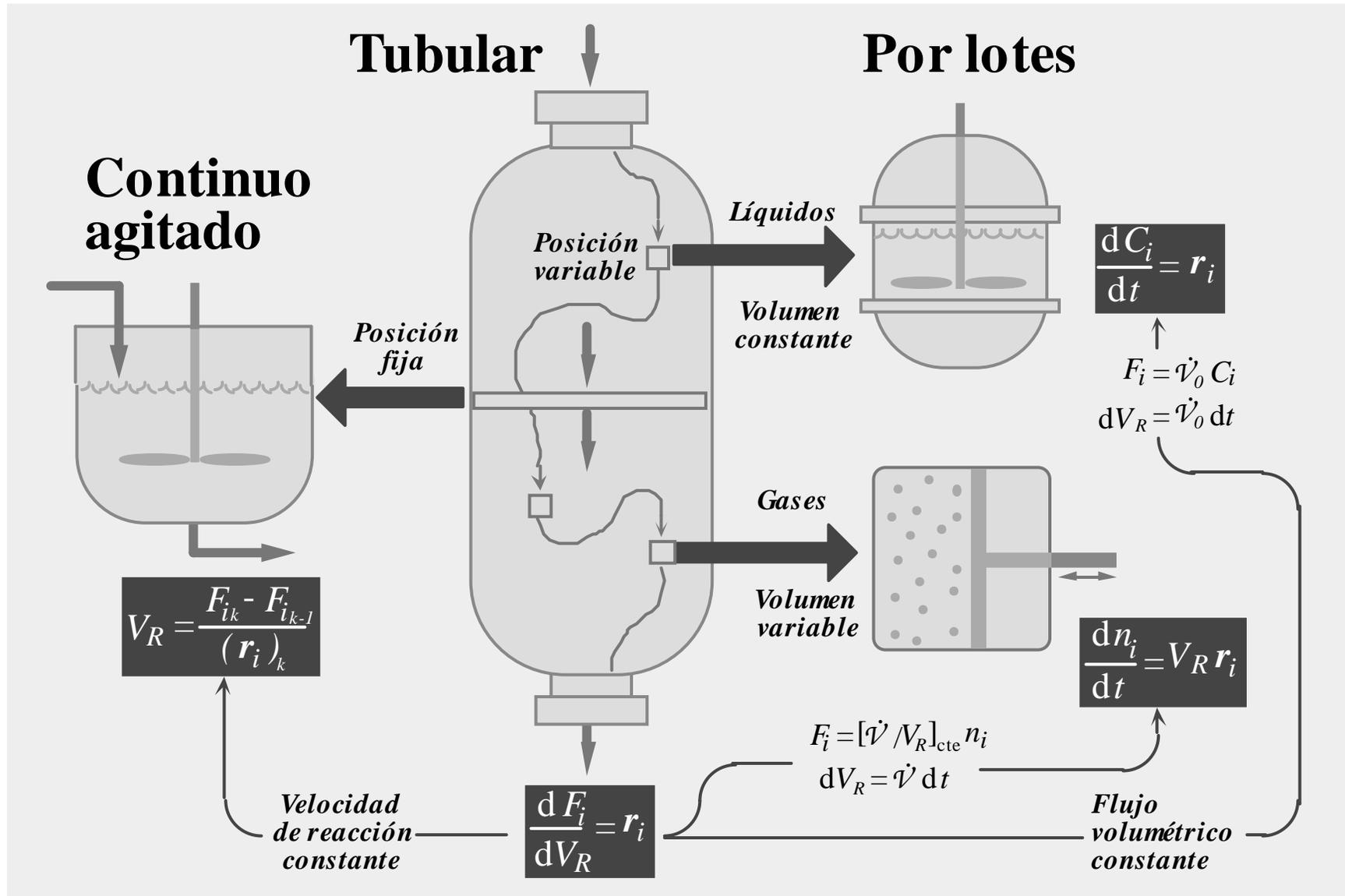


Figura que separa la Parte I



Capítulo 1: Estequiometría

■ ¿“Repetir” estequiometría?

¡No!,

... bases sólidas para ...

- Cinética de una reacción con varios reactivos
- Varias reacciones simultáneas

Variables independientes

■ *Número de moles*

■ *Concentraciones*

- Fase líquida

■ *Flujos molares*

- Fase gaseosa

■ *Fracción conversión. Ojo: $f_{rl} \neq \frac{C_{rl0} - C_{rl}}{C_{rl0}}$*

- Una reacción o reacciones paralelas.

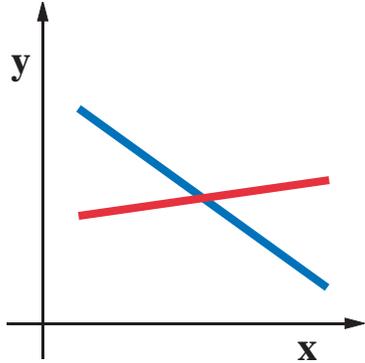
■ *Avances de reacción*

- Número de moles, concentraciones o flujos

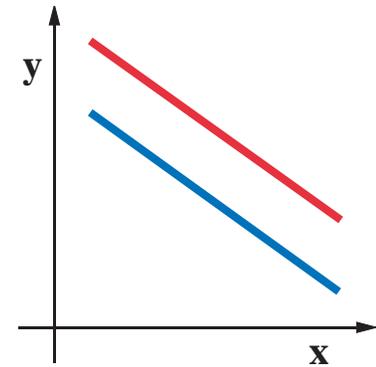
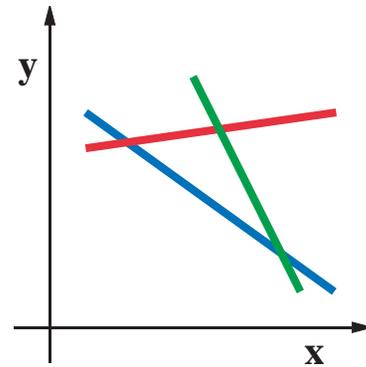
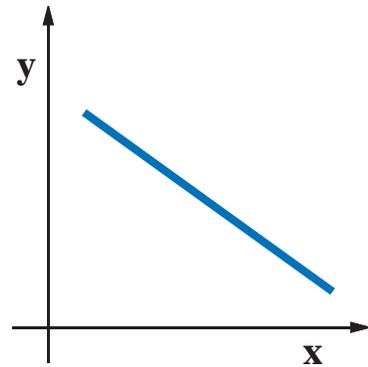
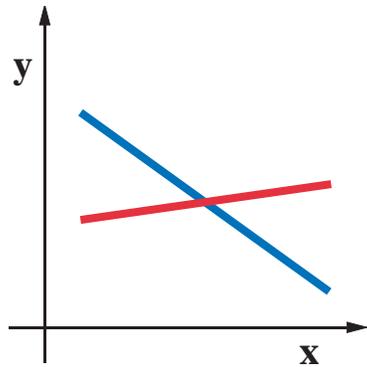
Grados de Libertad

- *# de variables - # de ecuaciones*
- *Si 2 ecuaciones con 2 incógnitas, ¿cuántas soluciones?*

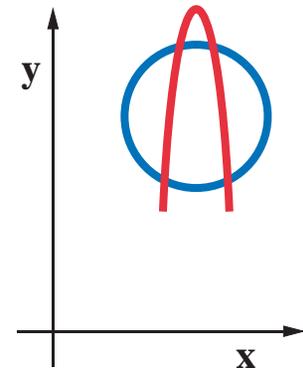
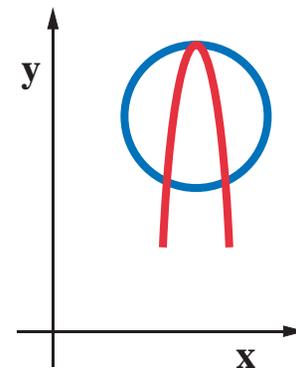
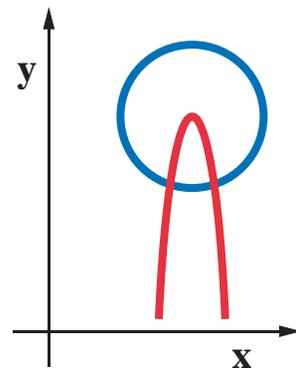
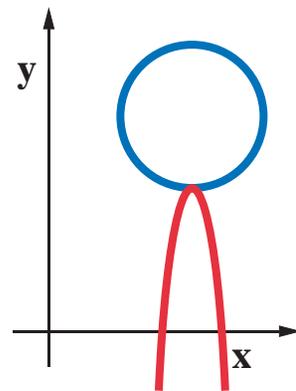
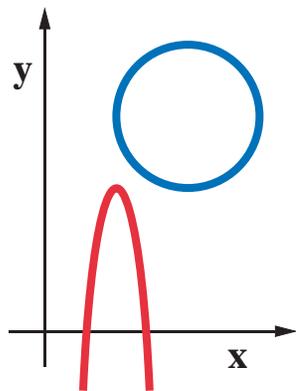
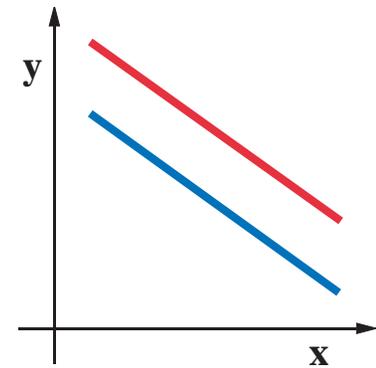
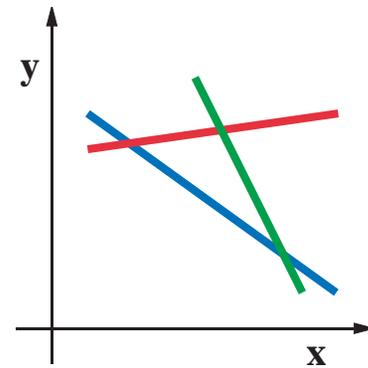
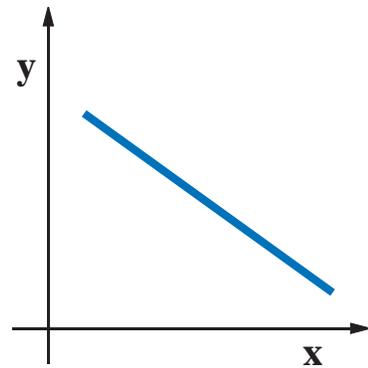
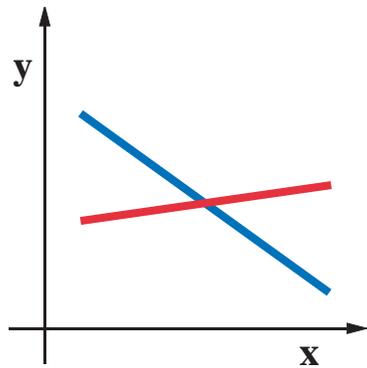
Número de Soluciones



Número de Soluciones



Número de Soluciones



Número de Reacciones Independientes

■ *Ejemplo 1.2:*



■ *Hacer ceros los elementos abajo de la diagonal principal*

$$\begin{pmatrix} \text{C} & \text{H}_2\text{O} & \text{CO} & \text{H}_2 & \text{CO}_2 \\ \boxed{-1} & -1 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & \boxed{-2} & 0 & 2 & 1 \\ -1 & 0 & \boxed{2} & 0 & -1 \\ 0 & -1 & -1 & \boxed{1} & 1 \end{pmatrix}$$

Número de Reacciones Independientes

■ *Eliminación Gausseana:*

$$\begin{pmatrix} \text{C} & \text{H}_2\text{O} & \text{CO} & \text{H}_2 & \text{CO}_2 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

■ *Reacciones resultantes:*



- NOTA: Varias combinaciones posibles

Avance de Reacción

“... moles generados de un producto hipotético con número estequiométrico +1 y 0 moles iniciales.”

- Por mucho, el concepto más útil y directo para obtener relaciones estequiométricas
- El *avance* depende de cómo está escrita la reacción
- Concepto muy útil, fácil de mecanizar (?) y difícil de comprender

Obtención de relaciones

- **Ejemplo 1.5:** Empleamos flujos, A , B y C independientes

$$6A + 4B \rightleftharpoons 5C + 6D$$

$$2A \rightleftharpoons C + E$$

$$C + 2E \rightleftharpoons 2F$$

- 1) Escribimos las relaciones para los independientes

$$F_A = F_{A0} - 6\xi'_1 - 2\xi'_2$$

$$F_B = F_{B0} - 4\xi'_1$$

$$F_C = F_{C0} + 5\xi'_1 + \xi'_2 - \xi'_3$$

Obtención de relaciones

- 2) Resolvemos para ξ'_r el sistema lineal $\mathbf{NR} \times \mathbf{NR}$

$$\xi'_1 = 0.25 (F_{B0} - F_B)$$

$$\xi'_2 = 0.5 (F_{A0} - F_A) - 0.75 (F_{B0} - F_B)$$

$$\xi'_3 = 0.5 (F_{A0} - F_A) + 0.5 (F_{B0} - F_B) + (F_{C0} - F_C)$$

- 3) Sustituimos ξ'_r para las dependientes

$$F_D = F_{D0} + 6\xi'_1$$

$$F_E = F_{E0} + \xi'_2 - 2\xi'_3$$

$$F_F = F_{F0} + 2\xi'_3$$

$$F_D = F_{D0} - 1.5 (F_B - F_{B0})$$

$$F_E = F_{E0} + 0.5 (F_A - F_{A0}) + 1.75 (F_B - F_{B0}) + 2 (F_C - F_{C0})$$

$$F_F = F_{F0} - (F_A - F_{A0}) - (F_B - F_{B0}) - 2 (F_C - F_{C0})$$

Capítulo 2: Equilibrio Químico

■ *¿Equilibrio vs. Reactores?*

- Termodinámica \approx Equilibrio (Físico o Químico)
- Para operar cerca al equilibrio, $V_R \rightarrow \infty$
- Información muy útil:
 - Límite de desempeño
 - Condiciones de operación
- Muy importante entender para el análisis de reactores cuando existen varias reacciones y algunas son reversibles

Efecto de T : Ecuación de van't Hoff

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (2.6)$$

- Si ΔH^0 constante, $\frac{d \ln K}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H^0}{R}$

$$K \simeq K_{ref} e^{\frac{-\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad (2.8)$$

- Aunque puede “asemejarse”, $K \simeq \text{Const} e^{\frac{-\Delta H^0}{RT}}$, NO es Arrhenius
- Para una reacción reversible, si T aumenta f_{eq} :
 - aumentará para una reacción endotérmica, y
 - disminuirá para una reacción exotérmica

Ejemplo 2.1

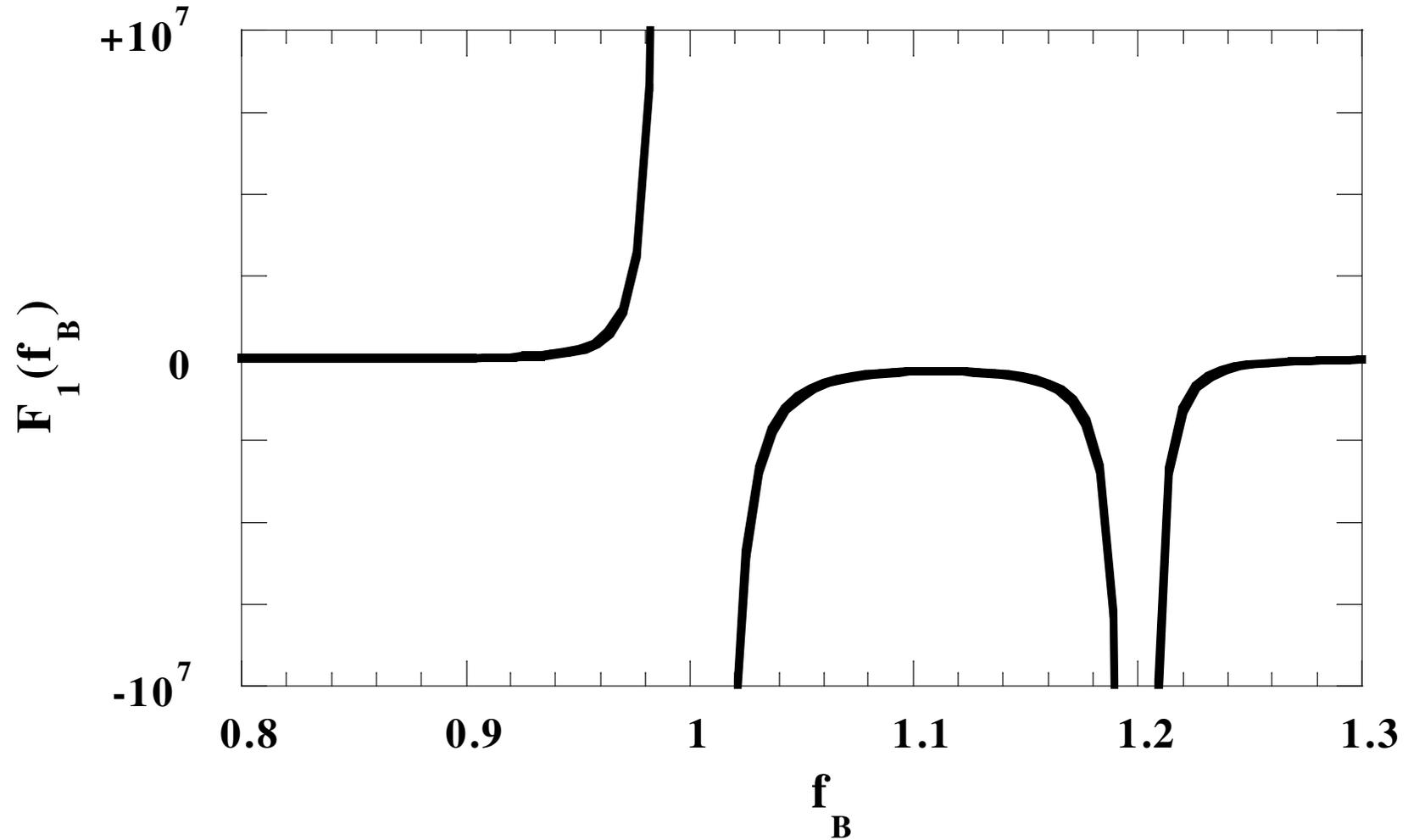


- A condiciones de operación reacción

$$\Delta G^0 = 4G_C^0 + G_D^0 - 2G_A^0 - 3G_B^0 = -5 \frac{\text{KJ}}{\text{mol de reacción}}$$

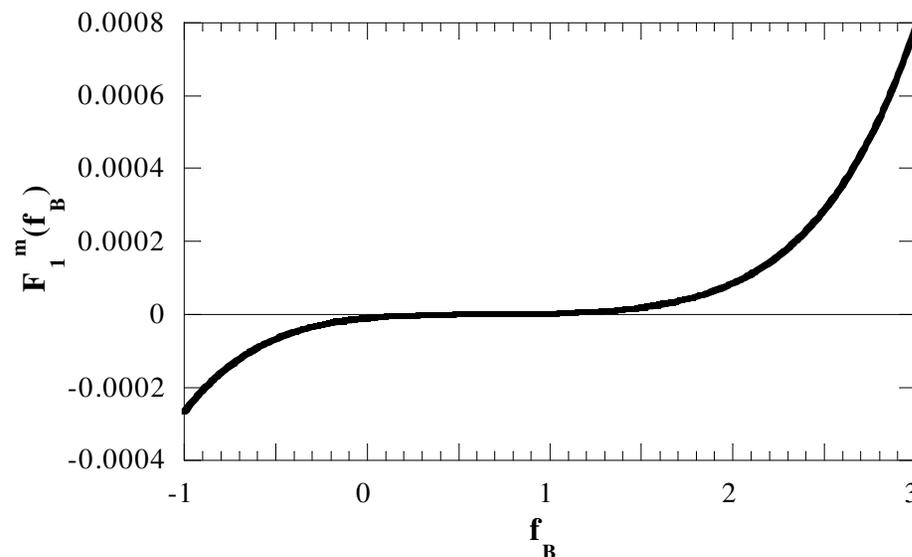
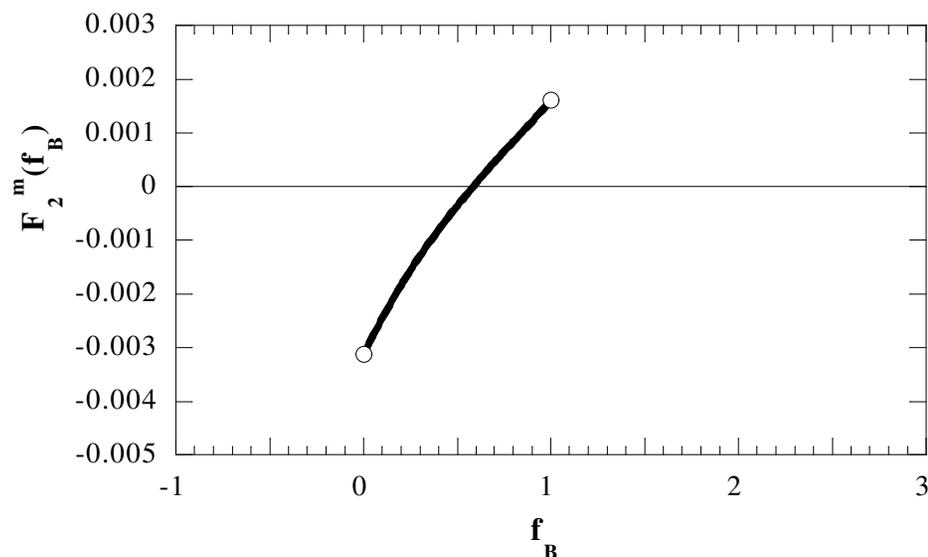
- $K = e^{\frac{-(-5,000\text{J/mol})}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} 323\text{K}}} = 6.436$
- $\min \left\{ \frac{C_{A0}}{-\nu_A}, \frac{C_{B0}}{-\nu_B} \right\} = \min \left\{ \frac{0.06\text{M}}{-(-2)}, \frac{0.075\text{M}}{-(-3)} \right\}; \therefore \mathbf{B \text{ es el } rl}$
- $F_1(f_B) = \frac{C_C^4 C_D}{C_A^2 C_B^3} - K = \frac{(0.1f_B)^4 (0.001 + 0.025f_B)}{(0.06 - 0.05f_B)^2 (0.075 - 0.075f_B)^3} - 6.436 = 0$
- Solución numérica con buena aprox. inicial: $f_{B_{eq}} = 0.585$
- ¿Problemas de convergencia?
¿Soluciones múltiples?

Figura 2.2: Ejemplo 2.1



Ejemplo 2.6=Ejemplos 2.1 y 2.2 “modificados”

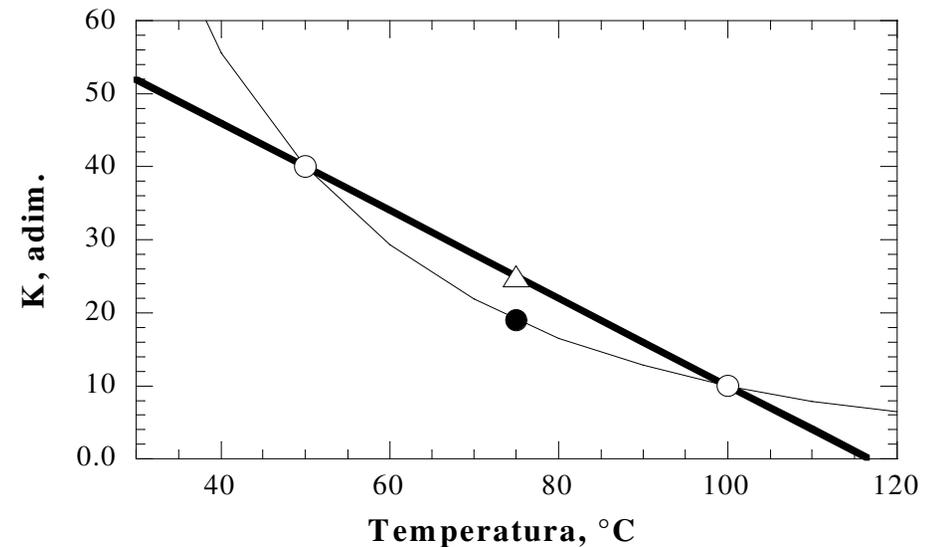
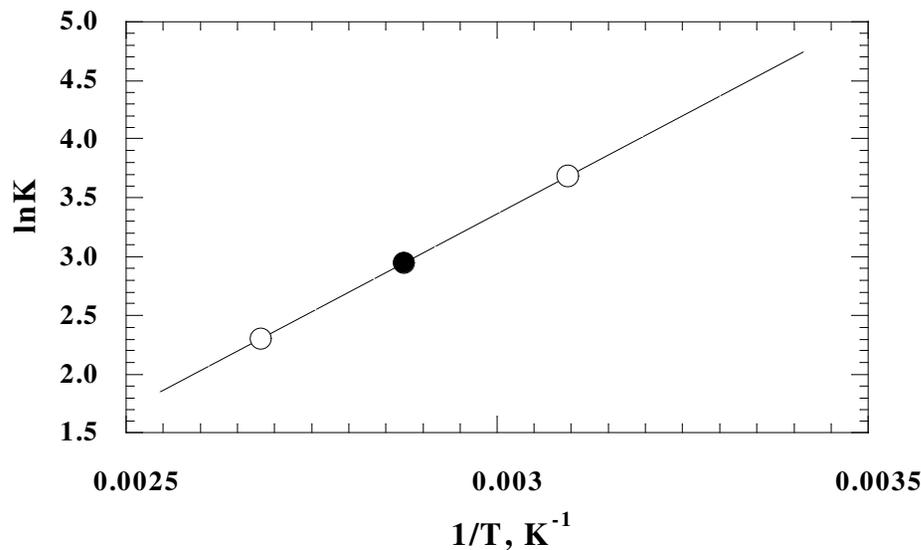
$$\mathbf{F}_2^m(f_B) = C_C^2 C_D^{0.5} - (2.54)C_A C_B^{1.5} = 0 \quad \mathbf{F}_1^m(f_B) = C_C^4 C_D - (2.54)^2 C_A^2 C_B^3 = 0$$



- Facilita considerablemente la convergencia y no cuesta más trabajo
- Álgebra aparentemente directa: $\mathbf{F}_1^m(f_B) = [\mathbf{F}_2^m(f_B)]^2$

Ejemplo 2.3

- ¡ K depende exponencialmente con T !
- **Incorrecto**, $y = y_1 + (y_2 - y_1) \frac{(x - x_1)}{(x_2 - x_1)} = 10 + (40 - 10) \frac{(75 - 100)}{(50 - 100)} = 25$
- **Correcto**, $\ln K = \ln K_1 + (\ln K_2 - \ln K_1) \left(\frac{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \right) = 2.946 \quad K = 19.04$



- La reacción es ¿endotérmica o exotérmica?
- Ejemplo 2.4: “Interporlar” f_{eq} con T (dos no-linealidades)

Resapitulación

- K_{eq} depende de cómo está escrita la reacción
- Dependencia con T , Ecuación de van't Hoff
Para gases, usar K_P
- Efecto de condiciones de operación sobre equilibrio de gases (ideales):
 - $f_{eq} \uparrow$ si $T \uparrow$ y $\Delta H > 0$; $f_{eq} \downarrow$ si $T \uparrow$ y $\Delta H < 0$
 - $f_{eq} \uparrow$ si $P \uparrow$ y $\sum \nu < 0$; $f_{eq} \downarrow$ si $P \uparrow$ y $\sum \nu > 0$
 - $f_{eq} \uparrow$ si inertes \uparrow y $\sum \nu > 0$; $f_{eq} \downarrow$ si inertes \uparrow y $\sum \nu < 0$
- Varias reacciones:
 - Resolver un sistema algebraico no-lineal $n_{rxn} \times n_{rxn}$
- Modificar las ecuaciones (práctica muy recomendable)

Capítulo 3: Velocidad de Reacción

Cinética *vs.* Termodinámica

■ *Equilibrio* \leftrightarrow *Datos termodinámicos*

■ *En general,*

Cinética \leftrightarrow *Datos experimentales*

Cinéticas gaseosas elementales \leftrightarrow *Cálculos teóricos*

■ *Ajuste de parámetros*

- Línea recta ($y = a x + b$, $y = a e^{b x}$, $y = a^{b x}$)
- Lineal (Apéndice D)
- No-lineal (Apéndice E: *Solver de Excel*)
- En ecuaciones diferenciales (*GREG*, posgrado)

Ajuste para Varias Reacciones

- **“Sencillos” con Método Diferencial**
 - Sección dorada multinivel: Ejemplo 3.5
 - *Solver* de *Excel* (Apéndice E)
- **Parámetros en Ecuaciones Diferenciales y Algebraicas** (Nivel posgrado)
 - GREG (Stewart, Caracotsios y Sørensen)
 - SimuSolve (Seiner, Blau y Agin)
 - DDTXPX y DMRCVG (Bates y Watts)
 - RKPES (Klaus y Rippin)

Consistencia con la Termodinámica

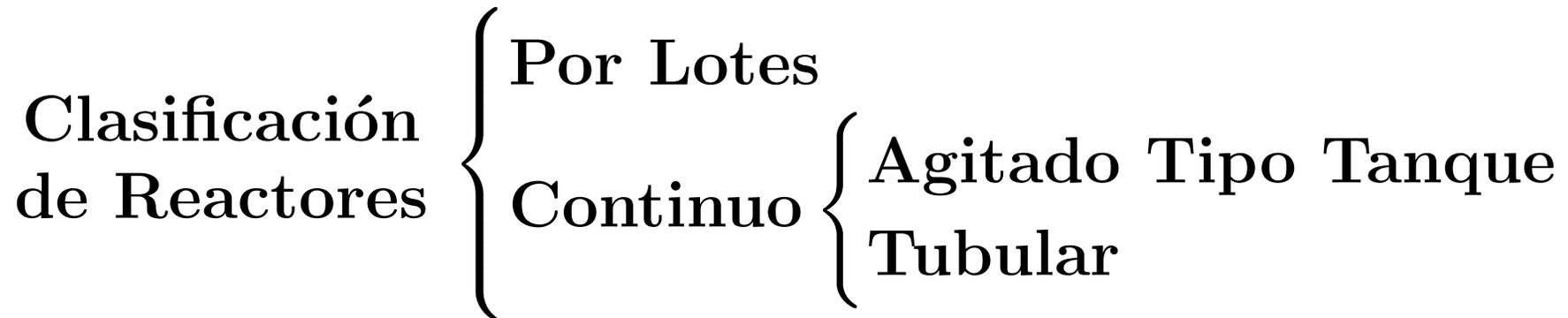
Una expresión cinética es consistente con la termodinámica si al igualar ésta a cero se obtiene la relación dada por la *ley de acción de masas* elevada a un exponente “cualquiera”.

- Si los datos lo respaldan, OK usar expresión inconsistente con la termodinámica
- Si se opera a condiciones próximas al equilibrio es muy riesgoso utilizar expresiones inconsistentes con la termodinámica
- OJO: $K_{eq} \neq \frac{k}{k'}$
Sólo cuando ese exponente “cualquiera” es 1, $K_{eq} = \frac{k}{k'}$

Resapitulación

- La velocidad homogénea de reacción es la rapidez con que se transforman reactivos a productos por unidad de volumen de reactor. ¡Tiene signo!
- $k = F(T)$: Arrhenius \neq van 't Hoff
- Evitar confusiones cuidando la caligrafía
- Ajuste de parámetros cinéticos
 - Método diferencial: Sencillo
 - Método integral: Mejor ajuste
 - Ajuste lineal una respuesta (Apéndice D)
 - Ajuste multirespuesta (Intro para evitar lagunas)
Solver (Apéndice E)
- ¡Hay mucho más que el ajuste a una línea recta!

Cap. 4: R. Ideales Isotér. en Fase Líquida



■ *Por lotes*

- Gran flexibilidad pero tiempos muertos
- Producción relativamente pequeña ($\therefore \Delta\$ \uparrow$)

■ *Continuos*

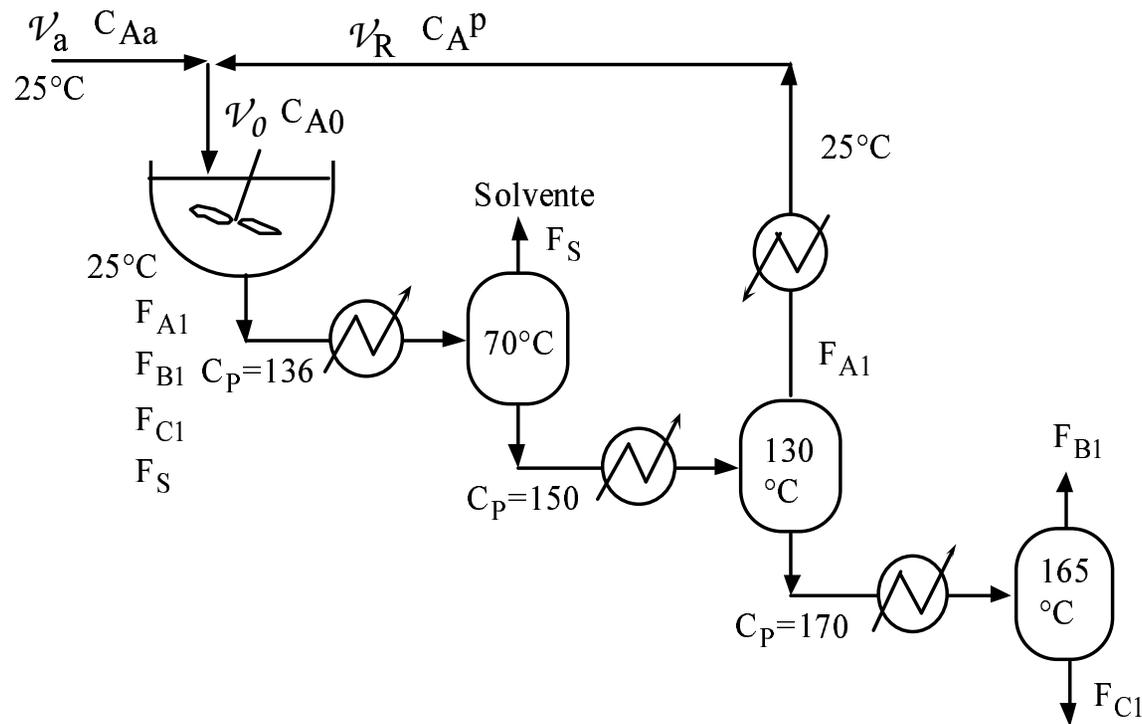
- Control del proceso \leftrightarrow Calidad
- Producción alta (aún para $\Delta\$ \downarrow$)

Procesos Químicos

“El reactor es el corazón de la planta”

- *Costos (I y O) relativamente pequeños*
 - Pero influyen directamente a los de toda la planta
- *Función Objetivo*
 - \neq Max(Conversión), $V_R \rightarrow \infty$
 - \neq Min(Costos), $V_R \rightarrow 0$
 - \neq Max(Rendimiento) ¡Percepción errónea muy arraigada!
 - = Max(Economía de toda la planta)

Problema 4.20 (Propuesto)



- Maximizar la tasa interna de retorno. Laboriosa 
- Algunos problemas inspirados en casos reales y *Diseños Intrépidos y Sin Complejos, S.A.*

Consideraciones Especiales

■ Ejemplo 4.1:

- $r_{rl} = k[(1 - f) - f/K_{eq}]$ $C_{A0} = 1$, $k = 1$ y $K_{eq} = 1$
- Solución  : $f_{eq} = 0.5$ y $\tau = -0.5 \ln(1 - 2f)$

f	$\tau_{\text{Analítica}}$	$n = 10$		$n = 50$		$n = 250$	
		τ_{Num}	Error, %	τ_{Num}	Error, %	τ_{Num}	Error, %
0.1	0.11157	0.11158	0.008	0.11157	0.000	0.11157	0.000
0.2	0.25541	0.25553	0.046	0.25542	0.002	0.25541	0.000
0.3	0.45815	0.45893	0.171	0.45818	0.007	0.45815	0.000
0.4	0.80472	0.81102	0.783	0.80497	0.032	0.80473	0.001
0.45	1.1513	1.1826	2.720	1.1526	0.116	1.1514	0.005
0.49	1.9560	2.5279	29.24	1.9932	1.899	1.9576	0.081
0.499	3.1073	13.899	347.3	4.6637	50.09	3.2420	4.335
0.4999	4.2586	126.41	2868.4	27.232	539.45	8.009	88.061

- Moraleja: Cuidar n_{pasos} para reacciones reversibles

Ejemplo 4.2: Por lotes y una reacción



Dos turnos seguidos de 8 horas (sin restricciones entre turnos)

Preparativos y primera carga: 25 min

Descarga, limpieza y carga intermedia: 8 + 12 min

Descarga y limpieza última carga:

$f_A = 0.98$, ¿ V_R para producir 1,000 kg diarios de B ?

P.M. de B : 305

- Tiempo de retención para cada carga:

$$\begin{aligned} t &= C_{A0} \int_0^{0.98} \frac{df}{(-r_A)} = 24.077 \text{ min} \\ &= 0.15 \text{ M} \int_0^{0.98} \frac{df}{0.0405 \frac{C_{A0}(1-f)}{\sqrt{0.5 C_{A0}f}} - 0.0011(1.5 C_{A0}f)^{1.5}} \end{aligned}$$

Ejemplo 4.2: Continuación 1

- Número de cargas diarias, N_c :

$$25 + 24.08 \times N_c + (12 + 8) \times (N_c - 1) + 32 = 960 \text{ min}$$

- Despejando $N_c = 20.94 \rightsquigarrow N_c \neq 21$; $N_c = 20$

- Concentración en producto: $C_B = 0.5 C_{A0} f_A = 0.0735 \text{ M}$

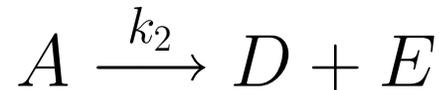
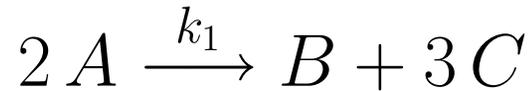
- Volumen de reactor requerido:

$$V_R = 1000 \frac{\text{kg de } B}{\text{día}} \times \frac{\text{mol}}{0.305 \text{ kg}} \times \frac{t}{0.0735 \text{ mol de } B} \times \frac{\text{día}}{20 \text{ cargas}} = 2,230 \text{ lt}$$

- Extras:

- ¿Patrón codo?: Disminuir t con 21 cargas y aumentar t con 20 cargas
- Problema 4.16: Optimizar N_c suponiendo $t_{\text{Patrón codo}}$
- ¿Consideraciones si se pide costo del reactor? \approx Problema 4.4

Ejemplo 4.3: Por lotes y varias reacciones



$$+r_B = k_1 C_A^2 = 9.5 \times 10^{18} \frac{\text{lt}}{\text{mol min}} e^{\frac{-121,000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} T}} C_A^2$$

$$+r_D = k_2 C_A^2 = 1.8 \times 10^{24} \frac{\text{lt}}{\text{mol min}} e^{\frac{-148,000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} T}} C_A^2$$

$$+r_F = k_3 C_A^2 = 9.1 \times 10^{14} \frac{\text{lt}}{\text{mol min}} e^{\frac{-98,000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} T}} C_A^2$$

Obtener f_A , $S_{A \rightsquigarrow B}$ y $R_{A \rightsquigarrow B}$ para

1) $t = 10, 20$ y 30 min a 30°C

2) $T = 30, 50$ y 70°C con $t = 20$ min

Ejemplo 4.3: Continuación 1

- Con estequiometría (Para solución simultánea numérica):

$$C_A = C_{A0} - 2C_B - C_D - C_F$$

$$C_C = 3C_B$$

$$C_E = C_D - C_F$$

- Notamos: cinéticas sólo $F(C_A) \leftrightarrow$ 

$$-r_A = 2r_B + r_D + r_F$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = (2k_1 + k_2 + k_3)C_A^2$$

$$C_A = \left[(2k_1 + k_2 + k_3)t + \frac{1}{C_{A0}} \right]^{-1}$$

Ejemplo 4.3: Continuación 2

- Sustituyendo y resolviendo:

$$+\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A^2 = k_1 \left[(2k_1 + k_2 + k_3)t + \frac{1}{C_{A0}} \right]^{-2}$$

$$C_B = \frac{k_1}{2k_1 + k_2 + k_3} \left(C_{A0} - \left[(2k_1 + k_2 + k_3)t + \frac{1}{C_{A0}} \right]^{-1} \right)$$

- Similarmente para D , F con estequiometría

$$C_D = \frac{k_2}{2k_1 + k_2 + k_3} \left(C_{A0} - \left[(2k_1 + k_2 + k_3)t + \frac{1}{C_{A0}} \right]^{-1} \right)$$

$$C_F = \frac{k_3}{2k_1 + k_2 + k_3} \left(C_{A0} - \left[(2k_1 + k_2 + k_3)t + \frac{1}{C_{A0}} \right]^{-1} \right)$$

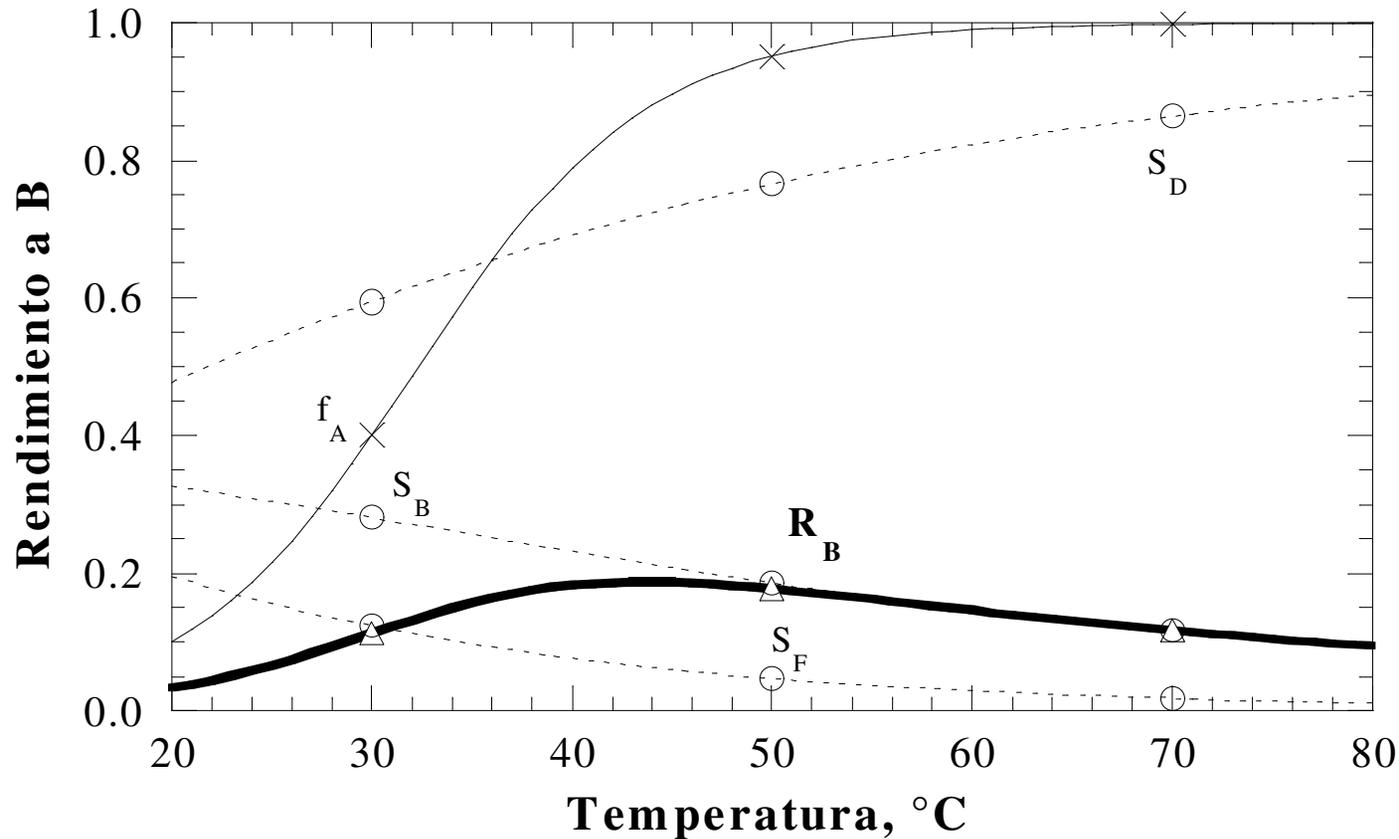
Ejemplo 4.3: Continuación 4

- A 30°C

$t, \text{ min}$	10	20	30
$C_A, \text{ M}$	0.2625	0.2100	0.1750
$C_B, \text{ M}$	0.0123	0.0197	0.0247
$C_D, \text{ M}$	0.0520	0.0832	0.1040
$C_F, \text{ M}$	0.0109	0.0174	0.0217
f_A	0.2501	0.4001	0.5001
$R_{A \rightsquigarrow B}$	0.0705	0.1127	0.1409
S_B	0.2818	0.2818	0.2818
S_D	0.5943	0.5943	0.5943
S_F	0.1240	0.1240	0.1240

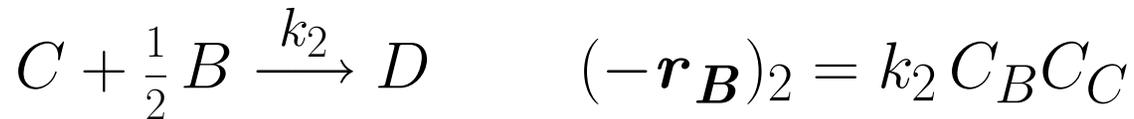
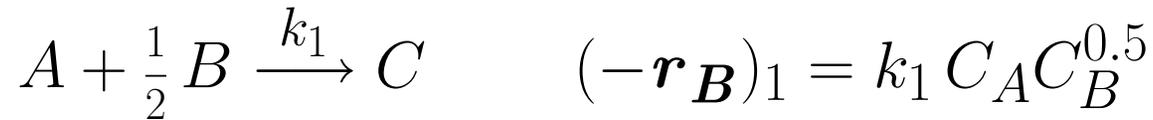
- $f_A \uparrow$ si $t \uparrow$
- $R_{A \rightsquigarrow B} \uparrow$ si $t \uparrow$
- ¿Por qué las selectividades $\neq F(t)$?

Ejemplo 4.3: Continuación 6



- Explicar el efecto de $T \leftrightarrow$ Energías de activación
- Óptimo económico $\neq R_{max}$
- Precaución con cinéticas $\neq F$ (Todos los reactivos)

Ejemplo 4.5: Orden de dos tanques



80 lt/min con 0.5 M de A y 0.1 M de B

¿Cómo ordenar V_R 5 y 2 m³ para $\uparrow R_C$?

Extra: Comparar para 0.2 M de A, ¿Efecto C_{A0} ?

- A y B independientes:

$$C_C = 2(C_{A0} - C_A) - 2(C_{B0} - C_B)$$

$$C_D = 2(C_{B0} - C_B) - (C_{A0} - C_A)$$

$$-r_A = \frac{1}{0.5}(-r_B)_1 = 2(-r_B)_1$$

$$-r_B = (-r_B)_1 + (-r_B)_2$$

Cómo Acomodar Tanques Agitados

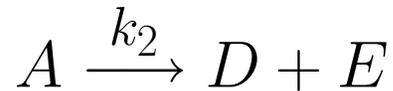
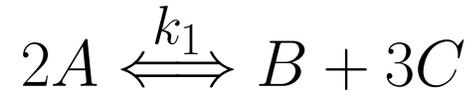
■ *Una reacción y $r \uparrow$ si $C_{rl} \uparrow$*

- Si $n > 1$, mantener C_{rl} lo más alta posible
Chico a grande
- Si $0 < n < 1$, mantener C_{rl} lo más baja posible
Grande a chico
- Si $n = 1$, no importa el orden

■ *Varias reacciones o cinéticas complejas*

- Difícil generalizar
- Analizar caso por caso

Ejemplo 4.7



$$r_1 = 5.5 \times 10^{19} e^{\frac{-125,000}{8.314(T+273.2)}} \left(C_A^2 - \frac{C_B C_C^3}{9.5 \times 10^{21} e^{\frac{-141,000}{8.314(T+273.2)}}} \right)$$

$$r_2 = 7.2 \times 10^{24} e^{\frac{-158,000}{8.314(T+273.2)}} C_A^2$$

$$r_3 = 9.1 \times 10^{14} e^{\frac{-98,000}{8.314(T+273.2)}} C_A C_E$$

“Optimizar” V_R maximizando $R_{A \rightsquigarrow B}$ a 30, 40, 50 y 60°C
Similar a Ejemplo 4.3 pero diferentes cinéticas

Ejemplo 4.7: (Continuación 1)

- Condiciones iniciales; sólo variables “dependientes” e independiente

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -2r_1 - r_2 - r_3 = -2k_1 \left[C_A^2 - \frac{C_B (3C_B)^3}{K} \right] - k_2 C_A^2 - k_3 C_A C_E$$

$$\frac{dC_B}{d\tau} = r_1 = k_1 \left[C_A^2 - \frac{C_B (3C_B)^3}{K} \right]$$

$$\frac{dC_E}{d\tau} = r_2 - r_3 = k_2 C_A^2 - k_3 C_A C_E$$

- Posteriormente

$$f_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$$

$$S_B = \frac{2C_B}{C_{A0} - C_A}$$

$$R_B = \frac{2C_B}{C_{A0}}$$

Ejemplo 4.7: (Continuación 2)

■ *Cálculo de otras concentraciones*

- **Opción 1: Estequiometría**

$$C_C = 3 C_B$$

$$C_D = 0.5 (C_{A0} - C_A) - C_B + 0.5 C_E$$

$$C_F = 0.5 (C_{A0} - C_A) - C_B - 0.5 C_E$$

- **Opción 2: Ecuaciones diferenciales extra**

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -2k_1 \left(C_A^2 - \frac{C_B C_C^3}{K} \right) - k_2 C_A^2 - k_3 C_A C_E$$

$$\frac{dC_B}{d\tau} = k_1 \left(C_A^2 - \frac{C_B C_C^3}{K} \right)$$

$$\frac{dC_C}{d\tau} = 3 k_1 \left(C_A^2 - \frac{C_B C_C^3}{K} \right)$$

$$\frac{dC_D}{d\tau} = k_2 C_A^2$$

$$\frac{dC_E}{d\tau} = k_2 C_A^2 - k_3 C_A C_E$$

$$\frac{dC_F}{d\tau} = k_3 C_A C_E$$

Ejemplo 4.7: (Continuación 4)

- “Óptimos”

$T, ^\circ\text{C}$	30	40	50	60
τ^*	85.5	29.0	11.0	5.0
C_A^*	0.2157	0.1582	0.1009	0.0535
C_B^*	0.0536	0.0718	0.0870	0.0947
f_A^*	0.3837	0.5479	0.7118	0.8471
S_B^*	0.7989	0.7493	0.6985	0.6388
R_B^*	0.3065	0.4105	0.4972	0.5411

- Principal limitada por equilibrio, secundarias no

$T, ^\circ\text{C}$	K	$(f_{eq})_1$	k_1	k_2	k_3	k_2/k_1	k_3/k_1
30	0.0048	0.222	0.0159	0.0043	0.0118	0.2696	0.7432
40	0.0287	0.269	0.0775	0.0317	0.0409	0.4095	0.5279
50	0.1532	0.370	0.3423	0.2075	0.1311	0.6062	0.3830
60	0.7405	0.491	1.3832	1.2123	0.3918	0.8764	0.2832

Cap. 5: R. Ideales Isotér. en Fase Gaseosa

¿Por qué dividir en dos capítulos?

- **Mismas ecuaciones de diseño**
que las vistas en el Capítulo 4
- \Rightarrow **Error arraigado en los estudiantes:**
¡Resolver todos los reactores como si tratase de fase líquida!
- **Motivación: ¡Enfatizar las diferencias!**
- **Aplicación industrial en fase gaseosa:**
 - Sólo reactores tubulares
- **¿Y los de tanque agitado o por lotes?**
 - Modelar casos especiales
 - Interés académico y estudios cinéticos

Ejemplo 5.2: Obtener k_1 y k_2 con P



A 25°C: A , B y D son líquidos ($P^{vap} \approx 0$), C es gas

1) A 25°C y 1 atm:

4 ml de A puro (= 0.042 moles) \curvearrowright 800 ml (N_2 resto)

2) Instantáneo $\uparrow 200^\circ\text{C}$: Fase gaseosa, mezclado perfecto

3) $t = 40$ min, $P = 5.33$ atm

4) Instantáneo $\downarrow 25^\circ\text{C}$, $P = 2.70$ atm; A , B y $C = 4$ ml

\dot{f}_{rl} , $S_{A \rightsquigarrow B}$, k_1 y k_2 ?

Ejemplo 5.4: Tubular y caída de P



Tubos delgados de 16 lt c/u

$$\frac{dP}{dV_R} = -0.049 \frac{\text{atm s}^2}{\text{m}^9} (\dot{V})^2$$

$\dot{V}_0 = 2.28 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$ a 8 atm y 250°C ; $y_{A0} = 0.2$ y $y_{B0} = 0.8$

¿Número de tubos para $f_A = 0.9$?

Ejemplo 5.4: (Continuación 1)

- Ecuaciones de diseño (independientes)

$$\frac{dF_A}{dV_R} = -k_1 P^2 \left(\frac{F_A}{F_T}\right) \left(\frac{F_B}{F_T}\right) - k_2 P^2 \left(\frac{F_A}{F_T}\right) \left(\frac{F_B}{F_T}\right) - k_3 P^3 \left(\frac{F_A}{F_T}\right) \left(\frac{F_C}{F_T}\right)^2 \quad (\text{A})$$

$$\frac{dF_B}{dV_R} = -2k_1 P^2 \left(\frac{F_A}{F_T}\right) \left(\frac{F_B}{F_T}\right) - 2k_2 P^2 \left(\frac{F_A}{F_T}\right) \left(\frac{F_B}{F_T}\right) \quad (\text{B})$$

$$\frac{dF_C}{dV_R} = k_1 P^2 \left(\frac{F_A}{F_T}\right) \left(\frac{F_B}{F_T}\right) - 2k_3 P^3 \left(\frac{F_A}{F_T}\right) \left(\frac{F_C}{F_T}\right)^2 \quad (\text{C})$$

- Estequiometría

$$\begin{aligned} F_A &= F_{A0} - \xi'_1 - \xi'_2 - \xi'_3 & \xi'_1 &= 2(F_{A0} - F_A) - (F_{B0} - F_B) + F_C \\ F_B &= F_{B0} - 2\xi'_1 - 2\xi'_2 & \xi'_2 &= -2(F_{A0} - F_A) + 1.5(F_{B0} - F_B) - F_C \\ F_C &= \xi'_1 - 2\xi'_2 & \xi'_3 &= (F_{A0} - F_A) - 0.5(F_{B0} - F_B) \end{aligned}$$

- Flujo total: $F_T = F_{A0} + F_{B0} - \xi'_1 - 2\xi'_2 - \xi'_3$

$$F_T = F_{A0} + F_{B0} + (F_{A0} - F_A) - 1.5(F_{B0} - F_B) + F_C \quad (\text{D})$$

Ejemplo 5.4: (Continuación 2)

- Caída de presión: $\dot{V} = \frac{F_T}{C_T} = \frac{F_T RT}{P}$

$$\frac{dP}{dV_R} = -9.032 \times 10^{-5} \frac{\text{atm}^3 \text{ s}^2}{\text{mol}^2 \text{ m}^3} \left(\frac{F_T}{P} \right)^2 \quad (\text{E})$$

- Integrar con Runge-Kutta 4 ODEs
- De los perfiles, obtenemos

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

$$S_{A \rightsquigarrow C} = \frac{F_C}{F_{A0} - F_A}$$

$$R_{A \rightsquigarrow C} = \frac{F_C}{F_{A0}}$$

Ejemplo 5.4: (Continuación 5)

- Resultados $V_R = 6.50 \text{ m}^3 \Rightarrow 406.25$ tubos
∴ 407 tubos
- Otra opción de cálculo:

$$\begin{aligned}\frac{d\xi'_1}{dV_R} &= k_1 P^2 \left(\frac{F_{A0} - \xi'_1 - \xi'_2 - \xi'_3}{F_{A0} + F_{B0} - \xi'_1 - 2\xi'_2 - \xi'_3} \right) \left(\frac{F_{B0} - 2\xi'_1 - 2\xi'_2}{F_{A0} + F_{B0} - \xi'_1 - 2\xi'_2 - \xi'_3} \right) \\ \frac{d\xi'_2}{dV_R} &= k_2 P^2 \left(\frac{F_{A0} - \xi'_1 - \xi'_2 - \xi'_3}{F_{A0} + F_{B0} - \xi'_1 - 2\xi'_2 - \xi'_3} \right) \left(\frac{F_{B0} - 2\xi'_1 - 2\xi'_2}{F_{A0} + F_{B0} - \xi'_1 - 2\xi'_2 - \xi'_3} \right) \\ \frac{d\xi'_3}{dV_R} &= k_3 P^3 \left(\frac{F_{A0} - \xi'_1 - \xi'_2 - \xi'_3}{F_{A0} + F_{B0} - \xi'_1 - 2\xi'_2 - \xi'_3} \right) \left(\frac{\xi'_1 - 2\xi'_2}{F_{A0} + F_{B0} - \xi'_1 - 2\xi'_2 - \xi'_3} \right)^2 \\ \frac{dP}{dV_R} &= -9.032 \times 10^{-5} \left(\frac{F_{A0} + F_{B0} - \xi'_1 - 2\xi'_2 - \xi'_3}{P} \right)^2\end{aligned}$$

Ejemplo 5.4: (Continuación 6)

- Otra opción más:

$$\frac{dF_A}{dV_R} = -k_1 P^2 \left(\frac{F_A}{\sum F_i} \right) \left(\frac{F_B}{\sum F_i} \right) - k_2 P^2 \left(\frac{F_A}{\sum F_i} \right) \left(\frac{F_B}{\sum F_i} \right) - k_3 P^3 \left(\frac{F_A}{\sum F_i} \right) \left(\frac{F_C}{\sum F_i} \right)^2$$

$$\frac{dF_B}{dV_R} = -2k_1 P^2 \left(\frac{F_A}{\sum F_i} \right) \left(\frac{F_B}{\sum F_i} \right) - 2k_2 P^2 \left(\frac{F_A}{\sum F_i} \right) \left(\frac{F_B}{\sum F_i} \right)$$

$$\frac{dF_C}{dV_R} = k_1 P^2 \left(\frac{F_A}{\sum F_i} \right) \left(\frac{F_B}{\sum F_i} \right) - 2k_3 P^3 \left(\frac{F_A}{\sum F_i} \right) \left(\frac{F_C}{\sum F_i} \right)^2$$

$$\frac{dF_E}{dV_R} = k_1 P^2 \left(\frac{F_A}{\sum F_i} \right) \left(\frac{F_B}{\sum F_i} \right)$$

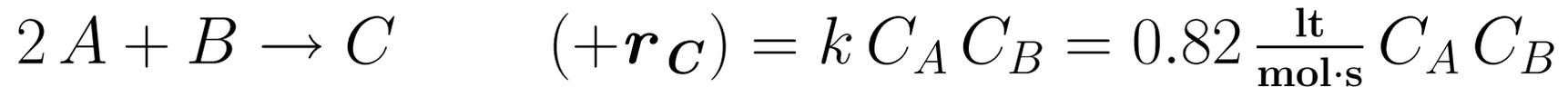
$$\frac{dF_D}{dV_R} = k_2 P^2 \left(\frac{F_A}{\sum F_i} \right) \left(\frac{F_B}{\sum F_i} \right)$$

$$\frac{dF_F}{dV_R} = 2k_3 P^3 \left(\frac{F_A}{\sum F_i} \right) \left(\frac{F_C}{\sum F_i} \right)^2$$

$$\frac{dP}{dV_R} = -9.032 \times 10^{-5} \left(\frac{\sum F_i}{P} \right)^2$$

- Incluso podemos agregar otra ecuación para F_T

Ejemplo 5.5: Tubular vs. 5 Tanques



@ 62°C y 1.1 atm, mezcla gaseosa equimolar de A y B

$$\dot{V}_0 = 1.5 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \text{ y } (V_R)_{\text{Total}} = 22.5 \text{ m}^3$$

- Tubular: f_A para $V_R = 4.5, 9, 13.5, 18$ y 22.5 m^3
- f_A a salida de 5 tanques en serie de 4.5 m^3 c/u
- Extra: f_A para (b) si equivocadamente $\delta = 0$

- A es el *rl*

- a) Tubular $C_{A0} = C_{B0} = 0.020 \text{ M}$; $\delta = -0.5$

C.I.: $f = 0$ @ $\tau = 0$

$$\frac{df}{d\tau} = \frac{1}{C_{A0}} 2k \left(\frac{C_{A0}(1-f)}{1+\delta f} \right) \left(\frac{C_{B0} - 0.5 C_{A0} f}{1+\delta f} \right)$$

Ejemplo 5.6: Quemador Mezclado Perfecto

Contaminantes líquidos: $x_{A0} = 0.441$, $x_{B0} = 0.198$ y $x_{C0} = 0.361$

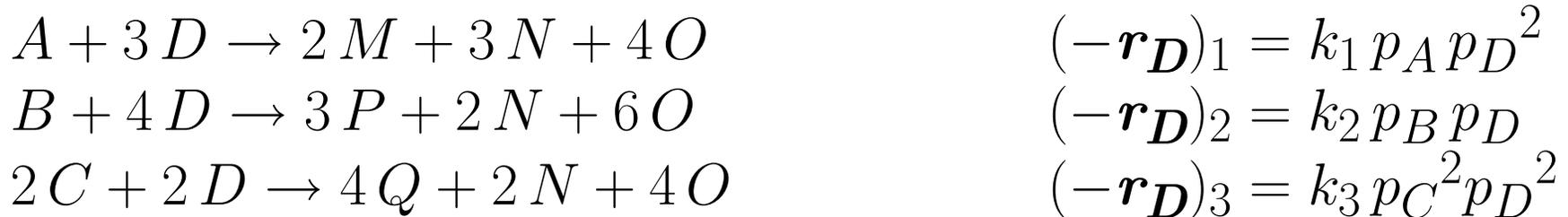
$$F_{A0} + F_{B0} + F_{C0} = 5.33 \frac{\text{moles}}{\text{s}}$$

Reactivo gaseoso D

Quemador con $V_R = 1.3 \text{ m}^3$

Turbulencia de flama y volatilización \Rightarrow Mezclado Perfecto

En fase gaseosa @1.2 atm y 600 K:



¿ F_{D0} necesario para $f_B = 0.98$?

¿Tiempo de residencia?

Capítulo 6: R. Ideales No-Isotérmicos

¿Reactores isotérmicos? ¡Escasos!

- ¿Cómo lograr condiciones ~isotérmicas?
 - Velocidades y ΔH s relativamente pequeños
 - Soluciones diluidas o muchos inertes gaseosos
↓ C_i y evitan que $T \uparrow$ o \downarrow mucho
 - Alta relación área de transferencia a V_R
 - Altos coeficientes de transferencia de calor, ¿cómo?
 - Calentar o enfriar mediante fluidos que cambian de fase
- Modelos Ideales No-Isotérmicos
 - Por lotes: $T \neq F(V_R)$ pero $T = F(t)$
 - Tipo tanque (E.E.): $T \neq F(V_R)$ y $T \neq F(t)$, ¿entonces?
 - Flujo Pistón (E.E.): $T \neq F(t)$ pero $T = F(V_R)$

¿Qué afecta T ?

■ Constante de velocidad

- $k \uparrow$ si $T \uparrow$, ¡Efecto exponencial!
- $\Rightarrow r \uparrow$, t o $\tau \downarrow$ y $V_R \downarrow$

■ Varias reacciones: Selectividad

- Puede \uparrow o \downarrow dependiendo de las E_{As} ($k \uparrow$ a mayor E_A)
- ¿Qué es más importante f o S ?

■ Constante de Equilibrio:

- Endotérmica: $K \uparrow$ si $T \uparrow$; Exotérmica: $K \downarrow$ si $T \uparrow$
- $\Rightarrow r_r \Rightarrow 0$, V_R o $t \Rightarrow \infty$ y ¡Selectividad?

■ Concentraciones de gases: $C_i \downarrow$ si $T \uparrow$

Múltiples E.E.: Tanques Agitados

■ *Ejemplo en todos los textos*

- 1 Reacción irreversible de primer orden
- 3 Soluciones: 2 estables y 1 metaestable

■ *¿Número de soluciones si varias reacciones?*

¿Y la estabilidad de sistemas multireacción?

- B.E. No-Estacionario (Ecuación 6.26)

$$\frac{dT_k}{dt} = \frac{U_k A_k (T_{Ck} - T_k) - \dot{V}_0 \bar{\rho} \bar{C}_P (T_k - T_{k-1}) - V_{Rk} \sum_{r=1}^{n_{rxn}} \Delta H_r r_{rk}}{V_{Rk} \bar{\rho} \bar{C}_P}$$

Si $T_k \uparrow$ a T_k^+ y $\frac{dT_k}{dt} < 0 \Rightarrow$ ¡Solución Estable!

NOTA: Estando concientes del remoto riesgo, no vamos a verificar la estabilidad con T_k^-

Múltiples E.E.: Tanques Agitados

- **Varias soluciones:** ¡Ensayar diferentes aproximaciones iniciales!
- **Una Reacción pero sin Restricciones** ($n \neq 1$ o reactivos)

- Criterio de Estabilidad (6.27)

$$U_k A_k (T_{Ck} - T_k^+) - \dot{V}_0 \bar{\rho} \bar{C}_P (T_k^+ - T_{k-1}) < \Delta H_{rl} F_{rl0} ([f_{rlk}]_{T_k^+} - f_{rlk-1})$$

- B.M. (6.28) con ks y Ks @ T_k^+

$$F(f_{rlk}) = 0 = \frac{V_{Rk}}{\dot{V}_0} - \frac{C_{rl0} (f_{rlk} - f_{rlk-1})}{(-r_{rl})_k}$$

- **Varias Reacciones**

- Criterio de Estabilidad

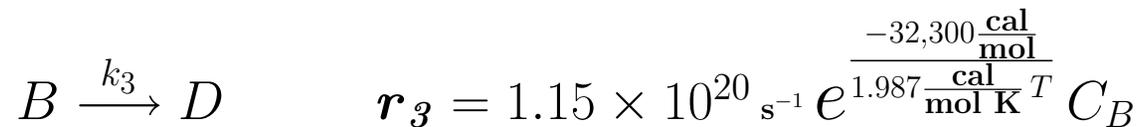
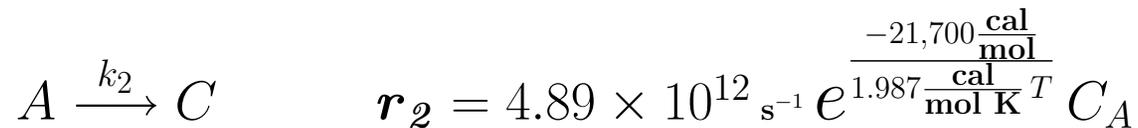
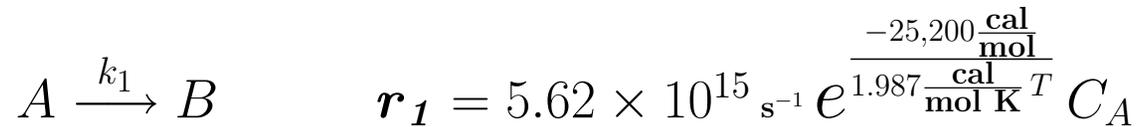
$$U_k A_k (T_{Ck} - T_k^+) - \dot{V}_0 \bar{\rho} \bar{C}_P (T_k^+ - T_{k-1}) < \sum_{r=1}^{n_{rxn}} [\Delta H_r (\xi'_{rk} - \xi'_{rk-1})]_{T_k^+}$$

- B.M. Independientes con ks y Ks @ T_k^+ $\xi'_r = \dot{V}_0 \xi_r^*$

$$\frac{V_{Rk}}{\dot{V}_0} = \frac{\xi_{rk}^* - \xi_{rk-1}^*}{(+r_r)_k}$$

Ejemplo 6.6: Tubular y Varias Rxnes

Fase acuosa y $V_R = 7.9 \text{ m}^3$, I.D. = 4.8 cm



ΔH s: -10.1, -11.4 y -8.9 $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$

Chaqueta: $U = 400 \frac{\text{cal}}{\text{s m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}}$ y agua, $T_{a0} = 25^\circ\text{C}$

$\dot{V}_0 = 36 \frac{\text{lt}}{\text{s}}$, $C_{A0} = 2.7 \text{ M}$, y $T_0 = 30^\circ\text{C}$

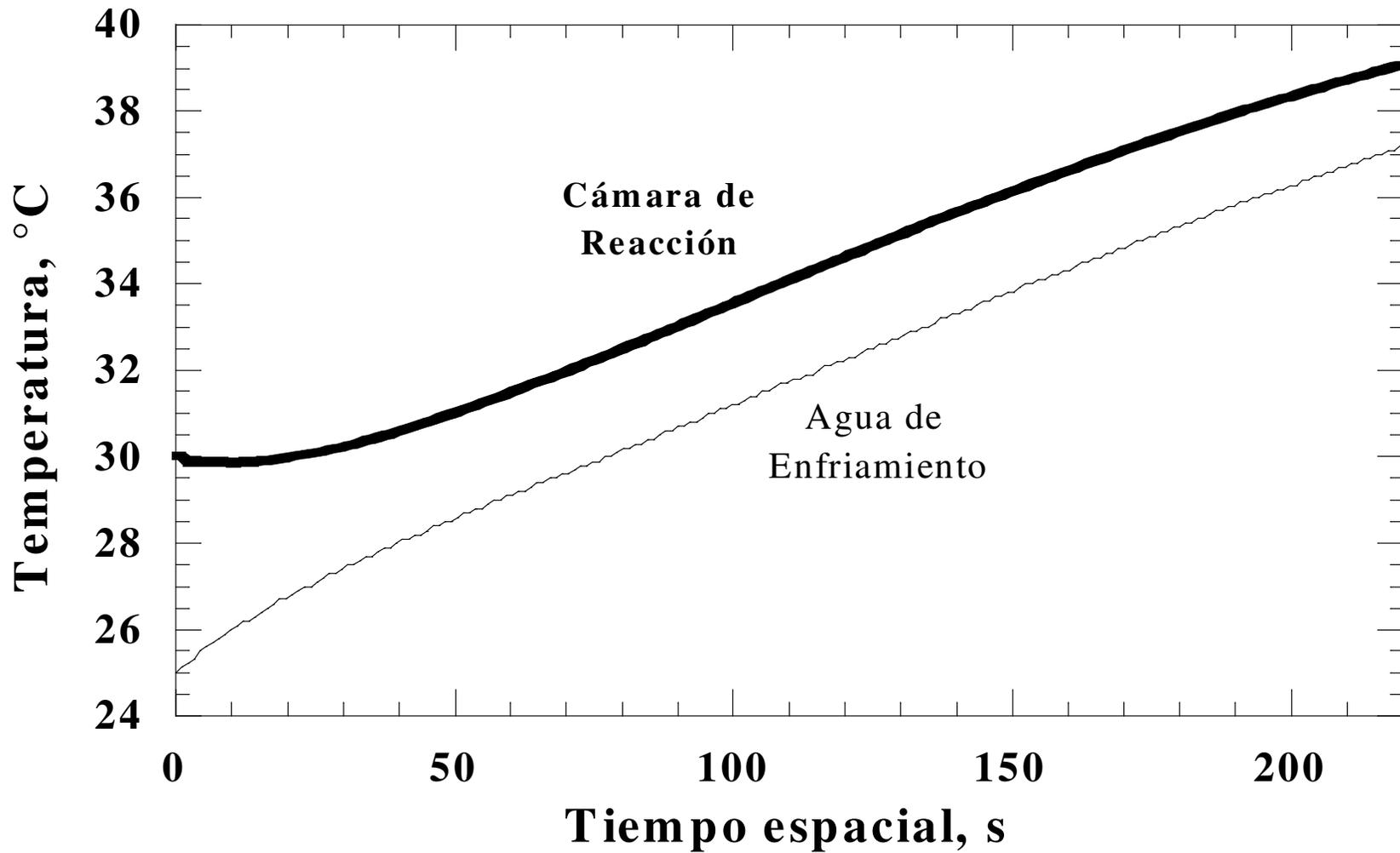
a) Si isotérmicamente, $T \Rightarrow \text{Max}(R_{A \rightsquigarrow B})$

b) Concurrente, $\dot{V}_a \Rightarrow \text{Max}(R_{A \rightsquigarrow B})$

c) Contracorriente, $\dot{V}_a \Rightarrow \text{Max}(R_{A \rightsquigarrow B})$

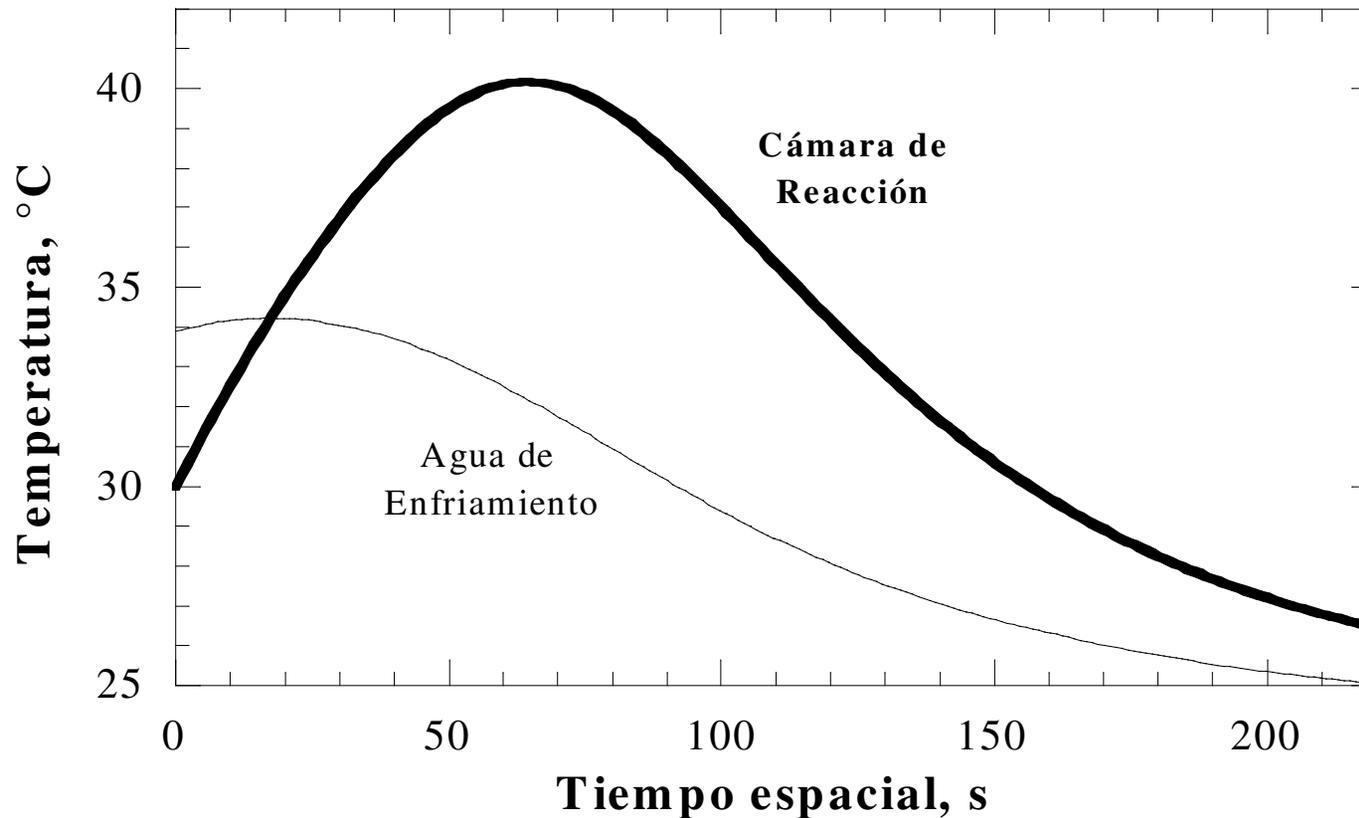
Ejemplo 6.5: (Continuación 3)

Concurrente, 0.554 @ $54 \frac{\text{lt de agua}}{\text{s}}$



Ejemplo 6.5: (Continuación 5)

Contracorriente, 0.554 @ 126 $\frac{\text{lt de agua}}{\text{s}}$



- ¿¿¿¿ Viola la termodinámica?!!!
- ¿Cuál es realmente el óptimo? \Rightarrow TIR

Apéndices asociados a Parte I

- Ap. A: Respuestas a Problemas Propuestos
- Ap. B: Ejemplos de Solución con *MathCad*
- Ap. C: Integrales y Ecuaciones Diferenciales
- Ap. D: Estimación Lineal de Parámetros
- Ap. E: Herramienta *Solver* de *Excel*
- Ap. F: Formulario de la Parte I

Parte II: Heterogéneos

- **Cap. 7: Patrones No-ideales de Flujo**
- **Cap. 8: Velocidad Catalítica de Reacción**
- **Cap. 9: Reactores de Lecho Empacado**
- **Cap. 10: Reactores de Lecho Fluidizado (K-L)**
- **Cap. 11: Reactores Multifásicos**
- Ap. G: Velocidades con Ambas Resistencias
- Ap. H: Diferenciales con Algebraicas Locales
- Ap. I: Código del Modelo Unidimensional
- Ap. J: Código del Modelo Bidimensional

Cap. 8 Vel. Catalítica de Rxn

■ *Homogénea: Ecuaciones explícitas*

■ *Heterogénea:*

- Casos sencillos (1 Rxn y 1^{er} orden)
⇒ Ecuaciones explícitas
- Cinéticas intermedias o multireacción
⇒ Implícitas o procedimientos algorítmicos

Factor de Efectividad

- ¡Esféricas, isotérmicas, 1 rxn y orden 1:!

$$\eta_{n=1} = \frac{3}{\Phi_S} \left[\frac{1}{\tanh(\Phi_S)} - \frac{1}{\Phi_S} \right] \quad (8.21)$$

- Módulo de *Thiele* correspondiente: $\Phi_S = R \sqrt{\frac{\rho_P k}{\mathcal{D}_e}}$
- Velocidad catalítica = F(Variables globales)

$$(-r_{P_{rl}}) = \eta k C_{rls} = \frac{1}{\frac{1}{(k_{ma})_{rl}} + \frac{1}{\eta k}} C_{rlg} = k_{\text{aparente}} C_{rlg} \quad (8.49)$$

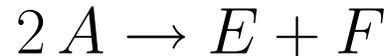
Ejemplo 8.7: r_P, r_S



$$(-r_B)_1 = k_1 C_A C_B$$



$$(-r_B)_2 = k_2 \left(C_B C_C - \frac{C_D}{K_2} \right)$$



$$r_E = k_3 C_A^2$$

En un punto del reactor: Conocidas las condiciones *globales*

Además, se conocen: ΔH_s , $(k_m a_m)_i$, \mathcal{D}_{ei} , k_e y $h a_m$, ¿Deben ser constantes?

- Velocidades intrínsecas

$$r_1 = 0.5 k_1 C_A C_B \quad (A1)$$

$$r_2 = k_2 \left(C_B C_C - \frac{C_D}{K_2} \right) \quad (A2)$$

$$r_3 = k_3 C_A^2 \quad (A3)$$

Ejemplo 8.7 (Continuación 1)

- B.M. requieren: Velocidades intrínsecas para is

$$r_A = -0.5 k_1 C_A C_B - 2 k_3 C_A^2 \quad (\text{B1})$$

$$r_B = -k_1 C_A C_B - k_2 \left(C_B C_C - \frac{C_D}{K_2} \right) \quad (\text{B2})$$

$$r_C = 0.5 k_1 C_A C_B - k_2 \left(C_B C_C - \frac{C_D}{K_2} \right) \quad (\text{B3})$$

$$r_D = k_2 \left(C_B C_C - \frac{C_D}{K_2} \right) \quad (\text{B4})$$

- Balances Externos

$$(k_m a_m)_A (C_{As} - C_{Ag}) = -r_{P1} - 2 r_{P3} \quad (\text{C1})$$

$$(k_m a_m)_B (C_{Bs} - C_{Bg}) = -2 r_{P1} - r_{P2} \quad (\text{C2})$$

$$(k_m a_m)_C (C_{Cs} - C_{Cg}) = r_{P1} - r_{P2} \quad (\text{C3})$$

$$(k_m a_m)_A (C_{Ds} - C_{Dg}) = r_{P2} \quad (\text{C4})$$

$$h a_m (T_s - T_g) = -\Delta H_1 r_{P1} - \Delta H_2 r_{P2} - \Delta H_3 r_{P3} \quad (\text{D})$$

Ejemplo 8.7 (Continuación 2)

● Balances Internos:

$$\frac{dC_A}{dr} = Y_A \quad (\text{E1})$$

$$\frac{dY_A}{dr} = -\frac{2}{r} Y_A + \frac{\rho_P}{\mathcal{D}_{eA}} (0.5 k_1 C_A C_B + 2 k_3 C_A^2) \quad (\text{E2})$$

$$\frac{dC_B}{dr} = Y_B \quad (\text{E3})$$

$$\frac{dY_B}{dr} = -\frac{2}{r} Y_B + \frac{\rho_P}{\mathcal{D}_{eB}} \left[k_1 C_A C_B - k_2 \left(C_B C_C - \frac{C_D}{K_2} \right) \right] \quad (\text{E4})$$

$$\frac{dC_C}{dr} = Y_C \quad (\text{E3})$$

$$\frac{dY_C}{dr} = -\frac{2}{r} Y_C - \frac{\rho_P}{\mathcal{D}_{eC}} \left[0.5 k_1 C_A C_B - k_2 \left(C_B C_C - \frac{C_D}{K_2} \right) \right] \quad (\text{E4})$$

$$\frac{dC_D}{dr} = Y_D \quad (\text{E3})$$

$$\frac{dY_D}{dr} = -\frac{2}{r} Y_D + \frac{\rho_P}{\mathcal{D}_{eD}} k_2 \left(C_B C_C - \frac{C_D}{K_2} \right) \quad (\text{E4})$$

$$\frac{dT}{dr} = Y_T \quad (\text{F1})$$

$$\frac{dY_T}{dr} = -\frac{2}{r} Y_T + \frac{\rho_P}{k_e} \left[0.5 \Delta H_1 k_1 C_A C_B + \Delta H_2 k_2 \left(C_B C_C - \frac{C_D}{K_2} \right) + \Delta H_3 k_3 C_A^2 \right] \quad (\text{F2})$$

$$\frac{dr_{P1}}{dr} = \frac{3r^2}{R^3} 0.5 k_1 C_A C_B \quad (\text{G1})$$

$$\frac{dr_{P2}}{dr} = \frac{3r^2}{R^3} k_2 \left(C_B C_C - \frac{C_D}{K_2} \right) \quad (\text{G2})$$

$$\frac{dr_{P3}}{dr} = \frac{3r^2}{R^3} k_3 C_A^2 \quad (\text{G3})$$

Figura que separa la Parte II

Reactor Catalítico

Velocidades intrínsecas

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_r &= f_r(C_i, T) \quad i = 1 \dots NC \\ \mathbf{r}_i &= \sum v_{ir} \mathbf{r}_r \end{aligned}$$

Resistencias Internas

$$\begin{aligned} \frac{d^2 C_i}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_i}{dr} + \frac{\rho_P \mathbf{r}_i}{\mathcal{D}_{e_i}} &= 0 \\ \frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} - \frac{\rho_P}{k_e} \sum \Delta H_r \mathbf{r}_r &= 0 \end{aligned}$$

Solución Simultánea

Velocidades catalíticas \mathbf{r}_R \mathbf{r}_{Pr}

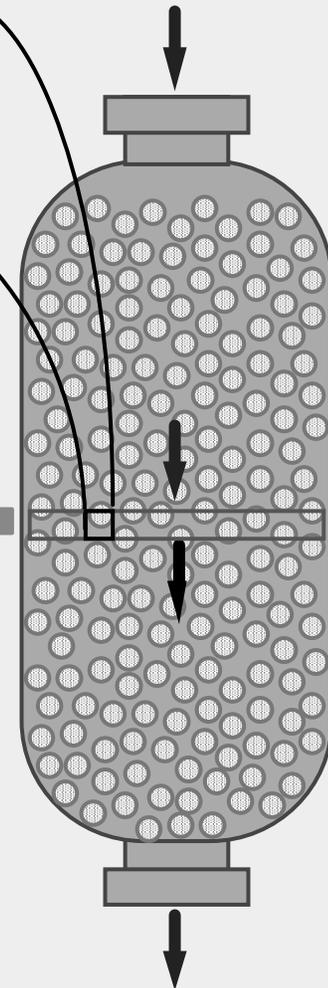
$$\mathbf{r}_{R_i} = (k_m a_m)_i (C_{iS} - C_i)$$

$$h a_m (T_s - T) = - \rho_P \sum \Delta H_r \mathbf{r}_{Pr}$$

Perfiles Globales:

$$\begin{aligned} C_i \leftarrow \mathcal{D}_n \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (v_0 C_i) + \rho_B \mathbf{r}_R &= 0 \\ T \leftarrow k_r \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - (v_0 \rho) C_P \frac{\partial T}{\partial z} - \rho_B \sum \Delta H_r \mathbf{r}_{Pr} &= 0 \end{aligned}$$

Capa límite Catalizador



Principales debilidades del texto

- Problemas y ejemplos 
- No incluye ejemplos elementales
- Ejemplos muy largos
- Aumenta la probabilidad de que baje la “popularidad” como profesor

Comentarios Finales

Una particularidad de este texto es que busca abordar de manera relativamente sencilla a los sistemas multireacción para cada uno de los distintos reactores que se han discutido. Una de las contribuciones importantes de este libro creo que la constituye la originalidad de varios de los problemas propuestos que se salen de lo convencional buscando que el alumno afiance su comprensión y sus conocimientos. En las secciones de recapitulación se han acotado algunos de los temas relevantes a cada capítulo y que no fueron discutidos dentro del texto. Además de dichas acotaciones hay muchos otros aspectos generales o particulares que será necesario complementar en otros textos o en la literatura especializada. Existe una variedad muy extensa de reactores con sus diferentes variantes y sería poco práctico tratar de abarcarlos dentro de un libro de texto que se desarrolle buscando satisfacer a un interés académico general. Algunos reactores importantes que no fueron mencionados son aquellos asociados a sistemas electroquímicos, a sistemas sólido-gas o sólido-líquido (pero en los cuales el sólido constituye un reactivo y no al catalizador, por ejemplo, la combustión de carbón), y a sistemas sólido-sólido.

Los Capítulos 8 a 11 involucran catalizadores sólidos pero omiten temas importantes asociados a la catálisis o algunos temas simplemente fueron tratados a un nivel descriptivo muy general. Una lista incompleta de estos temas es: 1) tipos de soportes y su fabricación; 2) síntesis de catalizadores soportados y no-soportados; 3) técnicas para su caracterización química; 4) cambios en el estado de oxidación del catalizador; 5) sinterización y desactivación por formación de coque; y 6) descripción detallada del efecto de los promotores físicos y químicos sobre la actividad y selectividad. Estos capítulos abordan a los reactores catalíticos heterogéneos exclusivamente empleando modelos *pseudo*-homogéneos, es decir, las fases coexisten e interactúan pero sin definirse realmente los espacios físicos que ocupan. Estos modelos serán aceptables en la medida que se cuente con parámetros efectivos de transporte confiables.

Aunque algunos problemas hablan sobre el diseño, este proceso debe entenderse como un ejercicio para estimar las dimensiones del equipo. Es claro que para la fabrica-

ción final del equipo faltan considerar aspectos del material de construcción y del diseño mecánico específico. El material debe ser capaz de resistir las condiciones internas de presión, las temperaturas y los ciclos térmicos de la operación, y la naturaleza química de las especies que conforman la mezcla reaccionante.

A lo largo del texto se requirió extensivamente del uso de métodos numéricos. Sin lugar a dudas existen muchos otros problemas en que es indispensable contar con conocimientos profundos sobre métodos numéricos, tener gran habilidad para la programación o, cuando menos, saber aplicar de paquetes poderosos de matemáticas. En la solución de los ejemplos y problemas propuestos intencionalmente se recurrió a los métodos numéricos más elementales: *trapezios* para integrar una ecuación, *Runge-Kutta* de cuarto orden para ecuaciones diferenciales, *Tanteos* para ecuaciones implícitas o en lugar de métodos de disparo y *Método de Líneas* para ecuaciones diferenciales parciales. Existen muchas alternativas mejores a estos algoritmos y no hay ninguna razón para que el alumno que las conozca no las emplee, pero para fines de este texto el empleo de métodos sencillos obedeció a un afán de mantenerlo al alcance de las bases de la mayoría de los alumnos de licenciatura y posgrado.

Algunos de los muchos temas relacionados a los cálculos computacionales que pudieran ser relevantes y que no fueron abordados son: 1) la precisión de las calculadoras o computadoras; 2) el error de truncación asociado que conlleva cada método; 3) la existencia de rangos adecuados para los pasos de integración o tamaño de los incrementos al dividir en nodos y que dichos rangos dependientes de la precisión de la máquina y del método numérico; 4) la existencia de sistemas de ecuaciones que son rígidos y que requieren de métodos especiales; 5) la existencia de sistemas de ecuaciones pueden exhibir oscilaciones durante la solución; 6) la posibilidad de encontrar casos en que necesariamente debe recurrirse a métodos implícitos pues los explícitos simplemente fallan; y 7) el empleo de técnicas de elemento finito para resolver sistemas de ecuaciones diferenciales parciales.

La realización de este libro conllevó un trabajo honesto y muy extenuante por más de seis años. La mejor recompensa a mi esfuerzo será que lo encuentren de utilidad y que sea de su agrado la forma presentación y su nivel. Gracias y mucho éxito,

FERNANDO TISCAREÑO LECHUGA
Junio, 2008

Fortalezas del texto (algunas)

- Requiere y fomenta bases sólidas en estequiometría
- Estructura: Una y varias reacciones en c/sección
- Equilibrio desde la perspectiva de reactores
- Técnicas intermedias de ajuste de parámetros
- Ejemplos no-triviales en que se introducen elementos de análisis y optimización
- Enfatiza diferencias entre gases y líquidos
- Aspectos Numéricos con Métodos Básicos: Trapecios, RK y Diferencias Finitas
- Problemas originales (no son adaptados)
- Respuestas a todos los problemas

Información Adicional

http://www.iqcelaya.itc.mx/~fernando/index_ABC.html



Página del Dr. Tiscareño - Mozilla Firefox

File Edit View History Bookmarks Tools Help

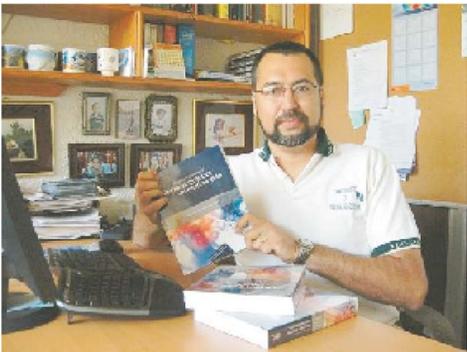
http://www.iqcelaya.itc.mx/~fernando/index_ABC.html

Acceso a Sistema de... Página de Dr. Tiscareño JIM-Madison NELL Log... Departamento de Inge... L. M. Bar Google Scholar

DR. FERNANDO TISCAREÑO LECIUGA

INICIO LIBRO ABC REACTORES ACTIVIDADES ACADÉMICAS OTRAS ACTIVIDADES CONTACTO

ABC para Comprender Reactores Químicos con Multireacción



Libro ABC Reactores

Información:

- [Ficha técnica](#)
- [Índice](#)
- [Prefacio](#)
- [Precio y dónde adquirirlo](#)

[Erratas o Correcciones](#)

[Fortalezas y Debilidades](#)

[Apoyos para clase](#)

[Formulario Apéndice F](#)

[Ajuste no-lineal \(GREG\)](#)

[Apéndices I y J \(Fortran\)](#)

©2008 Dr. Fernando Tiscareño Leciuga

Descripción en la contraportada:

Este texto en inglés es el complemento a cursos de ingeniería en reactivos químicos homogéneos (Parte I) y a cursos de posgrado sobre reactores catalíticos (Parte 2). Deseo ver también algunas secciones, la segunda parte puede adaptarse a un segundo curso de ingeniería. Este texto es destinado por propia experiencia a estudiantes matemáticos de sistemas multireacción y con ello fomentar la capacidad de analizar, diseñar y optimizar las aplicaciones que ingeniariamente son más interesantes. La presencia de reacciones simultáneas obliga la necesidad de métodos numéricos para resolver matrices basadas en sistemas de ecuaciones algebraico-diferenciales sin embargo, el presentador se desahoga al leerlo por ejemplo a algunos mis amigos que cada día me desahogan. En algunos topicos de estudio de multireacción, este libro incluye algunos métodos y algoritmos más de los ejemplos y problemas propuestos en originales e intentaré dar solución a los que se envíen, se proporcionan todas las respuestas con el fin de fomentar el estudio individual y pero que es también apropiado para profesiones que desean actualizarse de forma autodidacta.

Dr. Tiscareño





¡¡Muchas Gracias!!