

TEMA 6. Reacciones múltiples

CONTENIDO

- Reacciones múltiples
 - Diferencias con las reacciones simples
 - Rendimiento y selectividad
 - Información necesaria para transferir datos
- Metodología
 - Esquemas básicos: serie, paralelo, independientes
 - Formulación de esquemas a partir de las especies químicas
 - Determinación de componentes clave y su relación con los no clave
 - Relación entre velocidades de producción y velocidades de reacción
 - Agrupamiento de especies: lumping
- Simulación de reactores para reacciones múltiples
 - Balances de materia
 - Balances de energía

INGENIERÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA

ARTURO ROMERO SALVADOR
AURORA SANTOS LOPEZ

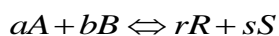


TEMA 6. Reacciones múltiples

DIFERENCIAS ENTRE REACCIONES SIMPLES Y MÚLTIPLES

R.S

-Una sola ecuación estequiométrica



- La velocidad de producción se relaciona con la velocidad de reacción mediante el coeficiente estequiométrico

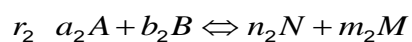
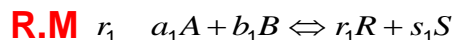
$$R_j = \nu_j r$$

- Análisis: sólo hay un componente clave

$$R_j = \frac{\nu_j}{\nu_A} R_A$$

- Simulación reactor: sólo un balance de materia

$$F_{j0} + \int R_j dV - F_j = \frac{dN_j}{dt}$$



$$\text{general} \quad \sum_{j=1}^N \nu_{ji} A_j = 0$$

$i = \text{reaccion} \quad j = \text{componente}$

-Varias ecuaciones estequiométricas: se debe conocer más de un componente para definir el sistema: Componentes clave

- La velocidad de producción se relaciona con mas de una reacción $R_j = \sum_{i=1}^R \nu_{ji} r_i$

- Análisis: Relación de los no clave con los clave

- Simulación Reactor: Más de 1 BM

INGENIERÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA

ARTURO ROMERO SALVADOR
AURORA SANTOS LOPEZ



TEMA 6. Reacciones múltiples

DIFERENCIAS ENTRE REACCIONES SIMPLES Y MÚLTIPLES

OBJETIVO EN REACCIONES SIMPLES:

- Minimizar el tamaño para conseguir un cambio de composición (seleccionar las variables, T, reactor, C_{j0} .)

OBJETIVO EN REACCIONES MÚLTIPLES:

- Minimizar el tamaño para conseguir un cambio de composición (seleccionar las variables, T, reactor, C_{j0} .) **INVERSIÓN**
- Optimizar la distribución de productos: hacer máximo el rendimiento del producto buscado **CONSUMO DE REACTIVO, SEPARACIÓN**
- Si las condiciones que minimizan el tamaño no hacen máximo el rendimiento, ¿Cuál prevalece?



TEMA 6. Reacciones múltiples

DIFERENCIAS ENTRE REACCIONES SIMPLES Y MÚLTIPLES

INFORMACIÓN NECESARIA PARA SIMULAR EL REACTOR CON REACCIONES SIMPLES:

- Estequiometría, ecuación cinética, datos termodinámicos, características y parámetros del reactor, (**TAMAÑO**)

INFORMACIÓN NECESARIA PARA SIMULAR EL REACTOR CON REACCIONES MÚLTIPLES:

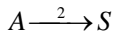
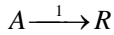
- Estequiometría, **ECUACIONES CINÉTICAS**, datos termodinámicos, características y parámetros del reactor, (**TAMAÑO** y **RENDIMIENTO**)
 - Velocidad/es de producción del reactivo/s clave/s (ecuaciones cinéticas de las reacciones en que intervienen) (**TAMAÑO**)
 - Distribución de productos con el/los reactivos clave (**RENDIMIENTO**)



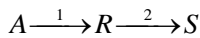
TEMA 6. Reacciones múltiples

CLASIFICACION REACCIONES MULTIPLES

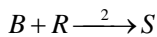
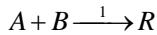
REACCIONES EN PARALELO: el/los REACTIVOS GENERAN VARIOS PRODUCTOS EN REACCIONES INDEPENDIENTES.



REACCIONES EN SERIE. EL PRODUCTO DE UN REACTIVO ES REACTIVO DE OTROS PRODUCTOS



REACCIONES EN SERIE-PARALELO.



INGENIERÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA

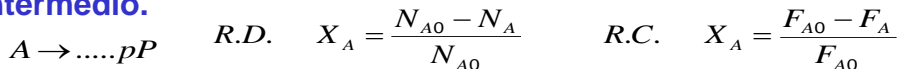
ARTURO ROMERO SALVADOR
AURORA SANTOS LOPEZ



TEMA 6. Reacciones múltiples

DEFINICIÓN DE RENDIMIENTO de A al producto P

El reactivo A genera P directamente o través de un compuesto intermedio.



Rendimiento global de la operación $\Theta_{P/A} = \frac{N_P / p}{N_{A0}}$ *En RC. F_j en lugar de N_j*

Rendimiento global relativo **RENDIMIENTO**

$$\Phi_{P/A} = \frac{N_P / p}{N_{A0} X_A} = \frac{\Theta_{P/A}}{X_A}$$

Rendimiento diferencial

$$\phi_{P/A} = \frac{R_P / p}{R_A / -1}$$

Tiene sentido hablar de rendimiento en reacciones simples?

INGENIERÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA

ARTURO ROMERO SALVADOR
AURORA SANTOS LOPEZ



TEMA 6. Reacciones múltiples

DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO GLOBAL A PARTIR DEL RENDIMIENTO DIFERENCIAL en RD y RC (V, Q=cte)

$$RD: R_j = \frac{dC_j}{dt} \quad CSTR: R_j = \frac{C_j - C_{j0}}{V/Q} \quad FP: R_j = \frac{dC_j}{d(V/Q)}$$

$$\Phi_{P/A} = \frac{C_P / p}{C_{A0} - C_A}$$

Si $p=1$

$$\Phi_{P/A} = \frac{C_P}{C_{A0} - C_A} \quad \phi'_{P/A} = \frac{R_P}{-R_A} \quad \phi'_{P/A} = -\frac{dC_P}{dC_A}$$

$$\Phi_{P/A} = \frac{C_P}{C_{A0} - C_A} = \frac{1}{C_{A0} - C_A} \int_{C_A}^{C_{A0}} -\phi'_{P/A} dC_A$$

Y si es un reactor SC?
Y si Q no es cte?

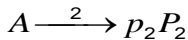
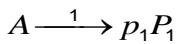
En que reactores valen y en cual no?

Como serían en ese reactor



TEMA 6. Reacciones múltiples

DEFINICIÓN DE SELECTIVIDAD



Selectividad global $S_{12} = \frac{N_{P1}/p_1}{N_{P2}/p_2}$

En RC. F_j en lugar de N_j

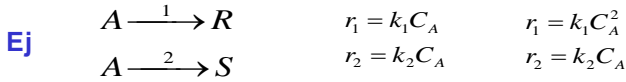
Selectividad diferencial $S'_{12} = \frac{R_{P1}/p_1}{R_{P2}/p_2}$

Utilidad: establecer valores de las variables de operación que optimizan la selectividad



TEMA 6. Reacciones múltiples

REACCIONES EN PARALELO



alumnos

Número de componentes clave: 2

Relaciones estequiométricas:

$$\left. \begin{aligned} R_A &= -r_1 - r_2 \\ R_R &= r_1 \\ R_S &= r_2 \end{aligned} \right\} R_A = -R_R - R_S$$

$$\left. \begin{aligned} dN_A &= -dN_R - dN_S \\ dF_A &= -dF_R - dF_S \\ F_A - F_{A0} &= -(F_R - F_{R0}) - (F_S - F_{S0}) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} N_A - N_{A0} &= -(N_R - N_{R0}) - (N_S - N_{S0}) \\ F_A - F_{A0} &= -(F_R - F_{R0}) - (F_S - F_{S0}) \end{aligned}$$

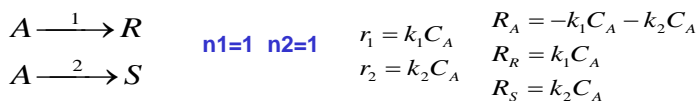
Componentes clave 2: A y R; A y S; R y S



TEMA 6. Reacciones múltiples

REACCIONES EN PARALELO

n1=1 n2=1



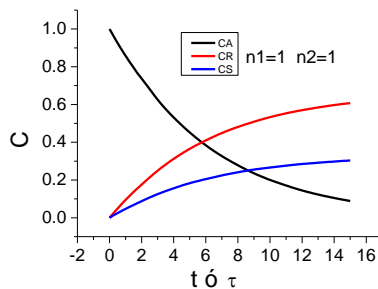
Si V (RD) o Q (FP) cte

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A + k_2 C_A \quad \ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -(k_1 + k_2)\tau$$

$$\frac{dC_R}{d\tau} = k_1 C_A \quad C_A = C_{A0} e^{-(k_1 + k_2)\tau}$$

$$\frac{dC_S}{d\tau} = k_2 C_A \quad C_R = k_1 C_{A0} \int_0^\tau e^{-(k_1 + k_2)t} d\tau$$

$\tau =$ tiempo o V/Q $C_S = k_2 C_{A0} \int_0^\tau e^{-(k_1 + k_2)t} d\tau$



$$C_R = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_{A0} [1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau}]$$

$$C_S = \frac{k_2}{k_1 + k_2} C_{A0} [1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau}]$$

Y si es un CSTR?

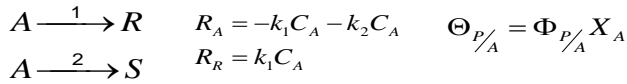
Y si C_{R0} o C_{S0} no son 0?



TEMA 6. Reacciones múltiples

RENDIMIENTOS y SELECTIVIDADES

n1=1 n2=1



$$\phi'_{R/A} = \frac{R_R/1}{R_A/-1} = -\frac{dC_R}{dC_A} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad \Phi_{R/A} = \frac{C_R}{C_{A0} - C_A} = \frac{-1}{C_{A0} - C_A} \int_{C_{A0}}^{C_A} \phi'_{R/A} dC_A$$

$$\Phi_{R/A} = \frac{C_R}{C_{A0} - C_A} = -\frac{C_A - C_{A0}}{C_{A0} - C_A} \frac{k_1}{k_1 + k_2} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad \Theta_{R/A} = \frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} X_A$$

$$S'_{12} = \frac{R_R/r}{R_s/s} = \frac{R_R}{R_s} = \frac{k_1}{k_2} \quad S_{12} = \frac{C_R}{C_s} = \frac{k_1}{k_2} \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_{01}}{k_{02}} e^{\frac{1}{RT}(E_2 - E_1)}$$

¿Varía la selectividad con t o τ ?

¿Varía la selectividad con C_{A0} ?

¿Cómo influye la T en S?

¿Qué cambiaría si $n1=n2 \neq 1$?

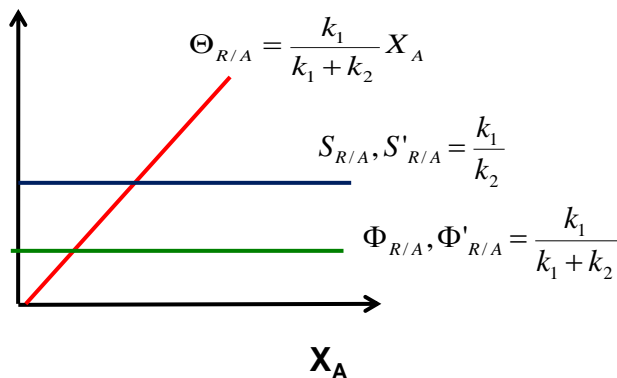
¿CSTR?



TEMA 6. Reacciones múltiples

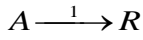
REACCIONES EN PARALELO

n1=n2=1



TEMA 6. Reacciones múltiples

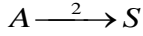
REACCIONES EN PARALELO



$$r_1 = k_1 C_A^2$$

$$R_A = -k_1 C_A^2 - k_2 C_A$$

$$n_1=2 \quad n_2=1$$



$$r_2 = k_2 C_A$$

$$R_R = k_1 C_A^2$$

$$R_S = k_2 C_A$$

RD, FP (V, Q, ctes) $\tau=t, V/Q$

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A^2 + k_2 C_A$$

$$\frac{dC_R}{d\tau} = k_1 C_A^2$$

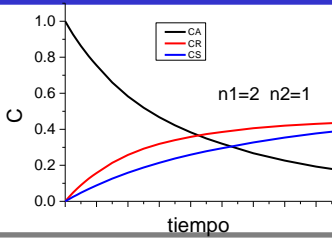
$$\frac{dC_S}{d\tau} = k_2 C_A$$

$$\int_0^{C_R} dC_R = \int_0^t k_1 C_A^2 d\tau$$

$$\int_0^{C_S} dC_S = \int_0^t k_2 C_A d\tau$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} -dC_A = \int_0^t (k_1 C_A^2 + k_2 C_A) d\tau$$

$$\frac{1}{k_2} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} + \frac{1}{k_2} \ln \frac{k_2 + k_1 C_A}{k_2 + k_1 C_{A0}} = \tau$$



$$C_A = f(t) = a + bt + ct^2 + \dots$$



TEMA 6. Reacciones múltiples

REACCIONES EN PARALELO

$$n_1=2 \quad n_2=1$$

$$\Phi'_{R/A} = \frac{k_1 C_A^2}{k_1 C_A^2 + k_2 C_A} = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_2} = f(C_A)$$

Depende de C_A porque $n_1 \neq n_2$

$$\Phi_{R/A} = \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \Phi'_{R/A} dX_A = \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_2} dX_A$$

$$\Phi_{R/A} = \frac{1}{X_A} \left[X_A + \frac{1}{C_{A0}} \frac{k_2}{k_1} \ln \frac{k_1 C_{A0} (1 - X_A) + k_2}{k_1 C_{A0} + k_2} \right]$$

Dependen de C_{A0} porque $n_1 \neq n_2$

$$\Theta_{R/A} = \Phi_{R/A} X_A = \left[X_A + \frac{1}{C_{A0}} \frac{k_2}{k_1} \ln \frac{k_1 C_{A0} (1 - X_A) + k_2}{k_1 C_{A0} + k_2} \right]$$

$$\Theta_{S/A} = \frac{C_S}{C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A - C_R}{C_{A0}} = X_A - \Theta_{R/A} = \left[\frac{1}{C_{A0}} \frac{k_2}{k_1} \ln \frac{k_1 C_{A0} (1 - X_A) + k_2}{k_1 C_{A0} + k_2} \right]$$

TEMA 6. Reacciones múltiples

REACCIONES EN PARALELO

n1=2 n2=1

$$S'_{R/S} = \frac{k_1 C_A^2}{k_2 C_A} = \frac{k_1 C_A}{k_2} = \frac{k_1 C_{A0} (1 - X_A)}{k_2} = f(C_A)$$

Depende de C_A porque $n_1 \neq n_2$

$$S_{R/S} = \frac{C_R}{C_S} = \frac{\Theta_{R/A}}{\Theta_{S/A}} = \frac{\left[X_A + \frac{1}{C_{A0}} \frac{k_2}{k_1} \ln \frac{k_1 C_{A0} (1 - X_A) + k_2}{k_1 C_{A0} + k_2} \right]}{\left[\frac{1}{C_{A0}} \frac{k_2}{k_1} \ln \frac{k_1 C_{A0} + k_2}{k_1 C_{A0} (1 - X_A) + k_2} \right]}$$

Dependen de C_{A0} porque $n_1 \neq n_2$

$$S_{R/S} = \left[X_A C_{A0} \frac{k_1}{k_2} \frac{1}{\ln \frac{k_1 C_{A0} + k_2}{k_1 C_{A0} (1 - X_A) + k_2}} - 1 \right] = \frac{X_A}{K} \frac{1}{\ln \frac{1 + K}{(1 - X_A) + K}} - 1$$

$$K = \frac{k_2}{k_1 C_{A0}}$$



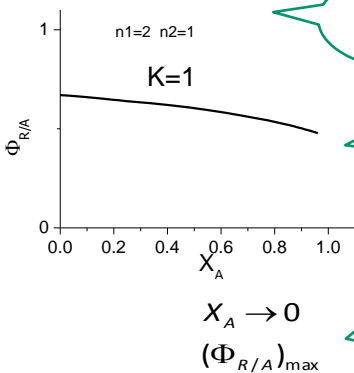
TEMA 6. Reacciones múltiples

REACCIONES EN PARALELO

n1=2 n2=1

$$\Phi_{R/A} = \frac{1}{X_A} \left[X_A + \frac{1}{C_{A0}} \frac{k_2}{k_1} \ln \frac{k_1 C_{A0} (1 - X_A) + k_2}{k_1 C_{A0} + k_2} \right]$$

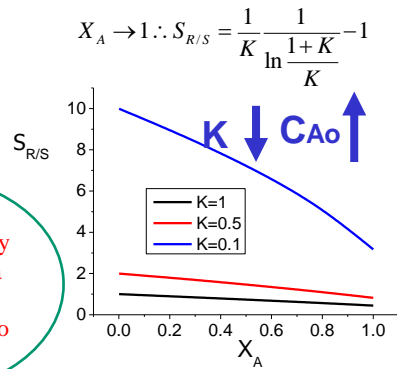
$$S_{R/S} = \frac{X_A}{K} \frac{1}{\ln \frac{1 + K}{(1 - X_A) + K}} - 1$$



Como influye C_{A0}

Como influye T ?

Si el producto deseado es R. ¿Hay que trabajar a alta o baja C_A ?
¿Es mejor CSTR o FP?



TEMA 6. Reacciones múltiples

REACCIONES EN SERIE



Número de componentes clave: 2

Relaciones estequiométricas: (matriz reacciones-especies)

$$\left. \begin{matrix} R_A = -r_1 \\ R_R = r_1 - r_2 \\ R_S = r_2 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{Ej A y R claves} \\ r_1 = -R_A \\ r_2 = r_1 - R_R = -R_A - R_R \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{S no clave} \\ R_S = r_2 = -R_A - R_R \end{matrix}$$

¿Influye la cinética en estas relaciones?

¿Relaciones entre cambio de moles (RD), cambio de caudal molar (RC)?



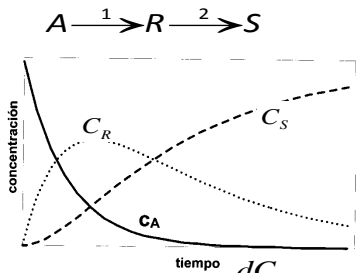
TEMA 6. Reacciones múltiples

REACCIONES EN SERIE

$$r_1 = k_1 C_A$$

$$r_2 = k_2 C_R$$

Si $CR_0 \neq 0$?
Si es un CSTR?
Si es otra cinética?
Si es una reacción reversible?
Si V o Q no son constantes?



$$R_R \text{ en max} = 0 = k_1 C_A - k_2 C_{RM}$$

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 \tau} \quad C_{RM} = \frac{k_1}{k_2} C_A = \frac{k_1}{k_2} C_{A0} e^{-k_1 \tau_M}$$

Demostración siguiente transparencia

$$C_R = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

$$\frac{dC_R}{d\tau} = 0 \Rightarrow k_1 e^{-k_1 \tau_M} - k_2 e^{-k_2 \tau_M} = 0 \Rightarrow \tau_M = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2}$$

$$C_{RM} = \frac{k_1}{k_2} C_{A0} e^{-k_1 \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2}} = \frac{k_1}{k_2} C_{A0} e^{\frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} (-k_1)}$$

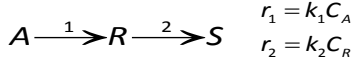
$$\frac{C_{RM}}{C_{A0}} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

$$K = \frac{k_2}{k_1} \therefore \frac{C_{R \max}}{C_{A0}} = (K)^{K/(1-K)}$$



REACCIONES EN SERIE

TEMA 6. Reacciones múltiples



$$\frac{dC_R}{dt} + k_2 C_R = k_1 C_{A0} \exp(-k_1 t) \therefore I = \exp(k_2 t)$$

$$[IC_R]_{(IC_R)=0}^{(IC_R)} = \int_{t=0}^t \exp(k_2 t) k_1 C_{A0} \exp(-k_1 t) dt$$

$$\exp(k_2 t) C_R - 0 = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} [\exp((k_2 - k_1)t)]_{t=0}^t = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} [\exp((k_2 - k_1)t) - 1]$$

$$C_R = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

Factor de Integración:

$$\frac{dy}{dx} + f(x)y = g(x) \Rightarrow I = \exp \int f(x) dx$$

$$\int Idx \left(\frac{dy}{dx} + f(x)y \right) = \int g(x) Idx$$

$$\int (Idy + f(x)y Idx) = Iy$$

Caso especial $k_1 = k_2 = k$

$$C_R = k C_{A0} t \exp(-k t)$$

INGENIERÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA

ARTURO ROMERO SALVADOR
AURORA SANTOS LOPEZ



TEMA 6. Reacciones múltiples

REACCIONES EN SERIE

$$\begin{array}{l} r_1 = k_1 C_A \\ r_2 = k_2 C_R \end{array}$$

Modifica la Tª en máximo valor de R?

¿ Como?

Influye CA en este máximo?

$$C_R = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

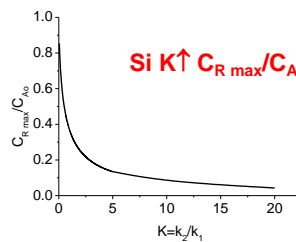
$$\frac{dC_R}{dt} = 0 \therefore t_{\max} = \frac{\ln(k_1 / k_2)}{k_1 - k_2} \therefore C_{R\max} = C_{A0} \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}}$$

¿ en que casos se puede aplicar esta ecuación?

$$K = \frac{k_2}{k_1} \therefore \frac{C_{R\max}}{C_{A0}} = (K)^{\frac{K}{1-K}}$$

Caso especial $k_1 = k_2 = k$

$$t_{\max} = \frac{1}{k} \therefore C_{R\max} = \frac{C_{A0}}{e}$$



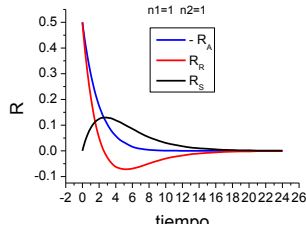
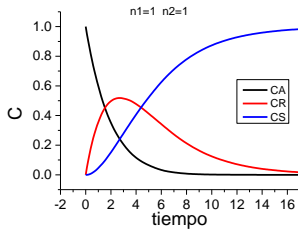
INGENIERÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA

ARTURO ROMERO SALVADOR
AURORA SANTOS LOPEZ



TEMA 6. Reacciones múltiples

REACCIONES EN SERIE

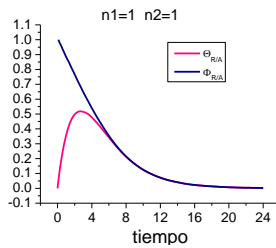


Ejemplo

$$C_{A0}=1$$

$$k_1=0.5$$

$$k_2=0.25$$



EJERCICIO:
COMPARACION REACCIONES EN SERIE REACTOR CSTR-FP



Número de componentes clave: 2

Relaciones estequiométricas: (matriz reacciones-especies)

$$\left. \begin{array}{l} R_A = -r_1 \\ R_R = r_1 - r_2 \\ R_S = r_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Ej A y R claves} \\ r_1 = -R_A \\ r_2 = r_1 - R_R = -R_A - R_R \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{S no clave} \\ R_S = r_2 = -R_A - R_R \end{array}$$

$$r_1 = k_1 C_A$$

$$r_2 = k_2 C_R$$

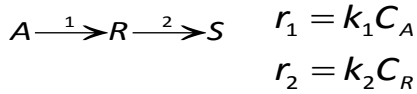
FP

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 \tau} \quad C_{R0} = 0 \quad C_R = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad C_{RM} = \frac{k_1}{k_2} C_A = \frac{k_1}{k_2} C_{A0} e^{-k_1 \tau_M}$$

$$\Theta = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad C_S = (C_{A0} - C_A) - (C_R - C_{R0}) + C_{S0}$$



EJERCICIO:
COMPARACION REACCIONES EN SERIE REACTOR CSTR-FP



CSTR (Q CTE)

$$\frac{V}{Q} = \frac{C_{A0} - C_A}{-R_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{k_1 C_A} \Rightarrow C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k_1 V/Q}$$

$$\frac{V}{Q} = \frac{C_R}{k_1 \frac{C_{A0}}{1 + k_1 V/Q} - k_2 C_R} \Rightarrow \frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1 V/Q}{(1 + k_1 V/Q)(1 + k_2 V/Q)}$$

$$\left(\frac{V}{Q}\right)_M \Rightarrow \frac{dC_R}{d(V/Q)} = 0 \quad C_{RM} \Rightarrow R_R = 0 \therefore C_{RM} = \frac{k_1}{k_2} C_{Amax} \therefore C_{RM} = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 + \frac{k_1}{k_2} \left(\frac{V}{Q}\right)_M}$$



Ejemplo

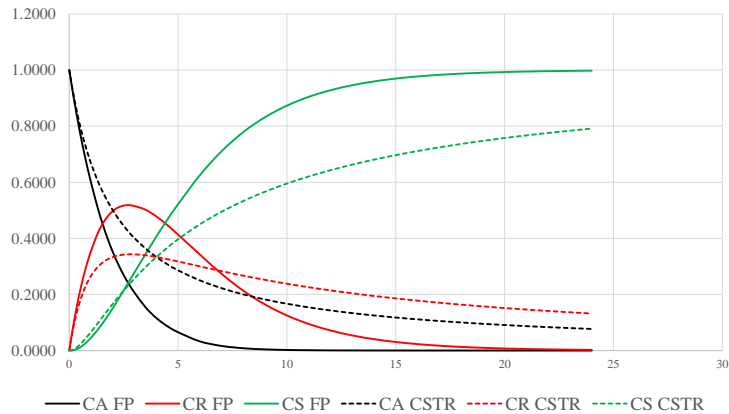
$$C_{A0} = 1$$

$$k_1 = 0.5$$

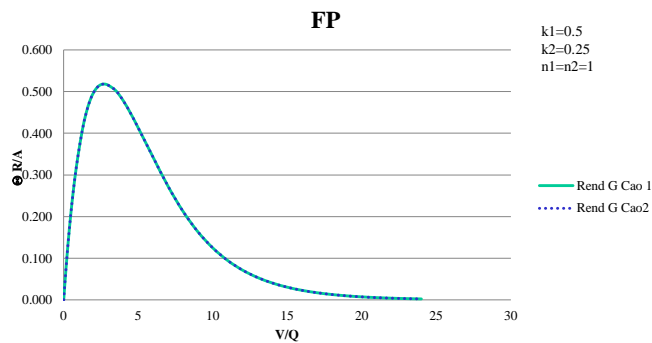
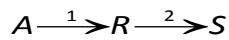
$$k_2 = 0.25$$

$$r_1 = k_1 C_A$$

$$r_2 = k_2 C_R$$



Que reactor es más conveniente si se busca el máximo rendimiento a R?



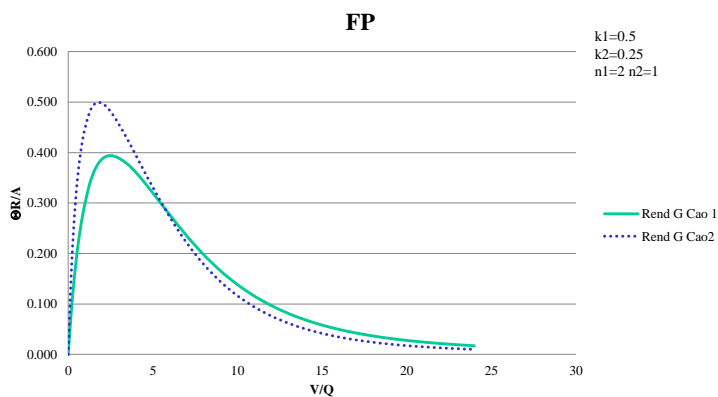
INGENIERIA DE LA REACCION QUIMICA

ARTURO ROMERO SALVADOR
AURORA SANTOS LOPEZ

Ejemplo

$$k_1=0.5$$

$$k_2=0.25$$



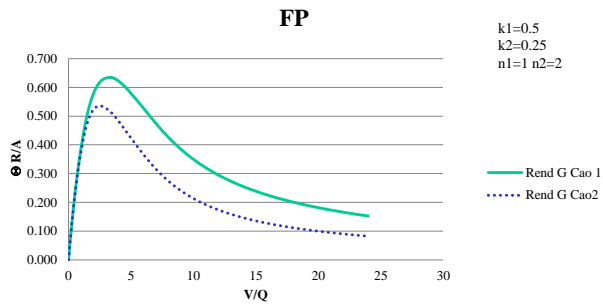
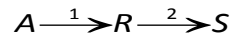
INGENIERIA DE LA REACCION QUIMICA

ARTURO ROMERO SALVADOR
AURORA SANTOS LOPEZ

Ejemplo

$$k_1=0.5$$

$$k_2=0.25$$



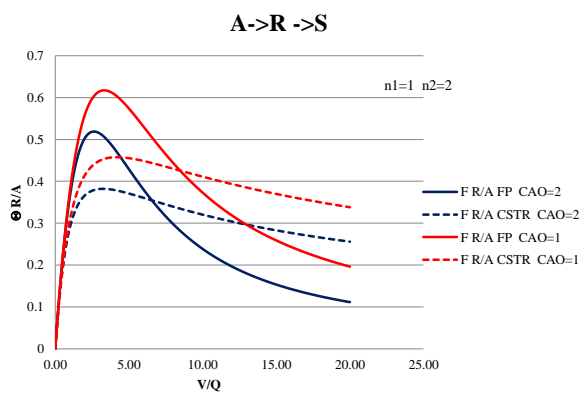
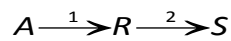
INGENIERIA DE LA REACCION QUIMICA

ARTURO ROMERO SALVADOR
AURORA SANTOS LOPEZ

Ejemplo

$$k_1=0.5$$

$$k_2=0.25$$



INGENIERIA DE LA REACCION QUIMICA

ARTURO ROMERO SALVADOR
AURORA SANTOS LOPEZ

Si se busca el máximo rendimiento relativo a R y la reacción es en paralelo (reactor isoterma)

Si $n_1=n_2$ ¿es mejor CSTR o FP?

Si $n_1>n_2$ ¿es mejor CSTR o FP?

Si $n_1<n_2$ es mejor CSTR o FP?

Si se elige CSTR, ¿Cuál es el inconveniente?

**Figuras 4.2 y 4.3
Metcalf**

Y si hay dos reactivos A y B?
(Levenspiel, Fogler)

INGENIERIA DE LA REACCION QUIMICA

ARTURO ROMERO SALVADOR
AURORA SANTOS LOPEZ

Y si hay dos reactivos A y B en reacciones en paralelo? (Levenspiel, Fogler)

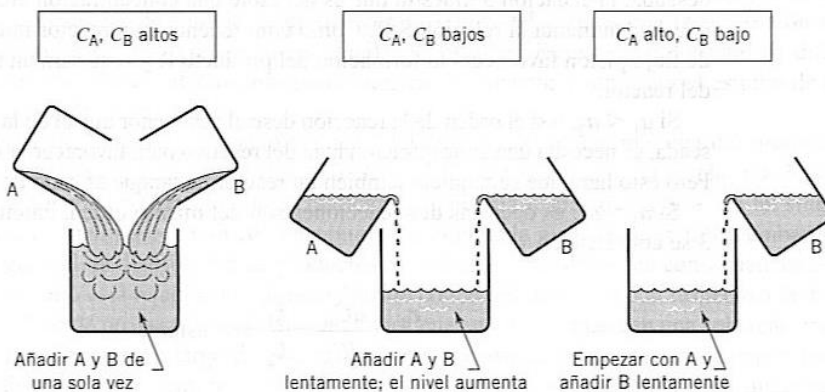


Figura 7.1. Modelos de contacto para varias combinaciones de concentraciones altas y bajas de reactivos en operaciones discontinuas

INGENIERIA DE LA REACCION QUIMICA

ARTURO ROMERO SALVADOR
AURORA SANTOS LOPEZ

Y si hay dos reactivos A y B en reacciones en paralelo? (Levenspiel, Fogler)

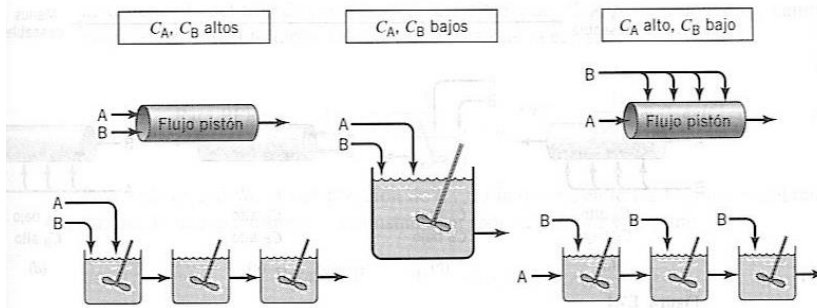
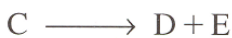


Figura 7.2. Modelos de contacto para varias combinaciones de concentraciones altas y bajas de reactivos en operaciones de flujo continuo

TEMA 6. Reacciones múltiples

Reacciones independientes



Reacciones serie/paralelo



TEMA 6. Reacciones múltiples

Formulación de esquemas a partir de las especies químicas

Si no se conoce el esquema de reacción.

Conocidas las especies químicas:

Etapas:

- 1- Determinar los componentes clave: matriz elementos-especies
- 2.- **Formulación del esquema de reacción:** Reacciones de filiación que se obtienen por consideraciones químicas y/o análisis bibliográfico, estudios complementarios...
- 3- Determinación de los parámetros cinéticos



TEMA 6. Reacciones múltiples

Formulación de esquemas a partir de las especies químicas

Si no se conoce el esquema de reacción.

Conocidas las especies químicas:

Ejemplo: En la gasificación de metano con vapor de agua aparecen las especies siguientes, con la que la matriz B es:

	CH_4	H_2O	H_2	CO	CO_2	C	C_2H_6
C	1	0	0	1	1	1	2
H	4	2	2	0	0	0	6
O	0	1	0	1	2	0	0



Formulación de esquemas a partir de las especies químicas Si no se conoce el esquema de reacción.

Etapa:1- Determinar los componentes clave: matriz elementos-especies (B)

Expresión de la matriz B en forma escalonada reducida

	NC			CC			
	CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂	C	C ₂ H ₆
C	1	0	0	1	1	1	2
H	0	1	0	1	2	0	0
O	0	0	1	-3	-4	-2	-1

Rango=3
C. Clave=7-3=4

$$\sum_{j=1}^S \beta_{kj} \Delta n_j = 0 \quad (k = \text{fila matriz } B) \quad \Delta n_j = n_{jt} - n_{jo}$$

Relación de los No clave con los Clave

$$\Delta n_{CH_4} = -\Delta n_{CO} - \Delta n_{CO_2} - \Delta n_C - 2\Delta n_{C_2H_6}$$

$$\Delta n_{H_2O} = -\Delta n_{CO} - 2\Delta n_{CO_2}$$

$$\Delta n_{H_2} = 3\Delta n_{CO} + 4\Delta n_{CO_2} + 2\Delta n_C + \Delta n_{C_2H_6}$$

En Reactores Continuos
 ΔF_j



TEMA 6. Reacciones múltiples

Si no se conoce el esquema de reacción.

FORMULACIÓN DEL ESQUEMA DE REACCIÓN

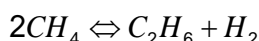
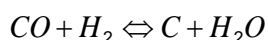
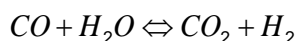
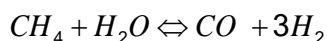
- A partir de las especies químicas que toman parte en la reacción escribir las reacciones de filiación:
 - Conocimientos de química
 - Construcción de matrices de coeficientes estequiométricos a partir de la matriz elementos/especies
- Estudio bibliográfico para eliminar las que no tienen lugar en las condiciones de operación.
- Realizar estudios experimentales complementarios
 - Método de aislamiento.
 - Análisis cualitativo del transcurso de reacción: máximos,



Formulación de esquemas a partir de las especies químicas

Si no se conoce el esquema de reacción.

Ejemplo: propuesta de reacciones independientes en la gasificación de metano



-Las reacciones deben ser independientes

Rango de la matriz reacciones-especies=Componentes Clave (CC)

-No todas las reacciones pueden tener importancia. Si algunas se producen a velocidad insignificante:

Disminuye el nº de reacciones y de CC a considerar.

-Si se conocen las reacciones que se producen a velocidad significativa:

CC a considerar=Reacciones independientes significativas



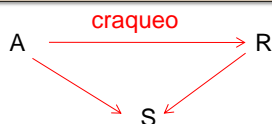
TEMA 6. Reacciones múltiples

Formulación de esquemas a partir de las especies químicas

Casos Complejos: No es posible determinar todas las especies.

TRATAMIENTOS SIMPLIFICADOS: Técnicas de Lumping o agrupamiento de especies.

Ejemplo: Craqueo de gasoil



A: Gasoil
R: Gasolina
S: Productos indeseables

Mejora: agrupar especies que se comporten de forma similar. A se divide en

AP: Parafinas

AA: Aromáticos

AN: Nafténicos

S se divide en

SP: Indeseados Pesados

SL: Indeseados Ligeros

Otros Ejemplos: Oxidación de hidrocarburos:

Productos lumping: Alcoholes, Peróxidos, Cetonas, ácidos



TEMA 6. Reacciones múltiples
Formulación de esquemas a partir de las especies químicas

Si se conoce el esquema de reacción.

MATRIZ

- v : REACCIONES (i)- ESPECIES (j)
- v^T : ESPECIES-REACCIONES; relación velocidades de producción de los no clave con los clave.

Numero de compuestos clave:

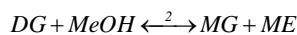
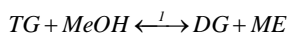
Rango v N° reacciones independientes



TEMA 6. Reacciones múltiples
Relación entre especies clave-no clave

Esquema de reacción conocido;
Ejemplo
Producción biodiesel por reacción de transesterificación de aceite vegetales

ESQUEMA DE REACCION



TG: Triglicéridos
 DG: Diglicéridos
 MG: Monoglicéridos
 ME: Metil ésteres
 G: Glicerol o glicerina
 MeOH: Metanol

$$R_j = \sum_{i=1} v_{ij} r_i$$

$$R_{TG} = -r_1 = -k_1[TG] \cdot [MeOH] + k_{-1}[DG] \cdot [ME]$$

$$R_{DG} = r_1 - r_2 = k_1[TG] \cdot [MeOH] - k_{-1}[DG] \cdot [ME] - k_2[DG] \cdot [MeOH] + k_{-2}[MG] \cdot [ME]$$

$$R_{MG} = r_2 - r_3 = k_2[DG] \cdot [MeOH] - k_{-2}[MG] \cdot [ME] - k_3[MG] \cdot [MeOH] + k_{-3}[G] \cdot [ME]$$

		1	2	3
Matriz v^T	TG	-1	0	0
	DG	1	-1	0
	MG	0	1	-1
	ME	1	1	1
	MeOH	-1	-1	-1
	G	0	0	1

Rango matriz $v=3 \Rightarrow$
 3 reacciones independientes, 3 CC
 Ejemplo: Compuestos clave
 TG, DG, MG



REACCIONES COMPLEJAS: COMPUESTOS CLAVE-NO CLAVE

Relación entre compuestos clave-no clave

De la Matriz v^T

$$\begin{aligned} R_{TG} &= R_{TG} = -r_1 \\ R_{DG} &= R_{DG} = r_1 - r_2 \\ R_{MG} &= R_{MG} = r_2 - r_3 \\ R_{ME} &= R_{ME} = r_1 + r_2 + r_3 \\ R_{MeOH} &= R_{MeOH} = -r_1 - r_2 - r_3 \\ R_G &= R_G = r_3 \end{aligned}$$

Compuestos clave
TG, DG, MG

$$\begin{aligned} r_1 &= -R_{TG} \\ r_2 &= r_1 - R_{DG} = -R_{TG} - R_{DG} \\ r_3 &= r_2 - R_{MG} = -R_{TG} - R_{DG} - R_{MG} \end{aligned}$$

RELACION CC NO CLAVE - CC CLAVE

$$R_{ME} = r_1 + r_2 + r_3 = -3R_{TG} - 2R_{DG} - R_{MG}$$

$$R_{MeOH} = -r_1 - r_2 - r_3 = 3R_{TG} + 2R_{DG} + R_{MG}$$

$$R_G = r_3 = -R_{TG} - R_{DG} - R_{MG}$$



REACCIONES COMPLEJAS: COMPUESTOS CLAVE-NO CLAVE

Relación R_j - C_j : Balance Materia j

Ej: reactor CSTR

$$F_j = R_j V \quad \mathbf{3 \text{ BM (C. CLAVE)}}$$

¿ En RD?
¿ En FP?

Relación del cambio de los no clave con los clave

$$\Delta F_{ME} = -3\Delta F_{TG} - 2\Delta F_{DG} - \Delta F_{MG}$$

$$\Delta F_{MeOH} = 3\Delta F_{TG} + 2\Delta F_{DG} + \Delta F_{MG}$$

$$\Delta F_G = -\Delta F_{TG} - \Delta F_{DG} - \Delta F_{MG}$$

$$F_T = \sum F_j \quad C_j = \frac{F_j}{Q} \quad Q = cte (FL) \quad Q = f(F_T) \text{ en } F_{gas}$$



TEMA 6. Reacciones múltiples

INTERPRETACIÓN DE DATOS

- **Matriz elementos-especies químicas:** determinar el número de componentes clave y establecer su relación con el resto de componentes.
- **Esquema de reacción:** establecer la relación entre velocidades de producción de los reactantes clave y las velocidades de reacción.
- **Velocidades de reacción:** proponer modelos cinéticos de cada una de las reacciones del esquema.
- **Datos experimentales:** identificar el modelo que mejor se ajusta
 - Seleccionar el modelo
 - Determinar los parámetros
 - Conocer su precisión



TEMA 6. Reacciones múltiples

SIMULACION DE REACTORES

- **Balances de materia de los componentes clave en el reactor**
- **Balance de Calor si no es isotermo**
- **Balance de cantidad de movimiento si P no es constante**
- **Resolución simultánea de los balances de materia, calor y c.d.m**

Trabajo voluntario: para un ejemplo de los siguientes (u otro propuesto por el alumno) plantear el modelo de simulación del reactor:

EJEMPLOS: DESHIDROGENACION Y DESHIDRATACION CICLOHEXANOL

Reaccion 1: endotérmica Reacción 2: endotérmica

EJEMPLOS: GASIFICACION DE METANO Y REACCION DE WATER SHIFT

Reaccion 1: endotérmica Reacción 2: exotérmica



**EJERCICIO: EJEMPLO CON CAMBIO DE VOLUMEN (FASE GAS)
DESHIDROGENACION Y DESHIDRATACION CICLOHEXANOL**



ESQUEMA DE REACCION	CHL Ciclohexanol
$C_6H_{12}O \xrightleftharpoons{1} C_6H_{10}O + H_2$	CHN Ciclohexanona
$C_6H_{12}O \xrightleftharpoons{2} C_6H_{10} + H_2O$	CHE Ciclohexeno
	H Hidrógeno
	W Agua
Ambas reacciones endotérmicas	N: N2 inerte

Ejemplo considerar cinéticas de reacciones elementales (emplear presiones parciales)

Plantear la Simulación de la evolución de las especies y la T en REACTOR CONTINUO (FP)

**ENTRADA CHL (90%)+inerte N2 (10%). Considerar Po cte
CALCULAR LOS FLUJOS y PRESIONES PARCIALES DE TODAS LAS ESPECIES EN FUNCION DE LOS CLAVE (CHL, CHN):**

Si operase adiabáticamente ¿Cómo plantear el balance de calor?

¿es conveniente la operación adiabática?

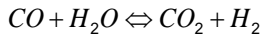
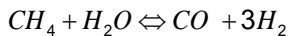
¿Cómo podríamos modificar la selectividad a ciclohexanona?



**EJERCICIO: EJEMPLO CON CAMBIO DE VOLUMEN (FASE GAS)
Gasificación de Metano a gas de síntesis**



ESQUEMA DE REACCION



Reacción 1 endotérmica

Reacción 2 Exotérmica

Ejemplo considerar cinéticas de reacciones elementales (emplear presiones parciales)

Plantear la Simulación de la evolución de las especies y la T en REACTOR CONTINUO (FP)

**ENTRADA $y_{CH_4o} + y_{H_2Oo} = 1$ (no inertes) Considerar P cte
CALCULAR LOS FLUJOS y PRESIONES PARCIALES DE TODAS LAS ESPECIES EN FUNCION DE LOS CLAVE (CH4, CO):**

Si operase adiabáticamente ¿Cómo plantear el balance de calor?

¿es conveniente la operación adiabática?

¿Cómo podríamos modificar la selectividad a CO?

