

TEMA 5: INTRODUCCIÓN A LOS REACTORES QUÍMICOS

OBJETIVOS

- Definir la etapa de reacción química como base del diseño de reactores, destacando la importancia de la cinética química, tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos, catalíticos o no.
- Formular la ecuación cinética en función de los factores que afectan a la velocidad de una reacción química: concentración, temperatura y medio.
- Desarrollar los principales parámetros para utilizar la ecuación cinética, que ha de basarse siempre en datos experimentales bajo condiciones controladas.
- Establecer los fundamentos del diseño de reactores, analizando la información que es necesario poseer para proceder al mismo.
- Definir los tres modelos básicos para el estudio de los reactores químicos, desarrollando en cada caso sus respectivas ecuaciones de diseño.
- Esquematisar los equipos utilizados para llevar a cabo las reacciones químicas, tanto homogéneas como heterogéneas.

5.1 La etapa de reacción en el proceso químico

Ingeniería de la Reacción Química: Disciplina que sintetiza la información, los conocimientos y la experiencia en una gran variedad de campos para diseñar el equipo necesario en el que se puedan desarrollar las reacciones químicas.

Reactor químico: Unidad de proceso diseñada para llevar a cabo una o varias reacciones químicas o procesos en los que unos “reactivos” se convierten en unos “productos”.

Cambios energéticos que se producen en las reacciones químicas (Termodinámica Química):

- Efecto térmico durante la reacción (calor de reacción).
- Grado de extensión de la reacción (equilibrio químico).

Reacción en un tiempo aceptable y con un rendimiento adecuado (Cinética Química):

- Velocidad de reacción.
- Variables que influyen sobre la velocidad de reacción.

Si interviene más de una fase (la velocidad global puede ser la velocidad de transporte):

- Etapas físicas de transporte en las fases.
- Etapas físicas de transporte entre las fases.

5.2 El medio de reacción

Según el número y tipos de fases implicadas, las reacciones se consideran como:

- **Reacciones homogéneas:** Transcurren solamente en una fase (normalmente entre gases o entre líquidos miscibles entre sí).
- **Reacciones heterogéneas:** Requieren, al menos, la presencia de más de una fase para transcurrir del modo en que lo hacen (normalmente, bifásicas, fluido-fluido o fluido-sólido).

En ambos tipos puede influir la presencia de **catalizadores**.

Catalizador: Sustancia que cambia la velocidad de reacción (acelerándola o retardándola) y que no es ni un reactivo ni un producto, ni necesita estar presente en grandes cantidades; generalmente no sufre variación.

5.3 La ecuación cinética

Ecuación cinética: Expresión de la velocidad de la reacción que contempla la influencia de los factores que influyen sobre ella.

Velocidad de reacción: Cantidad (moles) de reactivo o producto transformado por unidad de **volumen** y unidad de tiempo:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} \quad [5.1]$$

La velocidad de reacción depende (comprobado experimentalmente) de:

- Composición.
- Temperatura.
- Otros factores del medio (reacciones heterogéneas).

5.3.1 Influencia de la concentración

El modelo más sencillo y útil de expresar la dependencia de la velocidad con la concentración es:

$$r_i = k C_A^\alpha C_B^\beta \dots \quad [5.2]$$

- Exponentes: **Órdenes de reacción** (individuales o global).
- Parámetro: **Coeficiente cinético** o velocidad específica de reacción (incluye la dependencia con la temperatura).

5.3.2 Influencia de la temperatura

Se ha encontrado experimentalmente una dependencia del coeficiente cinético con la temperatura del tipo (Arrhenius, 1885):

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{R T}} \quad [5.3]$$

- k_0 : “Factor de frecuencia”.
- E : “Energía de activación”.

Los parámetros de esta ecuación se determinan a partir de datos experimentales a varias temperaturas.

5.3.3 Influencia del medio

En las reacciones **heterogéneas** se producen fenómenos de **transferencia de materia** y **transmisión de calor** simultáneos a la propia reacción y que pueden controlar la velocidad global.

Estos fenómenos siguen modelos diferentes a los de las reacciones y han de obtenerse específicamente para cada caso concreto:

- Reacciones fluido-fluido.
- Reacciones fluido-sólido no catalíticas.
- Reacciones fluido-sólido catalíticas.

5.3.4 Parámetros para la utilización de la ecuación cinética

Definiciones de uso generalizado en la Ingeniería de la Reacción Química:

- **Reactivo limitante:** Reactivo que se agota en primer lugar si la reacción es completa; normalmente es el reactivo que interviene en menor proporción con respecto al valor estequiométrico y es el que se utiliza generalmente para aplicar la ecuación cinética.
- **Conversión:** También llamada “conversión fraccional”, es la fracción de un reactivo (generalmente, el reactivo limitante) que se ha convertido en productos:

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} = 1 - \frac{N_A}{N_{A0}} \quad [5.4]$$

A volumen constante:

$$x_A = \frac{\frac{N_{A0}}{V} - \frac{N_A}{V}}{\frac{N_{A0}}{V}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \quad [5.5]$$

y la relación entre concentración y conversión será:

$$C_A = C_{A0} (1 - x_A) \quad [5.6]$$

5.4 Formulación de la ecuación cinética

La ecuación cinética expresa la velocidad en función de concentraciones de las sustancias o de factores relacionados con el transporte.

Objetivo del diseño: Determinar una ecuación cinética aplicable para diseñar el reactor.

Formulación de la ecuación cinética: Conocimiento de los valores numéricos de los parámetros (coeficiente cinético y órdenes de reacción) determinados **experimentalmente** por:

- Ajuste a ecuaciones cinéticas enunciadas empíricamente.
- Ajuste a ecuaciones cinéticas emanadas de modelos de reacción o de transporte-reacción.

5.5 Obtención experimental de la ecuación cinética

Ecuación cinética: Cálculo del **coeficiente cinético** y de los **órdenes de reacción**.

Obtención de datos experimentales en condiciones adecuadas:

- Sistema de laboratorio de operación sencilla y fácil control.
- Seguimiento del avance de la reacción mediante la concentración de alguna especie o propiedad proporcional a ella.

Ajuste de los datos experimentales a:

- Ecuaciones de velocidad basadas en mecanismos hipotéticos.
- Ecuaciones empíricas potenciales.

El análisis de los datos experimentales se hace mediante dos métodos (considerando sistemas isoterms y a volumen constante):

- **Método integral:** Proponer una ecuación cinética e integrarla para obtener una relación entre la concentración y el tiempo, que se compara con los valores experimentales correspondientes.

El método integral es fácil de aplicar y está recomendado cuando:

- Se ensayan ecuaciones cinéticas sencillas.
- Los datos son escasos o están dispersos.

- **Método diferencial:** Diferenciar directamente los datos experimentales de concentración frente al tiempo (obtención de la velocidad) y compararlos con la ecuación cinética propuesta.

El método diferencial es muy útil para el análisis de comportamientos complejos pero:

- Requiere mayor cantidad de datos.
- Los datos han de ser más exactos.

Integración de los modelos más sencillos de ecuaciones cinéticas

Reacción	Ecuación cinética	Forma Integrada $f(C_A)$	Forma Integrada $f(x_A)$
- Orden cero $A \rightarrow \text{Productos}$	$-\frac{dC_A}{dt} = k$	$C_{A0} - C_A = k t$	$C_{A0} x_A = k t$
- Primer orden $A \rightarrow \text{Productos}$	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A$	$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k t$	$\ln \frac{1}{1 - x_A} = k t$
- Segundo orden $2A \rightarrow \text{Productos}$	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k t$	$\frac{1}{C_{A0}} - \frac{x_A}{1 - x_A} = k t$
- Orden n $A \rightarrow \text{Productos}$	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n$	$\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} = (n-1) k t$	$\frac{1}{(1 - x_A)^{n-1}} - 1 = C_{A0}^{n-1} (n-1) k t$

5.6 Fundamentos del diseño de reactores

Diseño: Determinación del tamaño (volumen del reactor) para obtener una determinada cantidad de producto bajo unas condiciones establecidas.

La información necesaria sobre el sistema de reacción se muestra en la **Figura 5.1:**

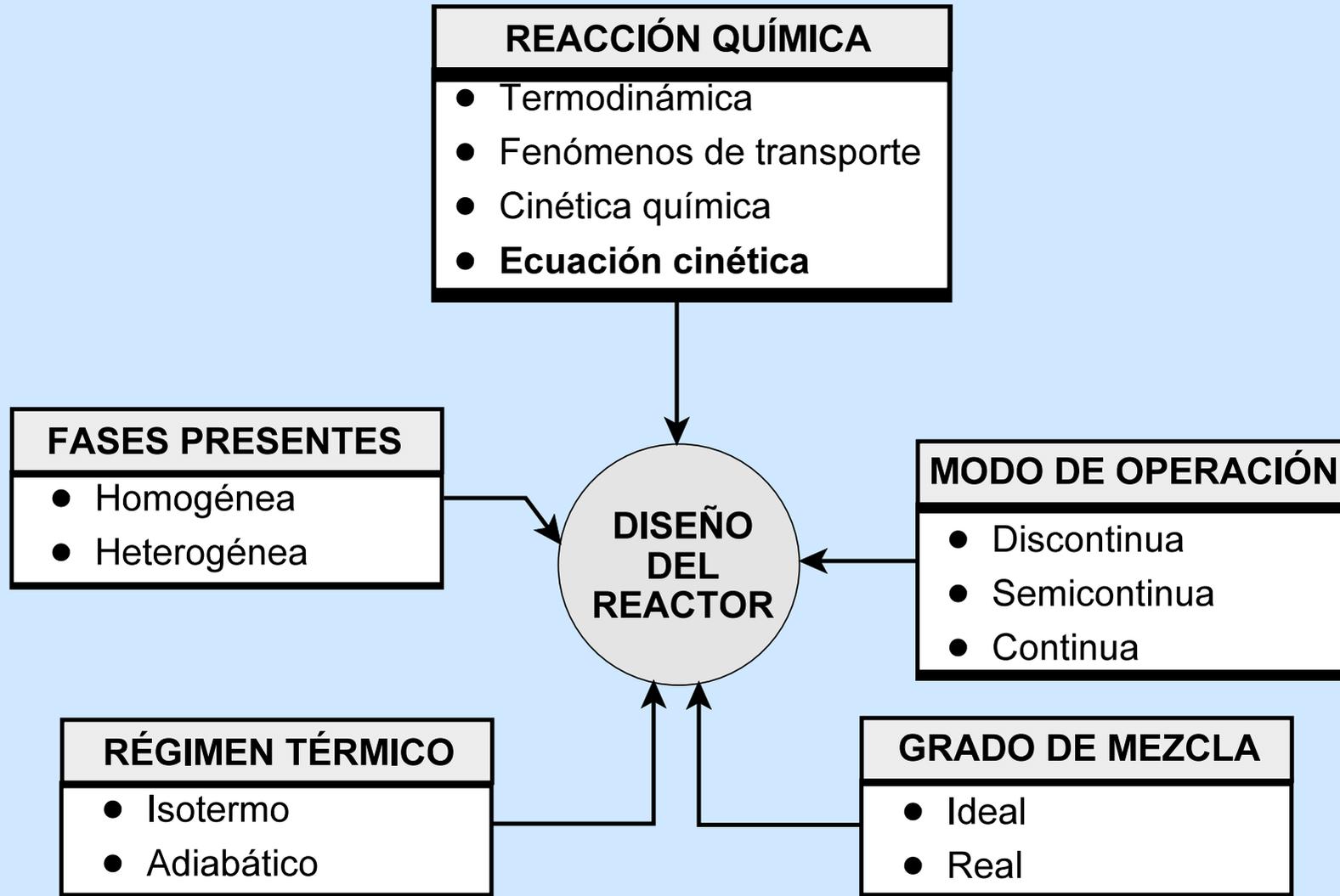


Figura 5.1: Información necesaria para el diseño de reactores químicos.

5.7 Reactores ideales básicos

Se definen **tres** tipos de reactores, combinando el modo de operación y los modelos ideales de flujo:

- Reactor discontinuo
- Reactor tipo tanque agitado
- Reactor tubular

Se analizan mediante ecuaciones de conservación y se obtienen sus ecuaciones de diseño para reacciones homogéneas (para reacciones heterogéneas se combinan o adaptan estos tres tipos básicos).

El **balance de materia** se aplica de forma general:

$$E + G = S + A \quad [5.7]$$

Simplificaciones:

- Reactores discontinuos: Entrada y salida nulas.
- Reactores continuos: Acumulación nula.
- Generación: Negativa cuando el componente desaparece (reactivos) y positiva si aparece (productos).

Según el grado de mezcla:

- Si es completa: Balance macroscópico referido a todo el volumen.
- Si es nula: Balance microscópico referido a un elemento de volumen.

Balance de energía: Necesario en operaciones no isoterma (generación positiva en reacciones exotérmicas).

Para poder comparar las ecuaciones del reactor discontinuo (en función del tiempo) con las de los reactores de flujo, se define para éstos el “**tiempo espacial**” (tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor).

El tiempo espacial se obtiene como el cociente entre el volumen del reactor y el caudal de alimentación; su inversa se llama “**velocidad espacial**”.

5.7.1 Ecuación de diseño del reactor discontinuo

Reactor discontinuo: Recipiente agitado en el que se introducen los reactivos, se deja transcurrir la reacción y se retiran los productos resultantes (**Figura 5.2**).

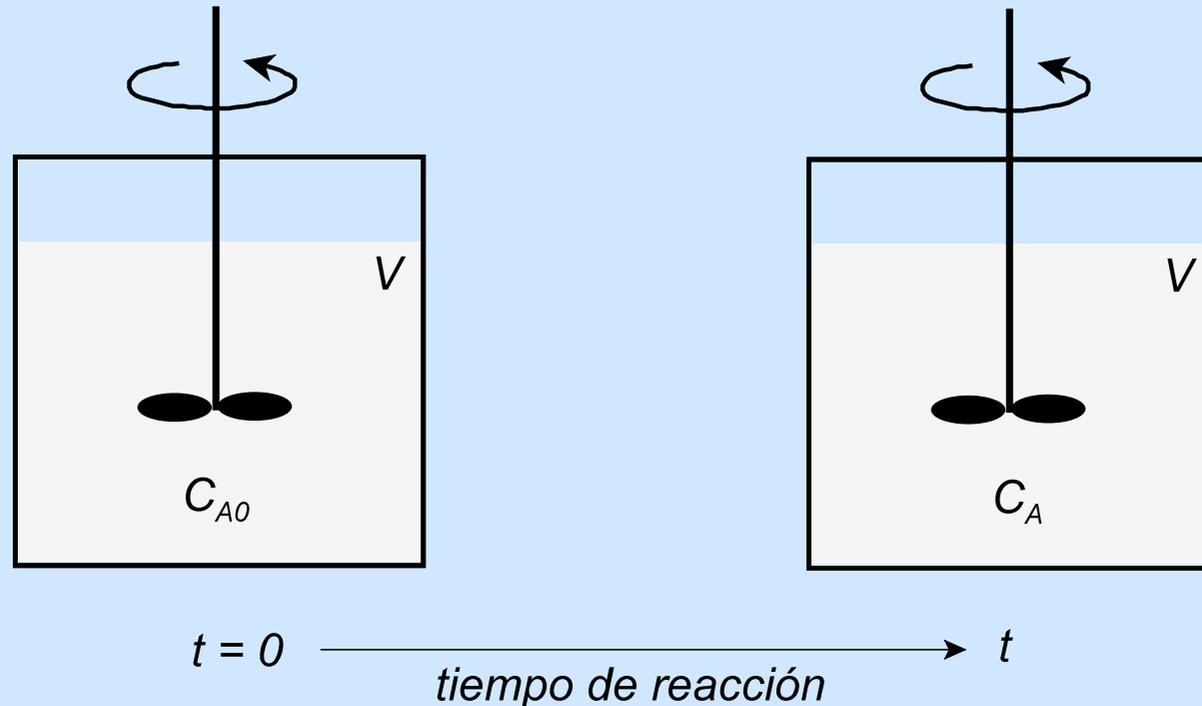


Figura 5.2: Reactor discontinuo.

Se determina el tiempo necesario para un volumen de reactor conocido.

Balance de materia:

- Macroscópico (composición uniforme, mezcla completa).
- Entrada y salida nulas.

La ecuación [5.9] se simplifica a:

$$G = A \quad [5.8]$$

donde:

$$G = - (-r_A) \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right] \cdot V \left[\text{m}^3 \right] \quad [5.9]$$

$$A = \frac{dN_A}{dt} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right]$$

y, por tanto:

$$- \frac{dN_A}{dt} = (-r_A) V \quad [5.10]$$

Integrando:

$$t = - \int_{N_{A0}}^{N_A} \frac{dN_A}{(-r_A) V} \quad [5.11]$$

Utilizando la conversión y siendo el volumen constante:

$$t = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad [5.12]$$

$$t = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad [5.13]$$

Estas ecuaciones se resuelven analítica, numérica o gráficamente, siempre conociendo la **ecuación cinética**; se obtendrá el tiempo que es necesario tener los reactivos en el interior de un reactor de volumen **V** para alcanzar un grado de conversión determinado.

5.7.2 Ecuación de diseño del reactor tipo tanque agitado

Reactor tipo tanque agitado: Recipiente agitado en el que existe una entrada y una salida que circulan sin interrupción, existiendo homogeneidad en todos los puntos de su interior (**Figura 5.3**).

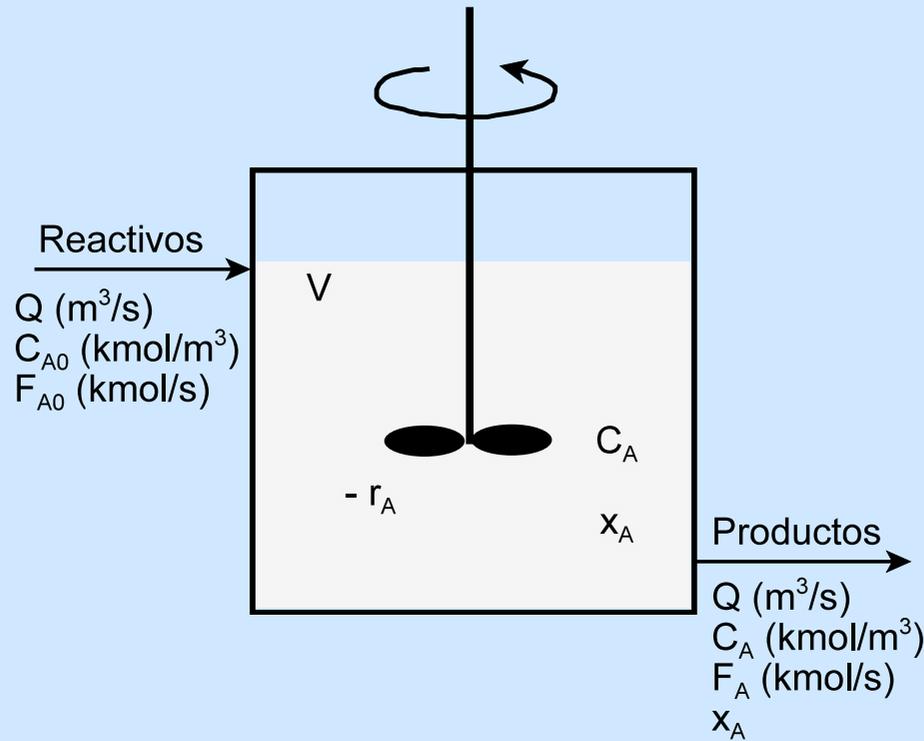


Figura 5.3: Reactor tipo tanque agitado.

El reactor opera en estado estacionario.

Balance de materia:

- Macroscópico (composición uniforme, mezcla completa).
- Acumulación nula.

La ecuación [5.9] se simplifica a:

$$E + G = S \quad [5.14]$$

donde:

$$E = Q \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot C_{A0} \left[\frac{kmol}{m^3} \right] = F_{A0} \left[\frac{kmol}{s} \right]$$

$$G = - (-r_A) \left[\frac{kmol}{m^3 s} \right] \cdot V [m^3] \quad [5.15]$$

$$S = Q \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot C_A \left[\frac{kmol}{m^3} \right] = F_A \left[\frac{kmol}{s} \right]$$

y, por tanto:

$$Q C_{A0} - (-r_A) V = Q C_A \quad [5.16]$$

Utilizando el concepto de tiempo espacial, concentraciones y conversiones:

$$T = \frac{V}{Q} = \frac{C_{A0} - C_A}{(-r_A)} \quad [5.17]$$

$$T = \frac{V}{Q} = \frac{C_{A0} x_A}{(-r_A)} \quad [5.18]$$

Si se utilizan caudales molares, el balance tomaría la forma:

$$F_{A0} x_A = (-r_A) V \quad [5.19]$$

de donde:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{x_A}{(-r_A)} \quad [5.20]$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} (-r_A)} \quad [5.21]$$

Las formas de la ecuación de diseño relacionan (hay que conocer **tres** de ellas):

- Volumen de reacción.
- Caudal de alimentación (volumétrico o molar).
- Extensión de la reacción (concentración o conversión).
- Velocidad de reacción (ha de ser conocida).

Si se comparan las ecuaciones de diseño del reactor tipo tanque agitado con las del reactor discontinuo, se ve que son **formalmente iguales**; las primeras, algebraicas y las segundas, diferenciales.

5.7.3 Ecuación de diseño del reactor tubular

Reactor tubular: Recipiente cilíndrico por el que circula el fluido de un extremo a otro sin mezclarse, siguiendo el modelo de un pistón en un cilindro; los elementos de fluido están el mismo tiempo en el interior y las propiedades son constantes en cada sección transversal, pero no longitudinal (**Figura 5.4**).

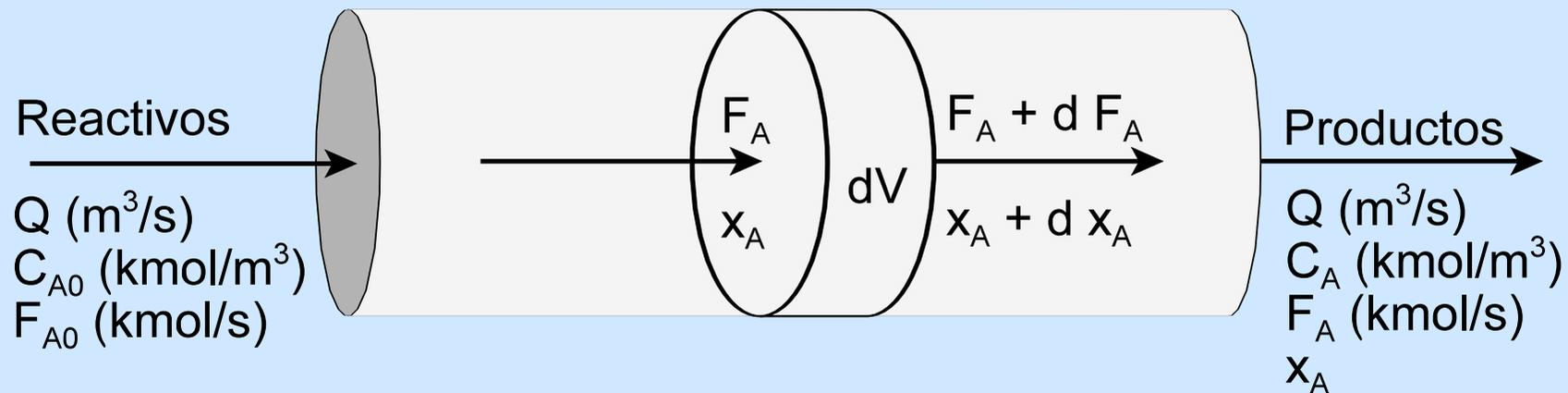


Figura 5.4: Reactor tubular.

El reactor opera en estado estacionario.

Balance de materia:

- Microscópico (en un volumen en el que existe homogeneidad).
- Acumulación nula.

La ecuación [5.9] se simplifica a:

$$E + G = S \quad [5.22]$$

donde:

$$E = Q \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot C_A \left[\frac{kmol}{m^3} \right] = F_A \left[\frac{kmol}{s} \right]$$

$$G = - (-r_A) \left[\frac{kmol}{m^3 s} \right] \cdot dV [m^3] \quad [5.23]$$

$$S = Q \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot (C_A + dC_A) \left[\frac{kmol}{m^3} \right] = (F_A + dF_A) \left[\frac{kmol}{s} \right]$$

y, por tanto:

$$Q C_A - (-r_A) dV = Q (C_A + dC_A) \quad [5.24]$$

o bien:

$$\frac{dV}{Q} = - \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad [5.25]$$

Integrando:

$$\tau = \frac{V}{Q} = - \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad [5.26]$$

$$\tau = \frac{V}{Q} = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad [5.27]$$

Si se utilizan caudales molares, el balance tomaría la forma:

$$F_{A0} dx_A = (-r_A) dV \quad [5.28]$$

de donde:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad [5.29]$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = - \frac{1}{C_{A0}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad [5.30]$$

Las formas de la ecuación de diseño relacionan (hay que conocer **tres** de ellas):

- Volumen de reacción.
- Caudal de alimentación (volumétrico o molar).
- Extensión de la reacción (concentración o conversión).
- Velocidad de reacción (ha de ser conocida).

Si se comparan las ecuaciones de diseño del reactor tubular con las del **reactor discontinuo**, se ve que son **idénticas**.

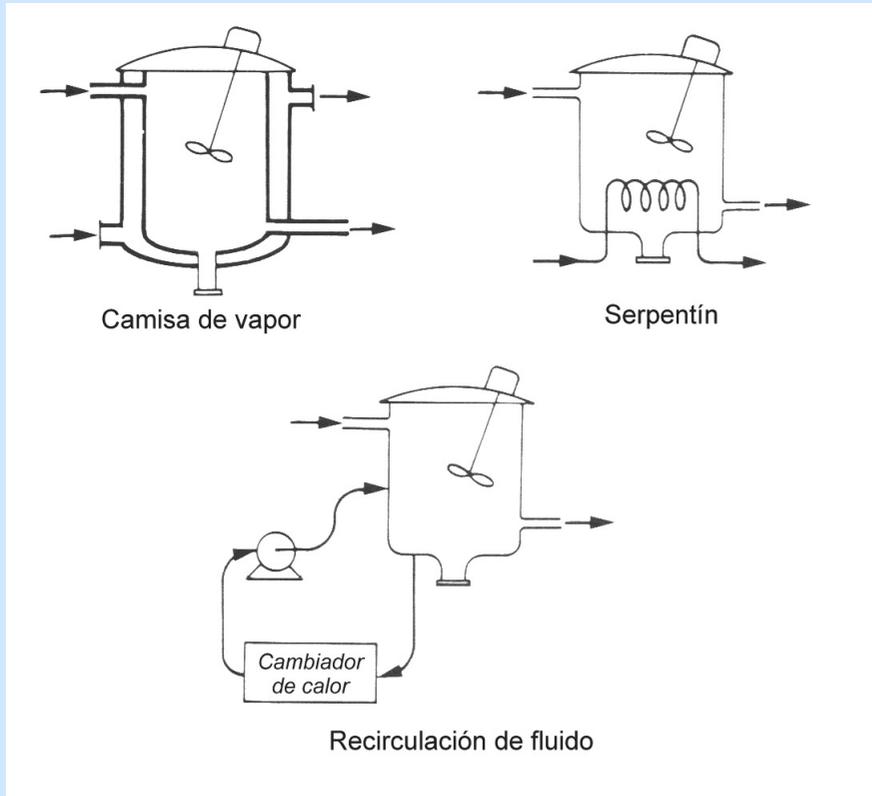
Si se comparan las ecuaciones de diseño del reactor tubular con las del **reactor tipo tanque agitado**, se ve que **son formalmente iguales**; las primeras, diferenciales y las segundas, algebraicas.

5.8 Equipos para reacciones químicas homogéneas (Figura 5.5)

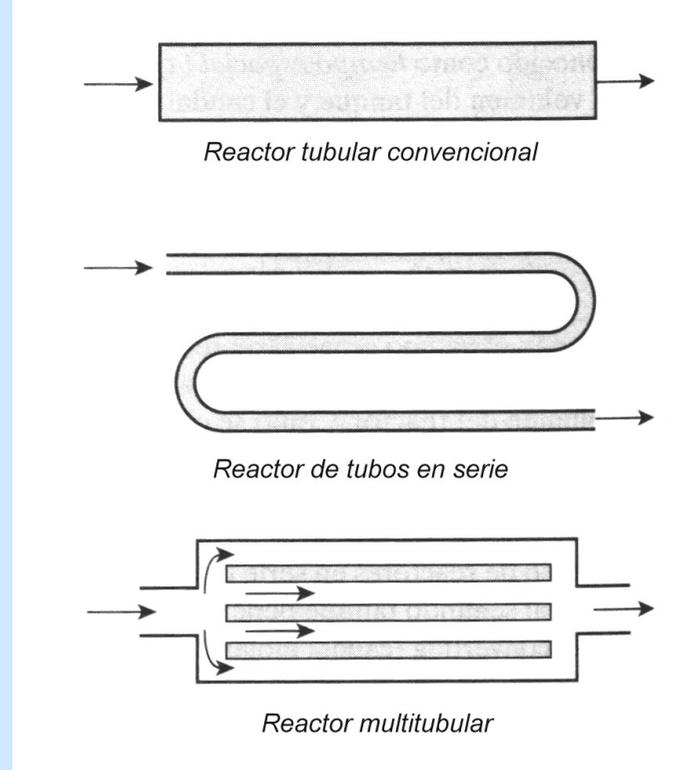
Las reacciones homogéneas transcurren en una sola fase; se suelen diseñar los dispositivos para que su comportamiento se acerque lo más posible a los modelos ideales de flujo: **mezcla perfecta** y **flujo en pistón**.

Los reactores que mejor se ajustan a los modelos de flujo mencionados son:

- **Reactores tipo tanque agitado:** recipientes donde permanece la masa del fluido reaccionante, perfectamente agitados para favorecer una buena mezcla; permiten operar de forma continua o discontinua en un amplio rango de caudales, temperaturas y presiones.
- **Reactores tubulares:** tubos o haces de tubos, por los que circula la masa de fluido reaccionante sin mezclarse.



a



b

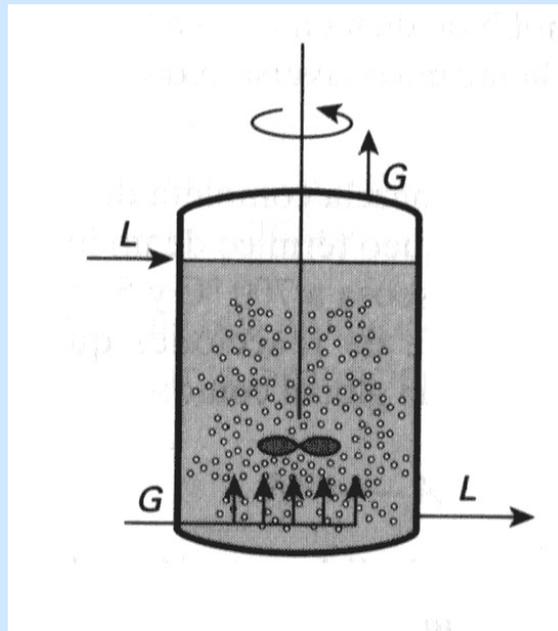
Figura 5.5: Reactores homogéneos:
 a) Tipo tanque agitado.
 b) Tubulares.

5.9 Equipos para reacciones químicas heterogéneas (Figura 5.6)

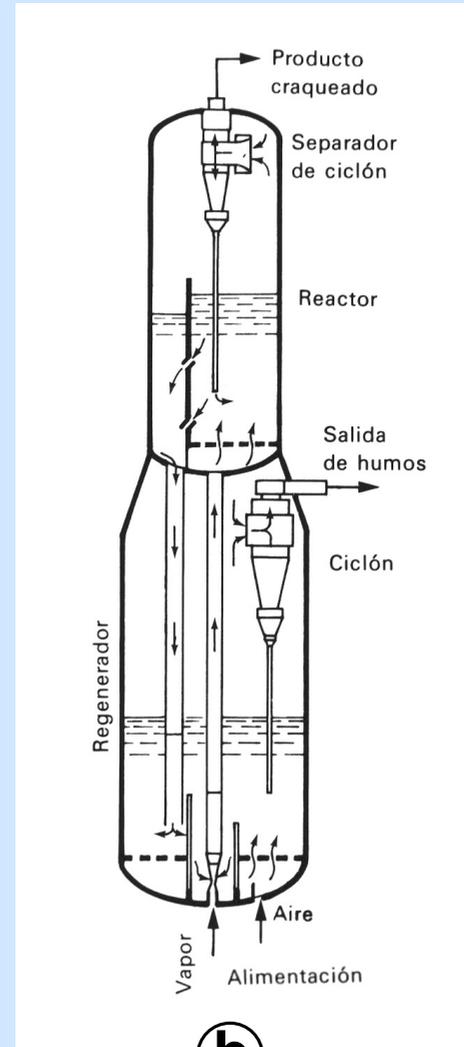
Los reactores heterogéneos (catalíticos o no) se caracterizan por la presencia de más de una fase, lo que hace del modo de contacto entre las fases el principal factor que se ha de considerar.

Según el tipo de reacción que se lleve a cabo, pueden distinguirse dos grupos principales de reactores:

- **Reactores gas-líquido**, usándose generalmente como tales las *torres de absorción*, de platos o relleno, o diferentes *contactores de burbujeo*.
- **Reactores gas-sólido**, entre los que destacan aquéllos en los que el sólido es un catalizador, dispuesto en *lecho fijo* en el interior de una estructura tubular, o como un *lecho fluidizado*, cada vez más empleado en la industria por sus ventajas respecto a la transmisión de calor y al mezclado.



a



b

Figura 5.6: Reactores heterogéneos:
 a) Contactor de burbujeo.
 b) Lecho fluidizado.