

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN



Informe Final de Investigación

**“MODELAMIENTO CINETICO DE REACCIONES
MÚLTIPLES EN REACTORES HOMOGÉNEOS
DISCONTINUOS Y CONTINUOS”**

PABLO BELIZARIO DIAZ BRAVO

Periodo de ejecución: Del 01 de abril del 2023 al 31 de marzo del 2024

Resolución de aprobación N° 251-2023-R

Callao, 2024

PERÚ

DEDICATORIA

Mi gratitud eterna a nuestro creador Dios por iluminar cada día mi camino y hacer de su voluntad mi destino. A mis padres por haberme dado la vida. A mi esposa Guadalupe por su amor, comprensión y apoyo a mis actividades, a mis hijos Eric, Marco y Pablo por ser motor y motivo en alcanzar mis objetivos. A mis alumnos del curso de Ingeniería de las reacciones químicas I que son mi constante inspiración y con quienes compartimos y analizamos temas interesantes sobre el diseño de reactores químicos homogéneos. Finalmente, mi agradecimiento al VRI de la UNAC por el financiamiento parcial de este trabajo.

Pablo Díaz Bravo



INDICE

	Página
TABLAS DE CONTENIDO	4
RESUMEN	6
ABSTRACT	7
INTRODUCCION	8
I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	10
1.1 Descripción de la realidad problemática	10
1.2 Formulación del problema	11
1.3 Objetivos	11
1.3.1 Objetivo general	11
1.3.2 Objetivos específicos	11
1.4 Limitantes de la investigación	12
1.4.1 Teórico	12
1.4.2 Temporal	12
1.4.3 Espacial	12
II. MARCO TEORICO	13
2.1 Antecedentes internacionales y nacionales	13
2.1.1 Antecedentes Internacionales	13
2.1.2 Antecedentes nacionales	14
2.2 Bases teóricas	15
2.2.1 Diferencia entre reacciones simples y múltiples	15
2.2.2 Clasificación de reacciones múltiples	16
2.2.3 Reacciones paralelas	17



2.2.4	Reacciones en serie	24
2.2.5	Reacciones en serie-paralelo	26
2.3	Conceptual	27
2.4	Definición de términos básicos	28
III.	HIPOTESIS Y VARIABLES	29
3.1	Hipótesis	29
3.1.1	Hipótesis general	29
3.1.2	Hipótesis específicas	29
3.2	Definición conceptual de las variables	29
3.2.1	Operacionalización de variables	30
IV.	DISEÑO METODOLOGICO	31
4.1	Tipo y Diseño de la Investigación	31
4.2	Método de investigación	31
4.3	Población y Muestra	31
4.4	Lugar de estudio	31
4.5	Técnicas e instrumentos de recolección de información	32
4.6	Análisis y procedimientos de datos	32
V.	RESULTADOS	33
5.1	Resultados descriptivos	33
5.1.1	Modelamiento cinético en reactores discontinuos	33
5.1.2	Modelamiento cinético en reactores continuos	48
5.2	Resultados inferenciales	53
VI.	DISCUSION DE RESULTADO	54
6.1	Contrastación y demostración de la hipótesis con los resultados	54
6.2	Contrastación de los resultados con otros estudios similares	55



6.3 Responsabilidad ética de acuerdo a los reglamentos vigentes	56
CONCLUSIONES	57
RECOMENDACIONES	58
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	59
ANEXOS	
Anexo 1: Matriz de consistencia	62



TABLAS DE CONTENIDO

Página

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de contacto para varias combinaciones de concentraciones altas y bajas de reactantes en operaciones optimas	21
Figura 2. Tipos de contacto para varias combinaciones de concentraciones altas y bajas de la sustancia en operaciones continuas	22
Figura 3. Concentración de los componentes cuando todo el contenido es irradiado de una sola vez	25
Figura 4. Concentración de los componentes cuando una pequeña corriente se retira continuamente del reactor, es irradiada y retorna al reactor	25
Figura 5. Representación gráfica de CB en función de la Cc	34
Figura 6. Concentraciones en función del tiempo para reacciones paralelas de 3 etapas	35
Figura 7. Concentración máxima de B y el tiempo en que esta se alcanza	43
Figura 8. Reactor continuo tubular	48
Figura 9. Balance de materia en un diferencial de volumen de reactor tubular	49



INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Operacionalización de variables

30



RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo el modelamiento cinético de las reacciones múltiples (paralelo, serie y serie-paralelo) tanto en reactores discontinuos como en los continuos. Para el efecto, se tomaron como base reacciones irreversibles de dos o más etapas en fase líquida. Se describieron las ecuaciones cinéticas para cada componente y se resolvieron matemáticamente encontrando soluciones analíticas para reacciones de primer orden. Las reacciones en serie de dos y más etapas en reactores discontinuos fueron resueltas usando la transformada de Laplace. Las reacciones serie-paralelo de dos etapas conducen a una cinética de segundo orden y el modelamiento presenta una ecuación diferencial ordinaria de primer orden. Los resultados en reacciones paralelas muestran que la concentración de los componentes varía exponencialmente en el tiempo, y en reacciones en serie la concentración del reactante disminuye exponencialmente, mientras que la del producto B crece inicialmente hasta un máximo y luego disminuye al formarse el producto C. Esta concentración máxima y el tiempo en que esta se alcanza es función únicamente de las constantes cinéticas k_1 y k_2 . En reactores continuos del tipo tubular las expresiones de la concentración de los componentes son similares al de los reactores discontinuos, pero usando el tiempo espacial en vez del tiempo de reacción. En cambio, en reactores continuos tipo tanque agitado las expresiones se obtienen aplicando los balances de materia. En conclusión, el modelamiento cinético de reacciones múltiples es resuelto analíticamente para cinéticas de primer orden tanto en reactores discontinuos como continuos.

Palabras claves: Modelamiento cinético, reacciones múltiples, reactores discontinuos y continuos.



ABSTRACT

The objective of this work was the kinetic modeling of multiple reactions (parallel, series and series-parallel) in both batch and continuous reactors. For this purpose, irreversible reactions of two or more stages in the liquid phase were taken as a basis. The kinetic equations for each component were described and solved mathematically by finding analytical solutions for first-order reactions. Series reactions of two and more stages in batch reactors were solved using the Laplace transform. The two-stage series-parallel reactions lead to second-order kinetics and the modeling presents a first-order ordinary differential equation. The results in parallel reactions show that the concentration of the components varies exponentially in time, and in series reactions the concentration of the reactant decreases exponentially, while that of product B initially grows to a maximum and then decreases when product C is formed. This maximum concentration and the time in which it is reached is a function only of the kinetic constants k_1 and k_2 . In continuous tubular reactors the expressions for the concentration of the components are similar to those in batch reactors, but using space time instead of reaction time. On the other hand, in continuous stirred tank type reactors the expressions are obtained by applying the material balances. In conclusion, the kinetic modeling of multiple reactions is solved analytically for first-order kinetics in both batch and continuous reactors.

Keywords: Kinetic modeling, multiple reactions, batch and continuous reactors.



INTRODUCCIÓN

En un reactor químico no siempre ocurre solo la reacción de interés, generalmente, suceden simultáneamente otras reacciones que dan lugar a productos de menor valor (subproductos) o sin interés (residuos). En estos casos se dice que tenemos una reacción múltiple. La diferencia que existe entre reacciones simples y las múltiples consiste en que en una reacción simple se requiere solamente una expresión cinética para definir su comportamiento, mientras que las reacciones múltiples necesitan más de una ecuación cinética. Las reacciones múltiples pueden ser de diversos tipos. Cuando a partir de un solo reactivo se originan directamente dos productos distintos, se denominan reacciones en paralelo. Cuando un producto se obtiene a partir de otro, que a su vez resulta de la reacción de la materia prima, se denominan reacciones en serie. Se pueden tener combinaciones de los dos tipos de reacciones múltiples anteriores, al cual se denominarán reacciones serie-paralelo. En realidad, los sistemas reales pueden llegar a ser muy complejos.

Por otra parte, en el diseño del reactor se desea minimizar los subproductos y residuos de modo tal que genere un ahorro de materia prima, por lo que debe ser siempre un aspecto a considerar cuando existan reacciones múltiples. De hecho, es a menudo tan interesante obtener una buena selectividad como optimizar el tamaño del reactor. De nada serviría un reactor pequeño y barato que transformara eficientemente la materia prima en un producto no deseado (Santamaria, 1999).

Además, si se considera el conjunto del proceso de producción, ha de conocerse la naturaleza de los subproductos obtenidos en el reactor, así correctamente la planta para la separación y purificación de los productos de reacción. La aparición de subproductos imprevistos durante el inicio operativo de una planta a escala comercial puede ser desastroso desde el punto de vista económico (Fogler, 2016). Aunque el reactor no constituya



la principal partida, el costo de los equipos de separación (columnas de destilación, absorción, etc.) dependerá de la composición de la corriente que sale del reactor. Si se tiene una reacción múltiple, el tipo de reactor elegido será un factor clave para optimizar la composición de los productos de salida y el éxito económico de la planta química.

En este trabajo, se busca realizar el modelamiento cinético de sistemas de reacciones múltiples en fase líquida y encontrar soluciones analíticas para las concentraciones del reactivo inicial, especies intermedias y producto final en sistemas de dos o más etapas de reacción. Por otra parte, también se modelará sistemas de reacciones múltiples serie-paralelo y buscará soluciones de la distribución de las concentraciones de los productos tanto en reactores discontinuos y continuos de modo tal que maximice el producto deseado y minimice el tamaño del reactor.



I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 Descripción de la realidad problemática

En un proceso químico de reacción simple el objetivo es obtener un producto determinado, por tanto, el diseño (tamaño) del reactor depende solo del tipo de flujo en el recipiente sean estos reactores discontinuos o los de flujo continuo. Sin embargo, durante el proceso existen simultáneamente otras reacciones que generan productos de menor valor (subproductos) o de poco interés (residuos). En estos casos tenemos una reacción múltiple. La diferencia entre reacciones simples y las múltiples radica en que en una reacción simple se requiere solamente una expresión cinética para definir su comportamiento, mientras que en las reacciones múltiples se necesitan más de una ecuación cinética. Los esquemas de reacciones múltiples pueden considerarse como una combinación de dos tipos fundamentales de reacciones: Reacciones en paralelo y reacciones en serie. La combinación de estas reacciones se denominan reacciones serie-paralelo.

En el diseño de reactores con reacciones múltiples tanto el tamaño del reactor como la distribución de los productos de reacción están afectados por el tipo de flujo dentro del recipiente. Las dos condiciones para el buen diseño de un reactor con un sistema de reacciones múltiples son tener un tamaño de reactor pequeño y una cantidad máxima de producto deseado. Aunque estas dos condiciones pueden estar en contraposición por lo tanto un análisis económico determinará una solución de compromiso. En general se da prioridad a la distribución de producto, buscando la máxima selectividad, frente al tamaño del reactor.

La mayoría de información de la literatura afín no proporciona detalladamente la distribución de las concentraciones de los productos en reacciones múltiples en más de dos etapas. En este trabajo, se quiere dar una mayor explicación sobre el tratamiento cualitativo y cuantitativo de la distribución del producto mediante el modelamiento



cinético y solución analítica de reacciones múltiples con más de dos etapas, fase líquida en reactores homogéneos discontinuos y continuos.

1.2 Formulación del problema

1.2.1. Problema general

¿Cuál es el modelo cinético que describe el comportamiento de los componentes en reacciones múltiples con más de dos etapas de reacción, tanto en reactores discontinuos y continuos?

1.2.2. Problemas específicos:

- ¿Cuál será es el modelo cinético que describe el comportamiento de los componentes en reacciones paralelas y en serie con más de dos etapas de reacción, tanto en reactores discontinuos y continuos?
- ¿Cuál será es el modelo cinético que describe el comportamiento de los componentes de reacción en sistemas serie-paralelo, tanto en reactores discontinuos y continuos?

1.3 Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Determinar el modelo cinético que describe el comportamiento de los componentes en reacciones múltiples con más de dos etapas de reacción, tanto en reactores discontinuos y continuos.

1.3.2. Objetivos específicos:

- Determinar el modelo cinético que describe el comportamiento de los productos en reacciones paralelas y en serie con más de dos etapas de reacción, tanto en reactores discontinuos y continuos.
- Determinar el modelo cinético que describe el comportamiento de



los productos de reacción en sistemas serie-paralelo, tanto en reactores discontinuos y continuos.

1.4 Limitantes de la investigación

El trabajo de Investigación, es viable porque se cuenta con amplia información sobre el tema a tratar, aunque esta información es resumida y generalmente se presenta solo para dos etapas de reacción, en este trabajo se generaliza para varias etapas.

1.4.1. Teórica: Durante el desarrollo de la investigación se utilizaron los enfoques de reacciones múltiples descritas en publicaciones de artículos científicos, revistas especializadas y textos que ayudaron a explicar las teorías.

1.4.2. Temporal: El presente trabajo de investigación se realizó en un periodo de 12 meses.

1.4.3. Espacial: La unidad de análisis corresponde a las reacciones múltiples tanto en reactores discontinuos y continuos.



II. MARCO TEORICO

2.1 Antecedentes

Los antecedentes para el presente trabajo de investigación son:

2.1.1 Internacionales

Herrera et al. (2007) realizaron el trabajo, "Una generalización del modelo de reacciones en serie y paralelo serie para reactores de mezcla completa". Los autores generalizaron el modelo de reacciones de primer orden consecutivas en serie en un reactor de mezcla completa en fase líquida y obtuvieron soluciones algebraicas para las concentraciones normalizadas del reactivo madre, especies intermedias y producto final para un esquema de "p" pasos y "p+1) especies. También demostraron que solamente existen soluciones algebraicas para la concentración máxima de la especie A_2 y el tiempo de retención en que dicha concentración es alcanzada $t_{A \text{ max}}$. Asimismo, desarrollaron ecuaciones generalizadas para las concentraciones normalizadas de reactivo, compuestos intermedios y producto final del modelo paralelo-serie generalizado de reacciones de primer orden de dos ramas y "p" pasos para un reactor de mezcla completa.

Cunill et al. (2013) en el capítulo 4 de su texto: Selección del tipo de reactor ideal para reacciones múltiples simultaneas, describen las ecuaciones cinéticas para reacciones en serie de primer orden de dos etapas, así como para reacciones paralelas y reacciones de segundo orden. Asimismo, presenta las soluciones respectivas para estos sistemas, pero no describe para sistemas de más de dos etapas. Sin embargo, señalan que para el mejor diseño de un reactor donde ocurren sistemas de reacciones múltiples, el tamaño del reactor debe ser pequeño con una cantidad máxima de producto deseado.

Minor (1988) desarrollo las ecuaciones de diseño de algunos de los casos



más simples y se destacan sus características particulares, como el punto en que se produce el máximo de los productos intermedios para reactores discontinuos. Se analizó reacciones en serie de dos etapas y se obtuvo los perfiles de concentración usando la transformada de Laplace.

Levenspiel (2013) en su texto: Ingeniería de las Reacciones Químicas, trata el diseño de reactores para reacciones múltiples mediante un tratamiento cualitativo y cuantitativo tanto para reacciones paralelas, en serie y reacciones serie-paralelo, así como para reactores discontinuos y continuos. Plantea ecuaciones para cada una de ellas y resuelve para reacciones de dos etapas, pero no generaliza para sistemas con más de dos etapas.

Jarabo y Marrera (2001) en su texto: Conceptos básicos de cinética química aplicada, capítulo 4, analizaron también sistemas de reacciones múltiples donde presentan el modelamiento cinético y solución analítica para reacciones múltiples de dos etapas.

Romero y Santos (1014) en su texto: Ingeniería de las Reacciones Químicas, tema 4, trata las reacciones múltiples de dos etapas. Describen parcialmente la solución de distribución de la concentración de los componentes en reacciones paralelas, y en serie, para reactores discontinuos y continuos.

2.1.2 Nacionales

Díaz (2018) en su trabajo: Introducción al diseño de reactores químicos homogéneos, describe sistemas de reacciones complejas en serie y paralelas de dos etapas, presenta soluciones y algunos ejemplos de cálculo de la concentración máxima del producto B y el tiempo en que esta se alcanza. Asimismo, analiza el concepto de selectividad en reacciones paralelas a fin de maximizar la concentración del producto deseado y la minimización de los no deseados.



2.2 Bases teóricas:

2.2.1 Diferencia entre reacciones simples y múltiples

Reacción simple

Una sola ecuación estequiometrica: $aA + bB \rightleftharpoons rR + sS$

La velocidad de los componentes se relaciona con la velocidad de reacción mediante el coeficiente estequiometrico v_j :

$$r_j = v_j r \quad (1)$$

Análisis: sólo hay un componente clave, $r_j = \frac{v_j}{v_A} r_A$

Simulación reactor: sólo un balance de materia:

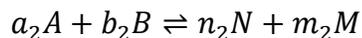
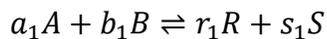
$$F_{j0} + \int r_j \partial V - F_j = \frac{\partial n_j}{\partial t} \quad (2)$$

Objetivo: Minimizar el tamaño del reactor para conseguir un cambio de composición (seleccionar las variables: Temperatura T , reactor, Concentración inicial C_{j0})

Información necesaria para simular: Estequiometria, ecuación cinética, datos termodinámicos, características y parámetros del reactor (tamaño).

Reacciones múltiples

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



La velocidad de producción se relaciona con más de una reacción:

$$r_j = \sum_{i=1}^n v_{ji} r_i \quad (3)$$

Dónde: i = reacción, j = componente

Análisis: Relación de los no claves con los claves

Simulación reactor: Más de un balance de materia.

Objetivo: Minimizar el tamaño del reactor para conseguir un cambio de



composición (seleccionar las variables, T, reactor, Cjo).

Optimizar la distribución de productos: hacer máximo el rendimiento del producto buscado por consumo de reactivo.

Información necesaria para simular: Estequiometría, ecuaciones cinéticas, datos termodinámicos, características y parámetros del reactor, (tamaño y rendimiento).

Así para reacciones múltiples resultan dos tratamientos analíticos diferentes: uno para la determinación del tamaño del reactor y otro para la distribución producto. Las dos condiciones (tamaño mínimo del reactor y cantidad máxima de producto deseado) pueden estar en contraposición de modo tal que un diseño puede ser muy bueno respecto a una condición y malo respecto a la otra. En este caso un análisis económico conducirá a una solución de compromiso.

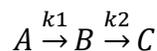
2.2.2 Clasificación de reacciones múltiples

Existen tres tipos básicos de reacciones múltiples

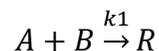
Reacciones en paralelo. Los reactivos generan varios productos en reacciones independientes



Reacciones en serie. El producto de un reactivo es reactivo de otros productos



Reacciones serie-paralelo



Dónde: A, B, C, R y S son componentes y k_1 , k_2 son constantes de velocidad



2.2.3 Reacciones paralelas

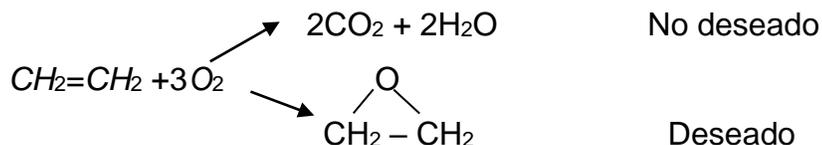
Pueden ser:

Gemelas, si tienen en común los mismos reactivos

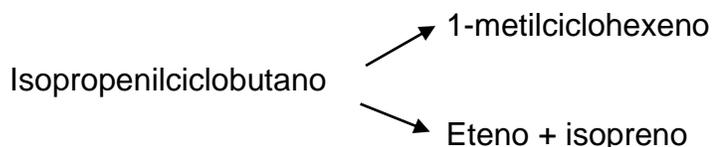


La reacción predominante se denomina principal y las otras secundarias.

Por ejemplo, una reacción de importancia industrial, es la oxidación de etileno en óxido de etileno (usada principalmente para fabricar glicol de etileno como anticongelante y poliéster. Una pequeña cantidad se usa para controlar insectos en ciertos productos agrícolas y también para las esterilizaciones de equipos y abastecimientos médicos).

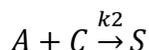
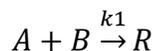


La descomposición del isopropenilciclobutano es otro ejemplo,



Concurrentes o competitivas

Cuando los reactivos no son todos comunes, estableciéndose, por tanto, una competencia entre los reactivos no comunes para la transformación de los reactivos comunes.



Tratamiento cualitativo sobre distribución del producto



Considerando la descomposición del reactivo A de dos etapas:



Con ecuaciones cinéticas:

$$r_B = \frac{\partial C_B}{\partial t} = k_1 C_A^{n_1} \quad (4)$$

$$r_C = \frac{\partial C_C}{\partial t} = k_2 C_A^{n_2} \quad (5)$$

Se define **selectividad instantánea de velocidad** (S_C) como a velocidad del producto deseado con respecto a lo que reacciona el reactivo A. así:

$$S_C = \frac{r_C/c}{r_A/a} \quad (6)$$

Selectividad global. Representa cuánto se produjo del producto deseado C con respecto a todo lo que reaccionó del reactivo A, para un reactor continuo, se define como,

$$S_C = \frac{(\dot{F}_C - F_C)/c}{(\dot{F}_A - F_A)/a} \quad (7)$$

Para un discontinuo,

$$S_C = \frac{(\dot{n}_C - n_C)/c}{(\dot{n}_A - n_A)/a} \quad (8)$$

Considerando que las reacciones son elementales, entonces:

$$S_C = \frac{ck_2 C_A}{a_1 k_1 C_A + ck_2 C_A} \quad (9)$$

Cuando la reacción al producto no deseado es nula (estamos ante un caso de reacción única) resulta que $k_1=0$, por lo tanto, la ecuación (9) se reduce:

$$S_C = 1 \quad (10)$$

El valor 1 indica que el proceso es totalmente selectivo hacia el producto deseado, por el contrario, si $k_2=0$, la selectividad instantánea sería 0, indicando que no se produce el producto deseado.

Relación de selectividades. Las velocidades de ambos productos pueden ser relacionadas por la variable denominada relación de



selectividades, que se define a continuación:

$$S_{C/B} = \frac{r_C/c}{r_B/b} \quad (11)$$

Si $c = b = 1$

$$S_{C/B} = \frac{r_C}{r_B} = \frac{k_2 C_A^{n_2}}{k_1 C_A^{n_1}} = \frac{k_2}{k_1} C_A^{n_2-n_1} = \frac{k_2}{k_1} C_A^m \quad (12)$$

CASO I. Cuando el orden del producto deseado es mayor que del no deseado ($n_2 > n_1$) entonces $n_2 - n_1 = m$ (positivo). Para que la selectividad sea alta, la concentración C_A debe ser la más alta posible (k_1, k_2, n_1, n_2 son constantes a una temperatura dada). Esto se consigue operando sin inertes en fase gaseosa o sin usar diluyente en fase líquida. En ambos casos es conveniente utilizar un reactor discontinuo o un reactor de flujo pistón, que favorecería la formación del producto C y requerirá un tamaño mínimo de reactor.

CASO II. Cuando el orden del producto deseado es menor que del no deseado ($n_2 < n_1$) entonces, la diferencia $n_2 - n_1 = -m$ (negativo),

$$S_{C/B} = \frac{r_C}{r_B} = \frac{k_2 C_A^{n_2}}{k_1 C_A^{n_1}} = \frac{k_2}{k_1 C_A^m} \quad (13)$$

Para que la selectividad instantánea sea alta, la concentración C_A debe ser la más baja posible. Esto se consigue operando con inertes en fase gaseosa o usando diluyente en fase líquida. En ambos casos se requiere un reactor de gran tamaño (CSTR o PFR con recirculación). La necesidad de obtener el producto deseado se opone al empleo de un reactor de tamaño pequeño. En este caso el diseño óptimo se obtiene del balance económico que dará una solución de compromiso.

CASO III. Si las dos reacciones son del mismo orden $n_1 = n_2$ entonces,

$$S_{C/B} = \frac{r_C}{r_B} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{k_{02}}{k_{01}} e^{\frac{-(E_2 - E_1)}{RT}} \quad (14)$$

En este caso, la distribución del producto no depende del tipo de



reactor empleado, sino de la relación k_2/k_1 . Si la energía de activación del producto deseado es mayor del no deseado ($E_2 > E_1$) para que el cociente sea alto se deberá operar a altas temperaturas. Otra alternativa es usar un catalizador selectivo es decir para reacciones específicas, que resulta mucho más efectiva para controlar la distribución del producto.

CASO IV. Si la energía de activación del producto deseado es menor que del no deseado ($E_2 < E_1$) para que el cociente sea alto se deberá operar a bajas temperaturas.

Rendimiento instantáneo. Se define como la fracción de A que desaparece transformándose en producto, para un reactor discontinuo,

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (15)$$

Para un reactor continuo,

$$X_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} \quad (16)$$

Rendimiento global. Son términos usados para describir en qué grado predomina la reacción deseada sobre las reacciones secundarias indeseables. Los valores altos de rendimiento y selectividad significan que se logró suprimir las reacciones secundarias indeseables en relación con la reacción deseada.

Para otras reacciones en paralelo el razonamiento es análogo; por ejemplo, sea:



Con cinéticas,

$$r_R = \frac{\partial C_R}{\partial t} = k_1 C_A^{a_1} C_B^{b_1} \quad (17)$$

$$r_S = \frac{\partial C_S}{\partial t} = k_2 C_A^{a_2} C_B^{b_2} \quad (18)$$



La selectividad instantánea del producto deseado será máxima cuando,

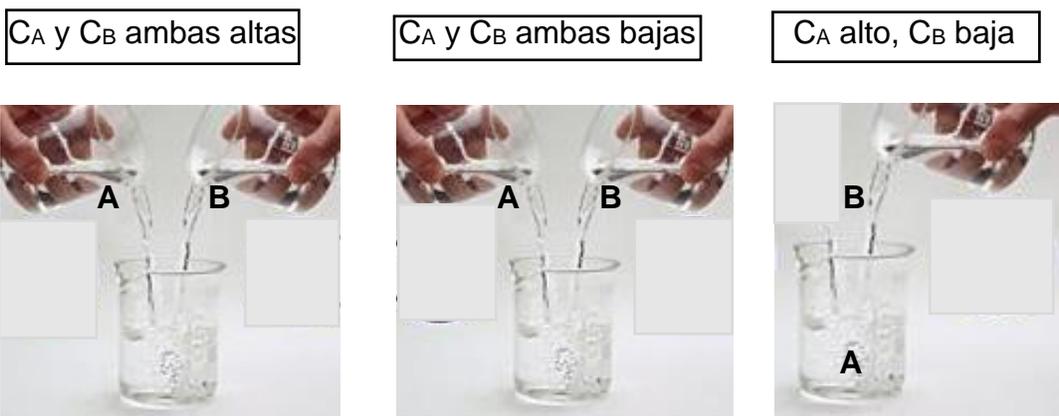
$$S_{S/R} = \frac{r_S}{r_R} = \frac{\partial C_S}{\partial C_R} = \frac{k_2 C_A^{a_2} C_B^{b_2}}{k_1 C_A^{a_1} C_B^{b_1}} = \frac{k_2}{k_1} C_A^{a_2-a_1} C_B^{b_2-b_1} \quad (19)$$

Por lo tanto, se requiere conocer separadamente si $a_2 - a_1$ y $b_1 - b_2$ son positivos o negativos. Esto permitirá determinar si A o B ha de mantenerse a concentraciones altas o bajas.

A partir de estas consideraciones se pueden obtener varias combinaciones de concentraciones altas y bajas de los reactantes, según la cinética de las reacciones en paralelo. Estas combinaciones se logran controlando la concentración de alimentación, poniendo algunos componentes en exceso, y empleando el tipo de contacto adecuado entre los fluidos reaccionantes. Las figuras 1 y 2 muestran los métodos para poner en contacto dos fluidos reactivos en operación continua y discontinua, mediante las cuales las concentraciones de estos dos fluidos se mantienen: Las dos altas, las dos bajas, una alta y otra baja.

Figura 1

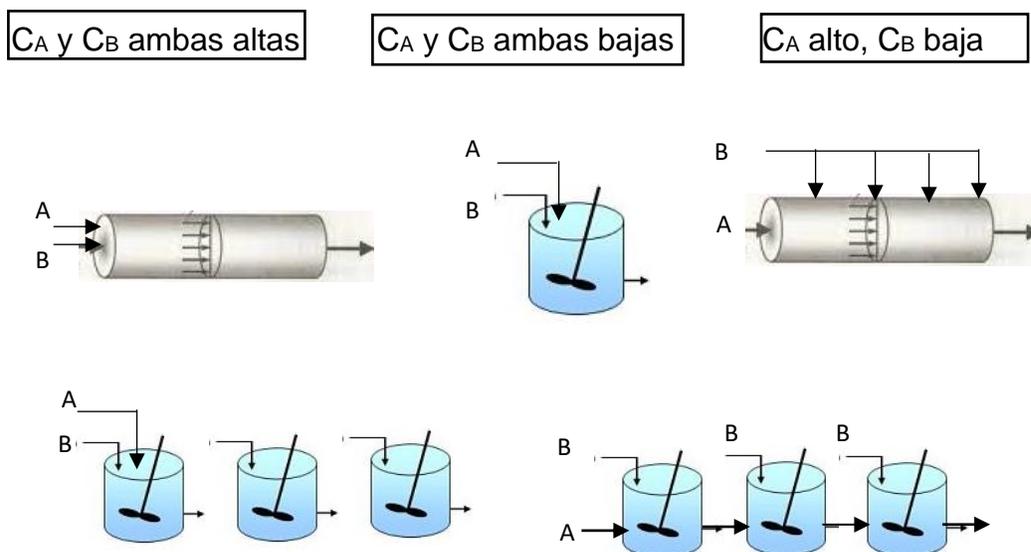
Tipos de contacto para varias combinaciones de concentraciones altas y bajas de los reactantes en operaciones discontinuas.



- (a) Añadiendo todo A y B al mismo tiempo
- (b) Añadiendo A y B lentamente, aumenta el nivel
- (c) Añadiendo B lentamente sobre A

Figura 2

Tipos de contacto para varias combinaciones de concentraciones altas y bajas de reactantes en operaciones de flujo continuo.

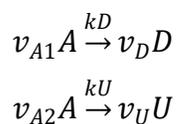


Fuente: Levenspiel (2014)

Definición de selectividad y rendimiento

En los textos se utilizan diferentes definiciones para estas dos nuevas variables. En este trabajo se utilizará la definición que corresponde a la presentada por Westerterp (1984).

Consideremos las siguientes reacciones genéricas:



Selectividad global: La selectividad global hacia el producto deseado D para un reactor continuo, se define como:

$$S_D = \frac{(F_D - F_{D0})/v_D}{(F_A - F_{A0})/v_{A1}} \quad (20)$$

Físicamente, la selectividad global representa cuánto se produjo del producto deseado D con respecto a todo lo que reaccionó del reactivo

A. Los coeficientes estequiométricos deben ser agregados a la definición para que la variable este acotada entre 0 y 1. Si el reactivo A participa de dos reacciones, como ocurre en el ejemplo, debe figurar el coeficiente estequiométrico de la reacción involucrada en la producción de D. La selectividad global para un reactor discontinuo es análoga a la ecuación (20), sólo que los flujos deben ser reemplazados por moles. Esta misma observación vale para las definiciones que siguen

Selectividad Instantánea: La selectividad instantánea hacia el producto deseado D, se define como sigue:

$$S_D = \frac{r_D/v_D}{r_A/v_{A1}} \quad (21)$$

Nuevamente, el denominador se divide por el coeficiente estequiométrico de la reacción involucrada en la producción de D. Consideremos que las reacciones paralelas son elementales, entonces,

$$r_1 = k_D C_A \quad (22)$$

$$r_2 = k_U C_A \quad (23)$$

Las expresiones (22) y (23) corresponden a las velocidades de reacción genéricas, por lo tanto, las velocidades de reacción por componente pueden ser expresadas como:

$$r_D = v_D k_D C_A \quad (24)$$

$$r_{A1} = v_{A1} k_D C_A \quad (25)$$

$$r_{A2} = v_{A2} k_U C_A \quad (26)$$

$$r_A = r_{A1} + r_{A2} \quad (27)$$

Reemplazando las expresiones (24) (25) (26) (27) en (21) resulta:

$$S_D = \frac{v_D k_D C_A / v_D}{(v_{A1} k_D C_A + v_{A2} k_U C_A) / v_{A1}} \quad (28)$$

Cuando la reacción al producto no deseado es nula (estamos ante un caso de reacción única) resulta que $k_U=0$, por lo tanto, la expresión (28) se reduce a:

$$S_D = 1 \quad (29)$$

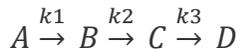
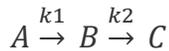


El valor 1 indica que el proceso es totalmente selectivo hacia el producto deseado, por el contrario, si $k_D = 0$, la selectividad instantánea sería 0, indicando que no se produce el producto deseado.

2.2.4 Reacciones en serie

Denominados también como reacciones consecutivas o secuenciales

Pueden ser de dos o más etapas, por ejemplo:



Ocurre únicamente en presencia de luz deteniéndose cuando este se apaga. Puede seguir dos caminos: Cuando todo el contenido se irradia de una sola vez, o cuando una pequeña corriente se retira continuamente del reactor, es irradiada y luego retorna al reactor, tal como se muestran en las figuras 3 y 4.

Cuando todo el contenido del reactor se está irradiando, el primer rayo de luz afectara solamente al componente A porque que inicialmente solo se tiene A. El rayo siguiente de luz afectará tanto al componente A como a B, no obstante, como A esta en exceso absorberá preferentemente la energía radiante para descomponerse y formar más B, por tanto, la concentración de B aumentará mientras que la de A disminuirá. Este comportamiento persistirá hasta que B alcance una concentración suficientemente alta de modo que pueda absorber tanta energía radiante como A, alcanzando en este momento la concentración máxima de B. Después la descomposición de B será más rápida y su concentración disminuirá dando origen a C.

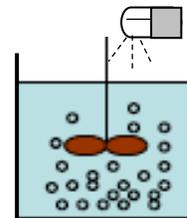
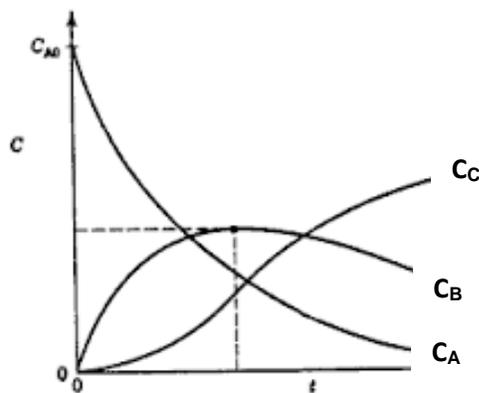
Por el otro camino de tratamiento de A, una pequeña fracción del contenido de reactor se retira continuamente, es irradiada y vuelve al reactor. Como la velocidad total de absorción es igual por ambos caminos, la intensidad de radiación recibida por el fluido separado es



mayor, y si el caudal no es demasiado alto, el fluido irradiado puede reaccionar hasta la conversión completa. En este caso saldría del reactor la corriente A y volvería la corriente C. A medida que transcurre el tiempo la concentración de A desciende lentamente en el reactor, la de C aumenta y la de B no existe.

Figura 3

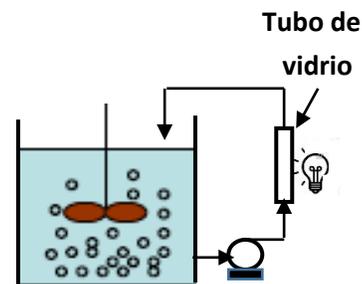
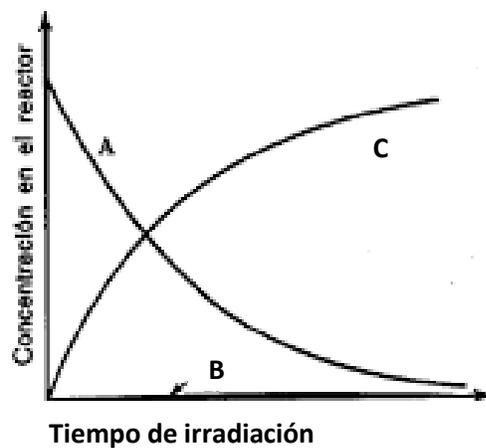
Concentración de los componentes cuando todo el contenido es irradiado de una sola vez



Fuente Levenspiel (2014)

Figura 4

Concentración de los componentes cuando una pequeña corriente se retira continuamente del reactor, es irradiada y retorna al reactor.

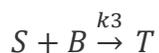
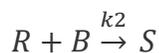
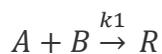


Fuente Levenspiel (2014)

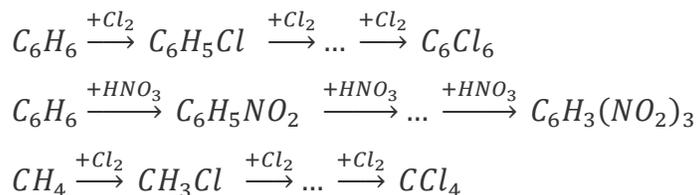
2.2.5 Reacciones en serie-paralelo

Se denominan reacciones en serie-paralelo a las reacciones múltiples que se verifican por etapas en serie y por etapas en paralelo.

Considerando el ataque sucesivo de un compuesto por un reactivo, la representación general de este tipo de reacción es:



Donde A es el compuesto a atacar, B es el reactivo añadido y R, S y T son los productos polisustituídos formados durante la reacción. Por ejemplo: la halogenación (o nitración) por sustituciones sucesivas en hidrocarburos, tales como benceno o metano para formar derivados monohalogenados, dihalogenados, trihalogenados, etc.



Otro ejemplo, importante es la adición de óxido de alqueno, tal como óxido de etileno, a compuestos dadores de protones, tales como aminas, alcoholes, agua e hidrazina, para formar derivados monoalcoxidos, dialcoxidos, trialcoxidos, etc.

Generalmente, estos procesos son bimoleculares irreversibles, por lo que les corresponde una ecuación cinética de segundo orden. Cuando ocurre en fase líquida son prácticamente reacciones que transcurren a densidad constante.

Aunque estas reacciones pueden transcurrir en dos o n etapas, sin embargo, se considera generalmente la de dos etapas, la tercera reacción y los siguientes no transcurren en extensión apreciable y se puede despreciar si la relación molar de A y B es elevada.



2.3 Conceptual

Las reacciones múltiples básicamente son las denominadas: reacciones paralelas, en serie y la combinación de las dos, serie-paralelo. A diferencia de las reacciones simples, en estos sistemas se requieren más de una ecuación cinética para definir su comportamiento de los productos. En realidad, los sistemas reales pueden llegar a ser muy complejos. En reacciones paralelas, se introduce el concepto de selectividad y rendimiento puesto que resulta interesante obtener una buena selectividad para obtener más la cantidad del producto deseado sobre el no deseado, así como optimizar el tipo y tamaño del reactor. En reacciones en serie, resulta interesante conocer la conversión máxima del primer producto y el tiempo en que esta se alcanza, en base a esto se determinan las concentraciones de los componentes tanto para reactores discontinuos como los continuos, así como también conocer la conversión alcanzada. Es de esperar entonces, en reacciones serie-paralelo las ecuaciones cinéticas son más complejas. Una alternativa, para determinar la distribución del producto es eliminar la variable tiempo, esto se consigue dividiendo una ecuación cinética por la otra, de este modo se deducen las ecuaciones que relacionan las velocidades de cambio de ciertos componentes del sistema con respecto a otros. En general, la distribución del producto es el factor controlante de la reacción. En este trabajo, se busca el modelamiento cinético de todos estos sistemas y encontrar la solución analítica al modelo de modo tal, que permita dar una mayor explicación al comportamiento de los productos y sirva de herramienta de interés al diseño de los reactores discontinuos como los continuos. En todo momento, se considerará sistemas sin expansión de modo tal que se usará indistintamente el tiempo medio de residencia, o permanencia y el tiempo espacial.



2.4. Definición de términos básicos

- **Modelamiento cinético:** expresión matemática que describe el comportamiento de la concentración de los reactivos y productos de una o más reacciones químicas según la cinética química.
- **Reacción química:** Es todo proceso en el cual dos o más especies químicas denominadas reactivos se transforman cambiando su estructura molecular en otras sustancias llamados productos.
- **Reacción simple:** Cuando existe una ecuación estequiométrica y una ecuación cinética.
- **Reacciones múltiples:** Existen varias ecuaciones estequiométricas y la velocidad de producción se relaciona con más de una reacción.
- **Reacciones paralelas:** Los reactivos generan varios productos en reacciones independientes.

- **Reacciones en serie:** El producto de un reactivo es reactivo de otros productos.
- **Reacciones serie-paralelo:** Es la combinación de reacciones en serie y en paralelo.
- **Selectividad instantánea de velocidad:** Es la relación de velocidad del producto deseado con respecto a lo que reacciona el reactivo A.
- **Relación de selectividades.** Es la relación de velocidad del producto deseado sobre el no deseado.
- **Rendimiento global.** Término utilizado para describir en qué grado predomina la reacción deseada sobre las reacciones secundarias indeseables.
- **Reactor discontinuo:** son aquellos que trabajan por lotes o cargas, se introduce una alimentación y se espera un tiempo dado determinado por la cinética de reacción tras el cual se saca el producto.
- **Reactor continuo:** Son aquellos que operan en forma continua y estacionaria, pueden ser del tipo tanque agitado o CSTR y los reactores tubulares o PFR.



III. HIPÓTESIS Y VARIABLES

3.1 Hipótesis

Hipótesis general

El modelo cinético que describe el comportamiento de los productos en reacciones múltiples con más de dos etapas de reacción, tanto en reactores discontinuos y continuos podrá ser resuelto analíticamente.

Hipótesis específicas:

- El modelo cinético que describe el comportamiento de los productos en reacciones paralelas y en serie con más de dos etapas de reacción, tanto en reactores discontinuos y continuos podrá ser resuelto analíticamente.
- El modelo cinético que describe el comportamiento de los productos de reacción en sistemas serie-paralelo, tanto en reactores discontinuos y continuos podrá ser resuelto analíticamente.

3.2 Definición conceptual de las variables:

Variables independientes:

X1: Reacciones paralelas

X2: Reacciones en serie

X3: Reacciones serie-paralelo

Variable dependiente: $Y =$ Modelamiento cinético de reacciones múltiples en reactores discontinuos y continuos.

El modelamiento cinético consiste en obtener una expresión matemática que relacione la concentración de los componentes con el tiempo en reactores discontinuos y con el tiempo espacial en reactores continuos.



3.2.1 Operacionalización de variables:

La operacionalización de variables se muestra en la tabla 1.

Tabla 1

Operacionalización de variables

VARIABLES	DIMENSIONES	INDICADORES	MÉTODOS
Variable dependiente			
Modelamiento cinético de reacciones múltiples en reactores discontinuos y continuos	<ul style="list-style-type: none"> • Reactores Discontinuos • Reactores continuos 	<ul style="list-style-type: none"> • Expresión matemática que relaciona concentraciones con tiempo. • Expresión matemática que relaciona concentraciones con tiempo espacial. 	Análisis matemático
Variables independientes			
<ul style="list-style-type: none"> • Reacciones paralelas • Reacciones en serie • Reacciones serie-paralela 	<ul style="list-style-type: none"> • De dos o más etapas 	<ul style="list-style-type: none"> • Distribución de la concentración del producto deseado • Concentración de los productos en función del tiempo y tiempo espacial. • Distribución de los productos 	Análisis matemático



IV. DISEÑO METODOLÓGICO

4.1 Tipo y diseño de la investigación

Tipo de Investigación: Exploratorio y explicativo

Diseño de la Investigación: El diseño de la presente investigación es cuantitativa no experimental.

4.2 Método de investigación

Unidad de análisis: reacciones múltiples

Las etapas a seguir para el desarrollo de la investigación se detallan a continuación:

- Modelamiento cinético de distribución de los productos y encontrar soluciones analíticas para reacciones paralelas de dos y más etapas, tanto para reactores discontinuos y continuos.
- Modelamiento cinético de distribución de los productos y encontrar soluciones analíticas para reacciones en serie de dos y más etapas, tanto para reactores discontinuos y continuos.
- Modelamiento cinético de distribución de los productos de reacción respecto a otros y encontrar soluciones analíticas para reacciones serie-paralelo en reacciones de dos y más etapas.

4.3 Población y muestra

Población: Reacciones múltiples.

Muestra: No amerita.

4.4 Lugar del estudio

Facultad de Ingeniería Química y el periodo para el desarrollo de la



investigación fue de 12 meses desde abril de 2023 a marzo del 2024.

4.5 Técnicas e instrumentos para la recolección de la información

Información de la literatura afín.

4.6 Análisis y procesamiento de datos

Se buscará soluciones matemáticas analíticas.



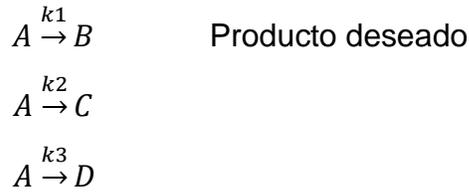
V. RESULTADOS

5.1 Resultados descriptivos

5.1.1 Modelamiento cinético de reacciones múltiples en reactores discontinuos

Cálculo de concentraciones en reacciones paralelas

Suponiendo la siguiente reacción paralela, donde B es el producto deseado:



Ecuación cinética:

$$-r_A = k_1 C_A^{n_1} + k_2 C_A^{n_2} + k_3 C_A^{n_3} \quad (30)$$

Para reacciones de primer orden se puede obtener soluciones analíticas. Considerando: $n_1 = n_2 = n_3 = 1$

$$-r_A = (k_1 + k_2 + k_3)C_A = kC_A \quad (31)$$

$$-\frac{\partial C_A}{C_A} = k \partial t$$

Integrando

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} -\frac{\partial C_A}{C_A} = \int_0^t k \partial t$$

$$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = kt \quad (32)$$

$$C_A = C_{A0} e^{-kt} \quad (33)$$

Para componente B

$$-r_A = r_B = \frac{\partial C_B}{\partial t} = k_1 C_A$$

Integrando

$$\int_{C_{B0}}^{C_B} \partial C_B = \int_0^t k_1 C_{A0} e^{-kt} \partial t$$

$$C_B - C_{B0} = \frac{-k_1 C_{A0} e^{-kt}}{k} + \frac{k_1 C_{A0}}{k}$$



$$C_B = C_{Bo} + \frac{k_1 C_{Ao}}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (34)$$

Similarmemente para componentes C y D

$$C_C = C_{Co} + \frac{k_2 C_{Ao}}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (35)$$

$$C_D = C_{Do} + \frac{k_3 C_{Ao}}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (36)$$

Casos particulares:

a) Si inicialmente solo existe el reactivo A

$$C_B = \frac{k_1 C_{Ao}}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (37)$$

$$C_C = \frac{k_2 C_{Ao}}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (38)$$

$$C_D = \frac{k_3 C_{Ao}}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (39)$$

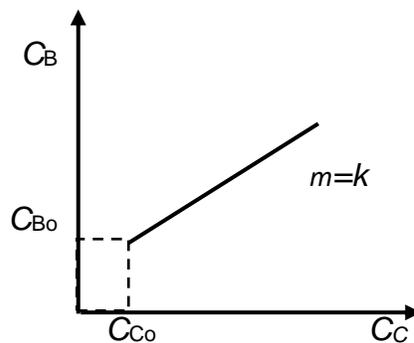
Se puede obtener la siguiente proporcionalidad,

$$C_B : C_C : C_D = k_1 : k_2 : k_3$$

b) Si inicialmente existen B y C entonces se puede representar mediante la figura 5.

Figura 5

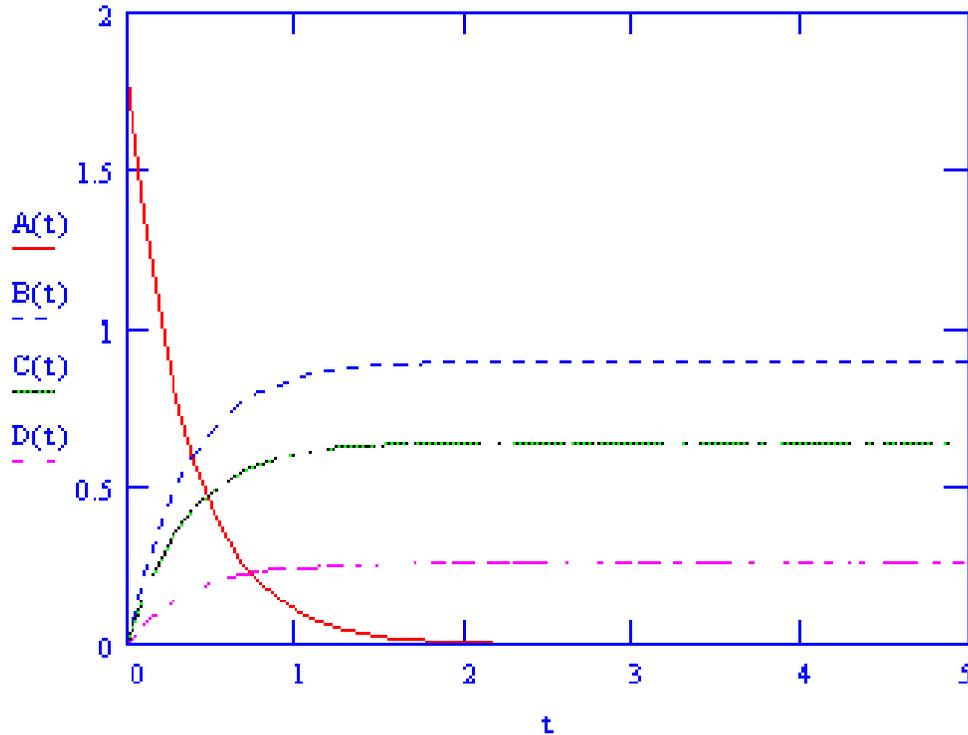
Representación grafica de CB en función de la Cc



Pero a cada instante las concentraciones de los productos están en una relación constante como se muestra en la figura 6.

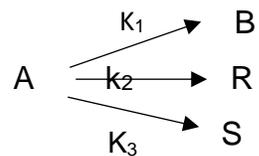
Figura 6

Concentraciones en función del tiempo para reacciones paralelas de 3 etapas

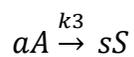
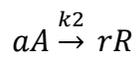
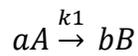


Rendimientos en reacciones paralelas de primer orden

Sea la reacción paralela,



Se puede descomponer como,



Los rendimientos de los productos se definen como sigue,



$$\eta_B = \frac{a}{b} \frac{C_B}{C_{A0}} 100 \quad (40)$$

$$\eta_R = \frac{a}{r} \frac{C_R}{C_{A0}} 100 \quad (41)$$

$$\eta_S = \frac{a}{s} \frac{C_S}{C_{A0}} 100 \quad (42)$$

Para reacciones de primer orden

$$-r_A = (k_1 + k_2 + k_3)C_A = kC_A \quad (43)$$

$$-r_{A1} = r_B = k_1 C_A \quad (44)$$

$$-r_{A2} = r_R = k_2 C_A \quad (45)$$

$$-r_{A3} = r_S = k_3 C_A \quad (46)$$

Relacionando (45) con (44)

$$\frac{r_R}{r_B} = \frac{\frac{\partial C_R}{\partial t}}{\frac{\partial C_B}{\partial t}} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{C_R - C_{R0}}{C_B - C_{B0}} \quad (47)$$

Si los productos no tienen concentraciones iniciales

$$\frac{r_R}{r_B} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{C_R}{C_B} \quad (48)$$

De (41) y (40)

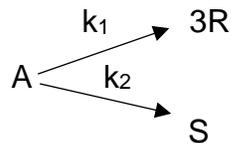
$$\frac{\eta_R}{\eta_B} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{C_R}{C_B} \quad (49)$$

Similarmente relacionando (42) y (40)

$$\frac{\eta_S}{\eta_B} = \frac{k_3}{k_1} = \frac{C_S}{C_B} \quad (50)$$

Para 3 reacciones hay 3 ecuaciones (33), (34) y (35) con 3 incógnitas.

Asimismo, para dos reacciones habrá 2 ecuaciones y 2 incógnitas. Por ejemplo, para la siguiente reacción de 2 etapas:



En un reactor batch a 100 °C, los rendimientos de R y S son de 50 y 20 % respectivamente al cabo de 15 minutos, partiendo de una concentración inicial de A de 0,15 mol/L. Se desea conocer:

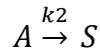
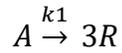
a) Las constante k_1 y k_2 para una cinética de primer orden



b) Los rendimientos de R y S a los 5 minutos de reacción para una concentración inicial de A igual a 0,20 mol/L.

Solución

La reacción paralela se puede expresar como,



Ecuación cinética:

$$-r_{A1} = 3k_1 C_A \quad (a)$$

$$-r_{A2} = r_S = k_2 C_A \quad (b)$$

$$-r_A = (3k_1 + k_2) C_A = k C_A \quad (c)$$

Resolviendo

$$-r_A = -\frac{\partial C_A}{\partial t} = k C_A \quad (d)$$

Como,

$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

$$\frac{\partial X}{1 - X} = k \partial t$$

Resolviendo

$$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = kt \quad (e)$$

a) En 15 minutos los rendimientos de R y S son 50 y 20 % respectivamente.

$$\eta_R = \frac{a C_R}{r C_{A0}} 100 = 50$$

$$\eta_S = \frac{a C_S}{s C_{A0}} 100 = 20$$

$$a = s = 1$$

$$r = 3$$

$$X = 0,5 + 0,2 = 0,7$$

$$C_R = 3(0.5)C_{A0} = 1,5C_{A0}$$

$$C_S = (0.2)C_{A0} = 0,2C_{A0}$$

De (e)



$$k = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = \frac{1}{15} \ln\left(\frac{1}{0,3}\right) = 0,0803 \text{ min}^{-1}$$

Relacionando (a) con (b)

$$\frac{-r_{A2}}{-r_{A1}} = \frac{r_S}{r_R} = \frac{k_2}{3k_1} = \frac{\frac{\partial C_S}{\partial t}}{\frac{\partial C_R}{\partial t}}$$

$$\frac{\partial C_S}{\partial C_R} = \frac{k_2}{3k_1}$$

Integrando

$$\frac{C_S}{C_R} = \frac{k_2}{3k_1} = \frac{0,2}{1,5} = 0,1333$$

$$k_2 = 0,4k_1$$

Luego,

$$3k_1 + 0,4k_1 = k = 0,0803$$

$$k_1 = 0,02301 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,00945 \text{ min}^{-1}$$

b) El rendimiento de R y S a los 5 minutos partiendo de una concentración inicial de A de 0,20 mol/L.

De (e)

$$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = 0,0803(5) = 0,4015$$

$$X = 0,330$$

$$X = \eta_R + \eta_S$$

$$X = \frac{a}{r} \frac{C_R}{C_{A0}} + \frac{a}{s} \frac{C_S}{C_{A0}} = \frac{1}{3} \frac{C_R}{C_{A0}} + \frac{C_S}{C_{A0}} = \frac{1/3C_R + C_S}{C_{A0}} = 0,330 \quad (f)$$

Pero,

$$C_S = 0,1333C_R$$

Reemplazando en (f) para $C_{A0} = 0,20 \text{ mol/L}$.

$$\frac{1/3C_R + C_S}{C_{A0}} = 0,330$$

$$C_R = 0,1414$$

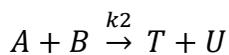
$$C_S = 0,01885$$



$$\eta_R = \frac{1(0,1414)}{3 \cdot 0,20} 100 = 23,57\%$$

$$\eta_S = \frac{(0,01885)}{0,20} 100 = 9,42\%$$

Otro ejemplo interesante de reacción paralela y en fase líquida ocurre cuando los productos deseables son R y S y los no deseables T y U con las siguientes leyes de velocidad:



$$r_R = k_1 C_A C_B^{0,4}$$

$$r_T = k_2 C_A^{0,6} C_B^{1,9}$$

¿Se desea conocer el esquema más adecuado de contacto entre los reactantes A y B que maximice la formación de los productos deseables?

Solución

Utilizando la relación de velocidades,

$$-r_A = -r_B = r_R = r_S$$

$$-r_A = -r_B = r_T = r_U$$

Utilizando el concepto de selectividad (ecuación 6)

$$S_{R/T} = \frac{r_R}{r_T} = \frac{k_1 C_A C_B^{0,4}}{k_2 C_A^{0,6} C_B^{1,9}} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{-0,2} C_B^{-1,5}$$

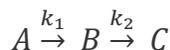
$$S_{R/T} = \frac{k_1 C_A^{0,4}}{k_2 C_B^{1,5}}$$

Es decir, para que los productos deseables se maximicen se debe mantener la concentración C_A alta y C_B baja. Los esquemas más apropiados en sistemas discontinuos y continuos serían: Añadiendo B lentamente sobre A



Modelamiento cinético de reacciones en serie

Considerando la reacción consecutiva de primer orden con dos etapas:



Las ecuaciones cinéticas para los componentes A, B y C resultan:

Componente A

$$-r_A = k_1 C_A \quad (51)$$

Componente B

$$r_B = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (52)$$

Componente C

$$r_C = k_2 C_B \quad (53)$$

Resolviendo la ecuación (1)

$$-r_A = -\frac{\partial C_A}{\partial t} = k_1 C_A \quad (54)$$

$$-\frac{\partial C_A}{C_A} = k_1 \partial t \quad (55)$$

Integrando,

$$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = k_1 t \quad (56)$$

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 t} \quad (57)$$

Resolviendo la ecuación (52)

$$r_B = \frac{\partial C_B}{\partial t} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (58)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} + k_2 C_B = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t} \quad (59)$$

Ecuación diferencial ordinaria de primer orden del tipo,

$$y' + P(x)y = Q(x) \quad (60)$$

Cuya solución analítica resulta,

$$y e^{\int P(x) \partial x} = \int Q(x) e^{\int P(x) \partial x} \partial x + C \quad (61)$$

Para nuestro caso,

$$P(x) = k_2 \quad (62)$$

$$Q(x) = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t}$$

Reemplazando en la ecuación (61)

$$C_B e^{\int k_2 \partial t} = \int k_1 C_{A0} e^{-k_1 t} e^{\int k_2 \partial t} \partial t + C \quad (63)$$



$$C_B e^{k_2 t} = \int k_1 C_{A0} e^{(k_2 - k_1)t} dt + C \quad (64)$$

Resolviendo la integración

$$C_B e^{k_2 t} = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + C \quad (65)$$

Luego,

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + C e^{-k_2 t} \quad (66)$$

Usando las condiciones de contorno:

$$t = 0, \quad C_B = 0$$

La constante C resulta,

$$C = -\frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} \quad (67)$$

Reemplazando en la ecuación (66) la CB resulta,

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \quad (68)$$

Para componente C.

Como no hay variación de moles en el sistema, entonces de la estequiometría de la reacción se obtiene,

$$C_{A0} = C_A + C_B + C_C \quad (69)$$

$$C_C = C_{A0} - C_A + C_B \quad (70)$$

Reemplazando las ecuaciones (67) y (68)

$$C_C = C_{A0} - C_{A0} e^{-k_1 t} - \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \quad (71)$$

Factorizando,

$$C_C = C_{A0} \left[1 - \frac{e^{-k_1 t} (k_2 - k_1) - k_1 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})}{k_2 - k_1} \right] \quad (72)$$

$$C_C = C_{A0} \left[1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right] \quad (73)$$

CASO I: si $k_2 \gg k_1$

$$C_C = C_{A0} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (74)$$

La ecuación está regida por la primera de las dos etapas de la reacción.



CASO II: si $k_1 \gg k_2$

$$C_C = C_{A0}(1 - e^{-k_2 t}) \quad (75)$$

La ecuación está regida por la segunda etapa de la reacción.

En conclusión, se puede afirmar que, en reacciones en serie, la etapa más lenta tiene mayor influencia sobre la velocidad global de la reacción. Asimismo, los valores de k_1 y k_2 regirán también el valor máximo del componente B y el momento en que este se alcanza. Este valor se determina cuando la pendiente de la curva de CB sea nula, es decir, haciendo que,

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = 0 \quad (76)$$

Entonces derivando la ecuación (68)

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} [-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}] = 0 \quad (77)$$

$$k_1 e^{-k_1 t} = k_2 e^{-k_2 t} \quad (78)$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{(k_2 - k_1)t} \quad (79)$$

Aplicando logaritmo,

$$t_{max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \quad (80)$$

La concentración máxima de B también puede ser obtenida a partir de las constantes cinéticas k_1 y k_2 .

Multiplicado la ecuación (68) por el termino exponencial,

$$C_B e^{k_2 t} = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} [e^{(k_2 - k_1)t} - 1] \quad (81)$$

Incorporando a ecuación (79)

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} \left[\frac{k_2 - k_1}{k_1} \right] e^{-k_2 t} \quad (82)$$

$$\frac{C_{B \max}}{C_{A0}} = e^{-k_2 t} \quad (83)$$

Aplicando logaritmo,

$$-k_2 t_{max} = \ln\left(\frac{C_{B \max}}{C_{A0}}\right) \quad (84)$$

Reemplazando la ecuación (80) y sacando el antilogaritmo,

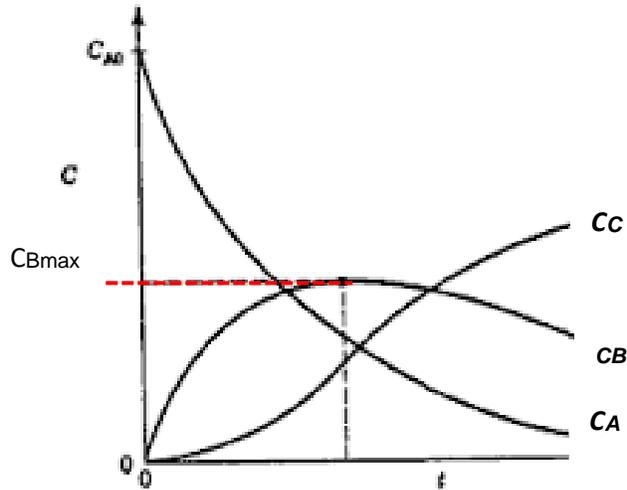


$$\frac{C_{B \max}}{C_{A0}} = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-k_2/(k_2-k_1)} \quad (85)$$

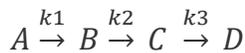
La figura 7 muestra la $C_{B \max}$ y el tiempo en que esta ocurre.

Figura 7

Concentración máxima de B y el tiempo en que esta se alcanza



Para reacciones de primer orden de tres etapas



Se puede resolver siguiendo el mismo procedimiento usado en la reacción de dos etapas. Sin embargo, otra alternativa es recurriendo a la transformada de Laplace.

Componente A:

$$-r_A = -\frac{\partial C_A}{\partial t} = k_1 C_A$$

$$C_A' + k_1 C_A = 0 \quad (86)$$

Aplicando la transformada de Laplace,

$$\mathcal{L}(C_A') + k_1 \mathcal{L}(C_A) = 0 \quad (87)$$

$$s \mathcal{L}(C_A) - C_{A0} + k_1 \mathcal{L}(C_A) = 0 \quad (88)$$

$$(s + k_1) \mathcal{L}(C_A) = C_{A0} \quad (89)$$

$$\mathcal{L}(C_A) = \frac{C_{A0}}{s + k_1} \quad (90)$$

Aplicando la inversa de la transformada,

$$\begin{aligned}\mathcal{L}^{-1}\mathcal{L}(C_A) &= C_{A0}e^{-k_1t} \\ C_A &= C_{A0}e^{-k_1t}\end{aligned}\quad (91)$$

Se arriba al mismo resultado de la ecuación (57)

Componente B

La cinética corresponde a la ecuación (2)

$$\begin{aligned}r_B &= k_1C_A - k_2C_B \\ C_B' + k_2C_B &= k_1C_A\end{aligned}\quad (92)$$

Aplicando la transformada de Laplace

$$\begin{aligned}\mathcal{L}(C_B') + k_2\mathcal{L}(C_B) &= k_1\mathcal{L}(C_A) \\ s\mathcal{L}(C_B) - C_{B0} + k_2\mathcal{L}(C_B) &= k_1\mathcal{L}(C_A)\end{aligned}\quad (93)$$

$$(s + k_2)\mathcal{L}(C_B) = \frac{k_1C_{A0}}{(s+k_1)}\quad (94)$$

$$\mathcal{L}(C_B) = \frac{k_1C_{A0}}{(s+k_1)(s+k_2)}\quad (95)$$

Pero,

$$\frac{1}{(s+k_1)}\frac{1}{(s+k_2)} = \frac{A}{(s+k_1)} + \frac{B}{(s+k_2)}\quad (96)$$

Resolviendo

$$(A + B)s + Ak_2 + Bk_1 = 1\quad (97)$$

$$A = -B$$

$$A(k_2 - k_1) = 1$$

Luego,

$$A = \frac{1}{(k_2 - k_1)} \quad B = -\frac{1}{(k_2 - k_1)}\quad (98)$$

Reemplazando en (95)

$$\mathcal{L}(C_B) = k_1C_{A0} \left(\frac{1}{(k_2 - k_1)(s+k_1)} - \frac{1}{(k_2 - k_1)(s+k_2)} \right)\quad (99)$$

Aplicando la transformada inversa,

$$\mathcal{L}^{-1}\mathcal{L}(C_B) = \frac{k_1C_{A0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t})\quad (100)$$

Se arriba a la misma ecuación (68)

$$C_B = \frac{k_1C_{A0}}{k_2 - k_1} [e^{-k_1t} - e^{-k_2t}]$$

Componente C:



La cinética es,

$$r_C = k_2 C_B - k_3 C_C \quad (101)$$

$$C_C' + k_3 C_C = k_2 C_B \quad (102)$$

Aplicando la transformada de Laplace

$$\mathcal{L}(C_C') + k_3 \mathcal{L}(C_C) = k_2 \mathcal{L}(C_B)$$

$$s\mathcal{L}(C_C) - C_{C0} + k_3 \mathcal{L}(C_C) = k_2 \mathcal{L}(C_B) \quad (103)$$

$$(s + k_3)\mathcal{L}(C_C) = k_2 \mathcal{L}(C_B) \quad (104)$$

Reemplazando (45)

$$\mathcal{L}(C_C) = \frac{k_1 k_2 C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \left(\frac{1}{(s+k_1)(s+k_3)} - \frac{1}{(s+k_2)(s+k_3)} \right) \quad (105)$$

Pero,

$$\frac{1}{(s+k_1)(s+k_3)} - \frac{1}{(s+k_2)(s+k_3)} \quad (106)$$

Resolviendo por separados

$$\frac{1}{(s+k_1)(s+k_3)} = \frac{A}{s+k_1} + \frac{B}{s+k_3} \quad (107)$$

$$(A + B)s + Ak_3 + Bk_1 = 1$$

$$A = -B$$

$$A(k_3 - k_1) = 1$$

Similarmente,

$$\frac{1}{(s+k_2)(s+k_3)} = \frac{F}{s+k_2} + \frac{G}{s+k_3} \quad (108)$$

$$F = -G$$

$$F(k_3 - k_2) = 1$$

Reemplazando A, B, F, G en (107) y (108)

$$\mathcal{L}(C_C) = \frac{k_1 k_2 C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \left[\frac{1}{(k_3 - k_1)(s+k_1)} - \frac{1}{(k_3 - k_1)(s+k_3)} - \frac{1}{(k_3 - k_2)(s+k_2)} + \frac{1}{(k_3 - k_2)(s+k_3)} \right]$$

Aplicando la transformada inversa,

$$\mathcal{L}^{-1}\mathcal{L}(C_C) = \frac{k_1 k_2 C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \left[\frac{1}{k_3 - k_1} \left(\frac{1}{s+k_1} - \frac{1}{s+k_3} \right) - \frac{1}{k_3 - k_2} \left(\frac{1}{s+k_2} - \frac{1}{s+k_3} \right) \right] \quad (109)$$

$$C_C = \frac{k_1 k_2 C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \left[\frac{1}{k_3 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_3 t}) - \frac{1}{k_3 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_3 t}) \right] \quad (110)$$

$$C_C = \frac{k_1 k_2 C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \left[\frac{(e^{-k_1 t} - e^{-k_3 t})}{k_3 - k_1} - \frac{(e^{-k_2 t} - e^{-k_3 t})}{k_3 - k_2} \right] \quad (111)$$



Componente D:

La cinética es,

$$r_D = k_3 C_C \quad (112)$$

$$C_D' = k_3 C_C \quad (113)$$

Aplicando la transformada de Laplace

$$\mathcal{L}(C_D') = k_3 \mathcal{L}(C_C)$$

$$s\mathcal{L}(C_D) - C_{D0} = k_3 \mathcal{L}(C_C)$$

$$s\mathcal{L}(C_D) = k_3 \mathcal{L}(C_C) \quad (114)$$

Reemplazando (59)

$$s\mathcal{L}(C_D) = \frac{k_1 k_2 k_3 C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \left[\frac{1}{(k_3 - k_1)(s + k_1)} - \frac{1}{(k_3 - k_1)(s + k_3)} - \frac{1}{(k_3 - k_2)(s + k_2)} + \frac{1}{(k_3 - k_2)(s + k_3)} \right]$$

Sea:

$$a = \frac{k_1 k_2 k_3 C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \quad (115)$$

$$\mathcal{L}(C_D) = a \left[\frac{1}{(k_3 - k_1)s(s + k_1)} - \frac{1}{(k_3 - k_1)s(s + k_3)} - \frac{1}{(k_3 - k_2)s(s + k_2)} + \frac{1}{(k_3 - k_2)s(s + k_3)} \right] \quad (116)$$

$$\mathcal{L}(C_D) = \frac{a}{(k_3 - k_1)} \left[\frac{1}{s(s + k_1)} - \frac{1}{s(s + k_3)} \right] - \frac{a}{(k_3 - k_2)} \left[\frac{1}{s(s + k_2)} - \frac{1}{s(s + k_3)} \right] \quad (117)$$

Haciendo,

$$\frac{1}{s(s + k_1)} = \frac{A}{s} + \frac{B}{(s + k_1)}$$

$$A(s + k_1) + Bs = 0$$

$$A = -B$$

$$A = \frac{1}{k_1}$$

Similarmente,

$$C = \frac{1}{k_3}, D = -\frac{1}{k_3}, E = \frac{1}{k_2}, F = -\frac{1}{k_2}, G = \frac{1}{k_3}, H = -\frac{1}{k_3}$$

Luego

$$\mathcal{L}(C_D) = \frac{a}{(k_3 - k_1)} \left[\frac{1}{k_1 s} - \frac{1}{k_1 (s + k_1)} - \frac{1}{k_3 s} + \frac{1}{k_3 (s + k_3)} \right] - \frac{a}{(k_3 - k_2)} \left[\frac{1}{k_2 s} - \frac{1}{k_2 (s + k_2)} - \frac{1}{k_3 s} + \frac{1}{k_3 (s + k_3)} \right]$$

Aplicando la inversa de la transformada,



$$\mathcal{L}^{-1}\mathcal{L}(C_D) = \frac{a}{(k_3 - k_1)} \left[\frac{1}{k_1} - \frac{e^{-k_1 t}}{k_1} - \frac{1}{k_3} + \frac{e^{-k_3 t}}{k_3} \right] -$$

$$\frac{a}{(k_3 - k_2)} \left[\frac{1}{k_2} - \frac{e^{-k_2 t}}{k_2} - \frac{1}{k_3} + \frac{e^{-k_3 t}}{k_3} \right]$$

$$\mathcal{L}^{-1}\mathcal{L}(C_D) = \frac{a}{(k_3 - k_1)} \left[\frac{(1 - e^{-k_1 t})}{k_1} - \frac{(1 - e^{-k_3 t})}{k_3} \right] -$$

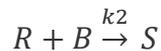
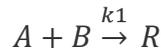
$$\frac{a}{(k_3 - k_2)} \left[\frac{(1 - e^{-k_2 t})}{k_2} - \frac{(1 - e^{-k_3 t})}{k_3} \right]$$

Reemplazando la ecuación (115) se obtiene la concentración de C,

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

Modelamiento cinético de reacciones en serie-paralelo

Considerando una reacción en dos etapas en las que interesa el primer producto de sustitución,



Suponiendo que la reacción es irreversible, bimolecular y que transcurre manteniendo constante la densidad. Las ecuaciones cinéticas de los componentes son:

$$-r_A = -\frac{\partial C_A}{\partial t} = k_1 C_A C_B \quad (118)$$

$$-r_B = -\frac{\partial C_B}{\partial t} = k_1 C_A C_B + k_2 C_R C_B \quad (119)$$

$$r_R = \frac{\partial C_R}{\partial t} = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B \quad (120)$$

$$r_S = \frac{\partial C_S}{\partial t} = k_2 C_R C_B \quad (121)$$

Dividiendo (120) entre (118)

$$\frac{\partial C_R}{\partial C_A} = -1 + \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A}$$

$$\frac{\partial C_R}{\partial C_A} - \frac{k_2}{k_1} C_R = -1 \quad (122)$$

Donde $k = \frac{k_2}{k_1}$



Resulta una ecuación diferencial de primer orden, donde:

$$P(x) = -\frac{k}{C_A} \quad \text{y} \quad Q(x) = -1$$

Luego,

$$\int P(x) \partial x = -k \frac{\partial C_A}{C_A} = -k \ln C_A = \ln(C_A)^{-k}$$

$$e^{-\int P(x) \partial x} = (C_A)^k$$

$$\int Q(x) e^{\int P(x) \partial x} \partial x = \int -C_A^{-k} \partial C_A = -\frac{C_A^{1-k}}{1-k}$$

La solución resulta,

$$C_R = C_A^k \left[-\frac{C_A^{1-k}}{1-k} + C \right] \quad (123)$$

Donde C es una constante de integración que será resuelto mediante la siguiente condición de contorno.

$$\text{En } t=0 \quad C_A = C_{Ao} \quad \text{y} \quad C_R = C_{Ro}$$

$$t=t \quad C_A = C_A \quad \text{y} \quad C_R = C_R$$

Luego,

$$C = \left(C_{Ro} + \frac{C_{Ao}}{(1-k)} \right) C_{Ao}^{-k}$$

Reemplazando en la ecuación (123) resulta,

$$C_R = C_A^k \left[-\frac{C_A^{1-k}}{1-k} + \left(C_{Ro} + \frac{C_{Ao}}{(1-k)} \right) C_{Ao}^{-k} \right]$$

Ordenando

$$C_R = \left[-\frac{C_A}{1-k} + C_A^k \left(C_{Ro} + \frac{C_{Ao}}{(1-k)} \right) C_{Ao}^{-k} \right] \quad (124)$$

$$\frac{C_R}{C_{Ao}} = \frac{1}{(1-k)} \left[\left(\frac{C_A}{C_{Ao}} \right)^k - \frac{C_A}{C_{Ao}} \right] + \frac{C_{Ro}}{C_{Ao}} \left(\frac{C_A}{C_{Ao}} \right)^k$$

Reemplazando el valor de k se obtiene,

$$\frac{C_R}{C_{Ao}} = \frac{1}{\left(1 - \frac{k_2}{k_1}\right)} \left[\left(\frac{C_A}{C_{Ao}} \right)^{\frac{k_2}{k_1}} - \frac{C_A}{C_{Ao}} \right] + \frac{C_{Ro}}{C_{Ao}} \left(\frac{C_A}{C_{Ao}} \right)^{\frac{k_2}{k_1}} \quad (125)$$



5.1.2 Modelamiento cinético en reactores continuos

Reactor tubular

En un reactor de flujo en pistón como el mostrado en la figura 8, las concentraciones C_A , C_B y C_C varían con el tiempo espacial, $\tau = V/v_o$. Sin embargo, el que interesa saber es cuándo tendremos la mejor selectividad respecto a B. Para poder responder es necesario plantear los balances de materia para A, B y C.

Figura 8

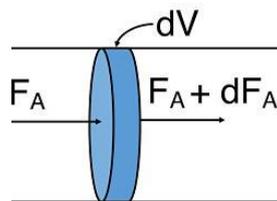
Reactor continuo tubular



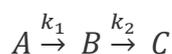
Así pues, para un diferencial de volumen de reactor dV (ver figura 9), se tiene:

Figura 9

Balance de materia en un diferencial de volumen de reactor tubular



Considerando la reacción consecutiva de primer orden de dos etapas:



Ecuaciones cinéticas para reacciones de primer orden están dadas por las ecuaciones (51), (52) y (53) de sistemas discontinuos.

Componente A: $-r_A = k_1 C_A$

Componente B: $r_B = k_1 C_A - k_2 C_B$

Componente C: $r_C = k_2 C_B$

Balance de materia en diferencial de volumen del reactor tubular:

Componente A

$$F_{A0} - (F_{A0} + \partial F_A) + r_A \partial V = 0 \quad (126)$$



$$C_{A0}v_o - v_o(C_{A0} + \partial C_A) + r_A \partial V = 0 \quad (127)$$

$$-v_o(\partial C_A) + r_A \partial V = 0 \quad (128)$$

$$\partial C_A = r_A \partial(V/v_o) \quad (129)$$

$$\partial C_A = -k_1 C_A \partial \tau \quad (130)$$

Integrando

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{\partial C_A}{C_A} = -k_1 \int_0^\tau \partial \tau \quad (131)$$

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = -k_1 \tau$$

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 \tau} \quad (132)$$

Donde F_{A0} es el flujo molar de componentes A que ingresan al diferencial de volumen, $F_A + dF_A$, es el flujo molar que sale de dV .

Componente B

$$-v_o(\partial F_B) + r_B \partial V = 0 \quad (133)$$

$$v_o(\partial C_B) = (k_1 C_A - k_2 C_B) \partial V \quad (134)$$

$$\partial C_B = (k_1 C_A - k_2 C_B) \partial(V/v_o) \quad (135)$$

Ordenando

$$\frac{\partial C_B}{\partial \tau} + k_2 C_B = k_1 C_A \quad (136)$$

Reemplazando la ecuación (132)

$$\frac{\partial C_B}{\partial \tau} + k_2 C_B = k_1 C_{A0} e^{-k_1 \tau} \quad (137)$$

Es una ecuación diferencial ordinaria de primer orden del tipo,

$$y' + P(x)y = Q(x)$$

Cuya solución es,

$$y e^{\int P(x) \partial x} = \int Q(x) e^{\int P(x) \partial x} \partial x + C \quad (138)$$

$$\text{Para } P(x) = k_2 \quad \text{y } Q(x) = k_1 C_{A0} e^{-k_1 \tau}$$

Se obtiene,

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} e^{-k_1 \tau} + C e^{-k_2 \tau} \quad (139)$$

Condiciones de contorno: $\tau = 0$, $C_B = 0$

$$C = -\frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1}$$

Reemplazando,

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}] \quad (140)$$

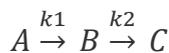
En conclusión, las ecuaciones (132) y (140) válidas para reactores 50



continuos tubulares son similares a las obtenidas en reactores discontinuos (91) y (68), por lo que se concluye que las soluciones de la concentración de los componentes que intervienen en una reacción en serie de primer orden de dos o tres etapas son idénticas, con la diferencia que en reactores continuos se utiliza el tiempo espacial τ en vez del tiempo de reacción de un sistema discontinuo.

Modelamiento cinético en reactor continuo tanque agitado

Se considerará el siguiente esquema de dos reacciones irreversibles de primer orden que ocurren en un reactor de mezcla completa CSTR:



Ecuaciones cinéticas:

$$\text{Componente A: } -r_A = k_1 C_A$$

$$\text{Componente B: } r_B = k_1 C_A - k_2 C_B$$

$$\text{Componente C: } r_C = k_2 C_B$$

El balance de materia resulta:

Componente A:

$$F_{A0} - F_A + r_A V = 0 \quad (141)$$

$$C_{A0} v_0 - C_A v_0 + r_A V = 0$$

$$C_{A0} - C_A = k_1 C_A \frac{V}{v_0} = k_1 C_A \tau \quad (142)$$

Factorizando se obtienen la concentración del componente A,

$$(1 + k_1 \tau) C_A = C_{A0} \quad (143)$$

$$C_A = \frac{C_{A0}}{(1 + k_1 \tau)} \quad (144)$$

Componente B:

$$F_{B0} - F_B + r_B V = 0 \quad (145)$$

$$-C_B v_0 + (k_1 C_A - k_2 C_B) V = 0 \quad (146)$$

$$-C_B + k_1 \tau C_A - k_2 \tau C_B = 0 \quad (147)$$

Factorizando la concentración del componente B,

$$(1 + k_2 \tau) C_B = k_1 \tau C_A$$

$$C_B = \frac{k_1 \tau C_A}{(1 + k_2 \tau)} \quad (148)$$

Reemplazando la ecuación (140) resulta,

$$C_B = \frac{k_1 \tau C_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \quad (149)$$



Componente C:

Del balance de materia se obtiene:

$$C_{A0} = C_A + C_B + C_C$$

$$C_C = C_{A0} - C_A + C_B$$

Reemplazando las ecuaciones (144) y (149)

$$C_C = C_{A0} - \frac{C_{A0}}{(1 + k_1\tau)} - \frac{k_1\tau C_{A0}}{(1 + k_1\tau)(1 + k_2\tau)} \quad (150)$$

Por otra parte, la concentración de B será máximo cuando se cumple que,

$$\frac{\partial C_B}{\partial \tau} = 0 \quad (151)$$

Derivando la ecuación (149)

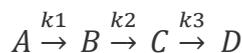
$$\frac{\partial C_B}{\partial \tau} = k_1 C_{A0} \left[\frac{1}{(1 + k_1\tau)(1 + k_2\tau)} - \frac{\tau(k_1(1 + k_2\tau) + k_2(1 + k_1\tau))}{(1 + k_1\tau)^2(1 + k_2\tau)^2} \right] = 0$$

Resolviendo,

$$(1 + k_1\tau)(1 + k_2\tau) - \tau(k_1(1 + k_2\tau) + k_2(1 + k_1\tau)) \\ (1 + k_1\tau + k_2\tau + k_1k_2\tau^2) - k_1\tau - k_1k_2\tau^2 - k_2\tau - k_1k_2\tau^2 = 0 \\ \tau_{max} = \sqrt{\frac{1}{k_1k_2}} \quad (152)$$

Donde τ_{max} es el tiempo cuando la concentración de B sea máxima.

Para una reacción de tres etapas del tipo:



Componente C

La cinética de reacción es,

$$r_C = k_2 C_B - k_3 C_C \quad (153)$$

El balance de materia,

$$\cancel{F_{Co}} - F_C + r_C V = 0 \quad (154)$$

$$-C_C v_o + (k_2 C_B - k_3 C_C) V = 0$$

$$k_2 C_B \tau = (1 + k_3 \tau) C_C$$

$$C_C = \frac{k_2 C_B \tau}{(1 + k_3 \tau)} \quad (155)$$

Incorporando la ecuación (149) resulta,



$$C_C = \frac{k_1 k_2 C_{A0} \tau^2}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)(1 + k_3 \tau)} \quad (156)$$

Componente D

Del balance de materia:

$$C_{A0} = C_A + C_B + C_C + C_D$$

$$C_D = C_{A0} - C_A + C_B - C_C$$

$$C_D = C_{A0} - \frac{C_{A0}}{(1 + k_1 \tau)} - \frac{k_1 \tau C_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} - \frac{k_1 k_2 C_{A0} \tau^2}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)(1 + k_3 \tau)}$$

Factorizando,

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

(157)

Las soluciones del sistema de reacciones en serie de tres etapas están dadas por las ecuaciones (144), (149), (156) y (157).

5.2 Resultados inferenciales

En el presente trabajo no corresponde



VI. DISCUSION DE RESULTADOS

6.1 Contrastación y demostración de la hipótesis con los resultados

Se ha desarrollado el modelamiento cinético de las reacciones paralelas y en serie, tanto para reactores discontinuos como continuos. Cuando la cinética de reacción es de primer orden se encontraron soluciones analíticas que describen las composiciones de los reactantes y productos. Para reactores discontinuos se plantean las ecuaciones cinéticas para cada componente y se resuelven analíticamente tanto para reacciones paralelas y en serie encontrando expresiones de la concentración de los componentes en función del tiempo. Asimismo, se estudiaron para reacciones múltiples serie-paralelo. Estos corresponden generalmente a una cinética de segundo orden y se arriba a una ecuación diferencial de primer cuya solución analítica es resuelta. Posteriormente, se desarrollaron el modelamiento de reacciones en serie en reactores continuos del tipo tubular y los de tanque con agitación. Se concluye, que las soluciones de reacciones en serie de dos o más etapas en reactores tubulares son similares a los de reactores discontinuos, pero tomando el tiempo espacial en vez del tiempo de reacción, mientras que, para sistemas continuos tanque agitado, se requiere el balance de materia y las soluciones de las concentraciones de los componentes son obtenidas analíticamente en función del tiempo espacial.

El modelamiento cinético de reacciones paralelas y en serie fueron resueltos analíticamente para reacciones de primer orden tanto en reactores discontinuos y continuos. En los primeros las expresiones de concentración de los reactantes y productos en función del tiempo fueron obtenidas usando la transformada de Laplace para reacciones en serie. Mientras que para reacciones paralelas se obtuvieron resolviendo las ecuaciones diferenciales, donde el factor las concentraciones varían exponencialmente con el tiempo.

El modelamiento cinético de reacciones múltiples serie-paralelo también fueron planteados para dos etapas, estas conllevan a una ecuación diferencial ordinaria de primer orden que es resuelta analíticamente encontrando soluciones de concentración de los componentes.

6.2 Contratación de resultados con otros estudios similares

Los resultados obtenidos son concordantes con las demostraciones de Levenspiel (2013) que indica que en reacciones paralelas la concentración de los reactantes constituye la clave para el control de la distribución del producto. Una concentración alta del reactante favorece la reacción de orden mayor, una concentración baja favorece la reacción de orden menor, y para reacciones del mismo orden la distribución del producto no depende de la concentración del reactante, pero sí de la energía de activación del producto deseado.

Por otra parte, en reacciones en serie, la mezcla de fluidos de composiciones diferentes es la clave para la formación del producto intermedio B. La máxima cantidad posible de cualquier producto intermedio se obtiene cuando no hay mezcla de fluidos de composiciones diferentes en distintas etapas de conversión. Generalmente, el producto intermedio B es el producto deseado, por lo que se puede evaluar su eficacia de diversos sistemas de reactores. Los reactores discontinuos y de flujo pistón darán el máximo rendimiento de B, porque en ambos sistemas no hay mezcla de corriente de fluidos de composiciones diferentes. Por el contrario, el reactor de mezcla completa no dará un rendimiento de B tan alto debido a que la corriente de A puro se está mezclando continuamente en el reactor con un fluido que ya ha reaccionado. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Herrera et al (2007) en sistemas de más de dos etapas y Minor (1988) donde destaca el punto en que se produce el máximo de los productos intermedios para una reacción de dos etapas.

En reacciones serie-paralelo de dos etapas, se elimina la variable tiempo, dividiendo una ecuación cinética del producto deseado sobre la ecuación cinética de uno de los reactantes. Los resultados analíticos obtenidos concuerdan con los de Levenspiel (2013) y de Jarabo y Marrera (2001).

6.3 Responsabilidad ética de acuerdo a los reglamentos vigentes.

El autor de la investigación se responsabiliza por la información emitida en el presente trabajo de investigación de acuerdo al Reglamento del Código de Ética de la Investigación de la Universidad Nacional del Callao, Resolución de Consejo Universitario N° 260-2019-CU.



CONCLUSIONES

Se ha desarrollado el modelamiento cinético de reacciones paralelas y en serie, así como las de serie-paralelo tanto en reactores discontinuos como en los continuos del tipo tubular y tanque agitado. Las ecuaciones cinéticas de primer orden conducen a ecuaciones diferenciales de primer orden que fueron resueltos analíticamente, encontrando expresiones de la concentración de los componentes en función del tiempo de reacción o del tiempo espacial.

En reactores discontinuos se plantearon ecuaciones cinéticas de dos o más etapas que fueron resueltas analíticamente, obteniendo la variación de las concentraciones del tipo exponencial en función del tiempo de reacción para reacciones paralelas. Para reacciones en serie estas fueron resueltas para dos y más etapas utilizando la transformada de Laplace. Los resultados muestran que la concentración del reactante A disminuye exponencialmente, mientras que la del componente B crece inicialmente hasta llegar a un máximo donde luego comienza a disminuir. La curva característica del componente B genera un máximo y el tiempo en que esta se alcanza son obtenidas en función de las constantes k_1 y k_2 . En reactores continuos del tipo tubular, las expresiones de la concentración de los componentes en reacciones en serie son similares a los discontinuos con la diferencia de emplear el tiempo espacial en lugar del tiempo de reacción. En cambio, para reactores continuos del tipo tanque agitado, las expresiones de concentración de los componentes fueron facilitadas usando el balance de materia obteniendo expresiones de la concentración en función del tiempo espacial.

En sistemas discontinuos se desarrolló el modelamiento de reacciones serie-paralelo para una reacción de dos etapas, estas conducen a una cinética de segundo orden. La distribución de producto se obtiene realizando el cociente entre dos ecuaciones cinéticas a fin de eliminar la variable tiempo. Posteriormente, se resuelve la ecuación diferencial, obteniendo una expresión que relaciona la concentración del producto y del reactivo.



RECOMENDACIONES

Realizar el modelamiento cinético de reacciones múltiples complejos serie-paralelo dependiendo del tipo de reactor que puede ser discontinuo o continuo PFR o del tipo tanque agitado, ya que suceden simultáneamente reacciones que dan lugar a productos de menor valor (subproductos) o sin interés (residuos) que es preciso minimizar estos subproductos y residuos de modo que genere un ahorro de materia prima.

Se sugiere desarrollar un procedimiento analítico para el modelamiento cinético de reacciones múltiples combinado serie-paralelo de más de dos etapas.

Desarrollar un procedimiento analítico para el modelamiento cinético de reacciones paralelas y en serie de segundo orden, tanto en reactores discontinuos como continuos.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Cunill, F., Iborra, M., Tejero, J. (2010). Reactores Químicos: Catálisis y Cinética A. Editorial ERQ, Cap. (4). Universitat de Barcelona. España.

Díaz Bravo P.B., (2018). Introducción al diseño de reactores químicos homogéneos. URI: <http://hdl.handle.net/20.500.12952/4034>.

Fogler Scott H. (2016). Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas. Tercera edición. Prentice Hall Inc., Nueva Jersey, EEUU, traducido en español en México.

Herrera López, D., Rinderknecht-Seijas, N., y Poggi-Varaldo, H. (2007). Una generalización del modelo de reacciones en serie y praleo para reactores de mezcla completa. Scielo. *Interciencia*. Version impresa ISSN 0378-1984, pp. 1-7.

Jarabo Friedrich F., y Marrero Hernández M., (2001). Texto: Conceptos básicos de cinética química aplicada. Primera edición, Universidad de la Laguna. Tenerife, España.

Levenspiel Octave (2013). Chemical Reaction Engineering. Third edición. Editorial Reverte S.A. España. ISBN: 8429173250.

Minor Pérez, E., (2008). Ingeniería de reactores. FEZ Zaragoza UNAM. Unidad 1. WordPress.com.

<https://reactorquimico.wordpress.com>

Romero Salvador A., y Santos López Aurora. (2014-2015). Ingeniería de las Reacciones Químicas. Tema 6. Reacciones múltiples. Cartagena.

Santamaría, J.M., Herguido, J., Menéndez, M.A. y Monzón, A. (1999). Ingeniería de reactores. Síntesis. Madrid España.

Westerterp K.R., Van Swaaij, W.P. and Beenackers A.A.C.M. (1984).



Chemical Reactor Design and Operation by KR Westerterp. Edit.
John Wiley & Sons Ltd. ASIN: BO1FKSXXO6.

Página Web

Reacciones múltiples-GECO USB

<https://www.gecousb.com.ve>guias>GECO>TF-3>



ANEXOS



MATRIZ DE CONSISTENCIA

“MODELAMIENTO CINETICO DE REACCIONES MULTIPLES EN REACTORES HOMOGENEOS DISCONTINUOS Y CONTINUOS”

	OBJETIVOS	HIPOTESIS	VARIABLES	INDICADORES	MÉTODO
<p>PROBLEMA GENERAL ¿Cuál es el modelo cinético que describe el comportamiento de los productos en reacciones múltiples con más de dos etapas de reacción, tanto en reactores discontinuos y continuos?</p> <p>PROBLEMAS ESPECÍFICOS:</p> <p>1.2.3. ¿Cuál será es el modelo cinético que describe el comportamiento de los productos en reacciones paralelas y en serie con más de dos etapas de reacción, tanto en reactores discontinuos y continuos?</p> <p>1.2.4. ¿Cuál será es el modelo cinético que describe el comportamiento de los productos en reacciones serie-paralelo con más de dos etapas de reacción, tanto en reactores discontinuos y continuos?</p>	<p>OBJETIVO GENERAL Determinar el modelo cinético que describe el comportamiento de los productos en reacciones múltiples con más de dos etapas de reacción, tanto en reactores discontinuos y continuos</p> <p>OBJETIVOS ESPECÍFICOS:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Determinar el modelo cinético que describe el comportamiento de los productos en reacciones paralelas y en serie con más de dos etapas de reacción, tanto en reactores discontinuos y continuos. • Determinar el modelo cinético que describe el comportamiento de los productos de reacción en sistemas serie-paralelo, tanto en reactores discontinuos y continuos. 	<p>HIPÓTESIS GENERAL El modelo cinético que describe el comportamiento de los productos en reacciones múltiples con más de dos etapas de reacción, tanto en reactores discontinuos y continuos podrá ser resuelto analíticamente.</p> <p>HIPÓTESIS ESPECÍFICOS:</p> <ul style="list-style-type: none"> • el modelo cinético que describe el comportamiento de los productos en reacciones paralelas y en serie con más de dos etapas de reacción, tanto en reactores discontinuos y continuos podrá ser resuelto analíticamente. • El modelo cinético que describe el comportamiento de los productos de reacción en sistemas serie-paralelo, tanto en reactores discontinuos y continuos podrá ser resuelto analíticamente. 	<p>Variable dependiente: Y = Modelamiento cinético de reacciones múltiples en reactores discontinuos y continuos.</p> <p>Variable independiente:</p> <p>X1: Reacciones paralelas</p> <p>X2: Reacciones en serie</p> <p>X3: Reacciones serie-paralelo</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Variación de la concentración de los componentes respecto al tiempo. $(\partial C_i)/\partial t$ • Concentración de producto deseado/ no deseados • Concentración de productos respecto al tiempo. • Distribución de concentración de productos sobre otras. 	<p>Analítico</p> <p>Analítico</p>