

Reactores Quimicos

Teoria y ordenador

Christian Perez hita

Contents

Chapter 1	Analysis	Page 2
1.1	Caracterización de reactores	2
1.1.1	Reactores de mezcla perfecta	3
1.1.2	Reactor de flujo piston	3
1.2	Modelizacion de reactores	4
1.2.1	Modelo de mezcla perfecta	4
1.2.2	velocidades de reacción	6
	Fase Líquida	6
	Fase Gaseosa	7
	Calor intercambiado con el exterior	7
1.3	Random	9
1.4	Algorithms	10
Chapter 2	2	Page 11

Chapter 1

Analisis

1.1 Caracterización de reactores

Definition 1.1.1: tipos de Reactores ideales

se pueden clasificar en función de:

- grado de mezcla
- condiciones de operación

en función del grado de mezcla se clasifican en:

- Reactores mezcla perfecta
- Reactor de flujo pistón

un reactor mezcla perfecta es aquel en el que en todos los puntos del reactor de forma axial y radial la concentración es la misma, en cambio en un reactor de flujo pistón la concentración varía en función de la posición en el reactor.

en función del intercambio de calor en:

- Reactores isotérmicos
- Reactores adiabáticos
- Reactores no isotérmicos-noadiabáticos

en función del régimen de operación:

- Reactores continuos
- Reactores discontinuos
- Reactores semicontinuos

Aunque existen tres posibles configuraciones de reactores según el régimen de operación, es importante recordar que, en el régimen continuo, transcurrido un tiempo t , el sistema alcanza un estado estacionario en el cual las propiedades del reactor no varían con el tiempo (ecuaciones algebraicas).

Esto es fundamental para el diseño del reactor. Sin embargo, para un adecuado control del proceso, es necesario realizar un estudio dinámico del reactor, analizando su comportamiento durante la puesta en marcha y ante distintos tipos de estímulos (ecuaciones diferenciales).

De manera evidente, un reactor de flujo pistón es un reactor continuo, ya que no existe otra forma de operación para este tipo de sistema.

1.1.1 Reactores de mezcla perfecta

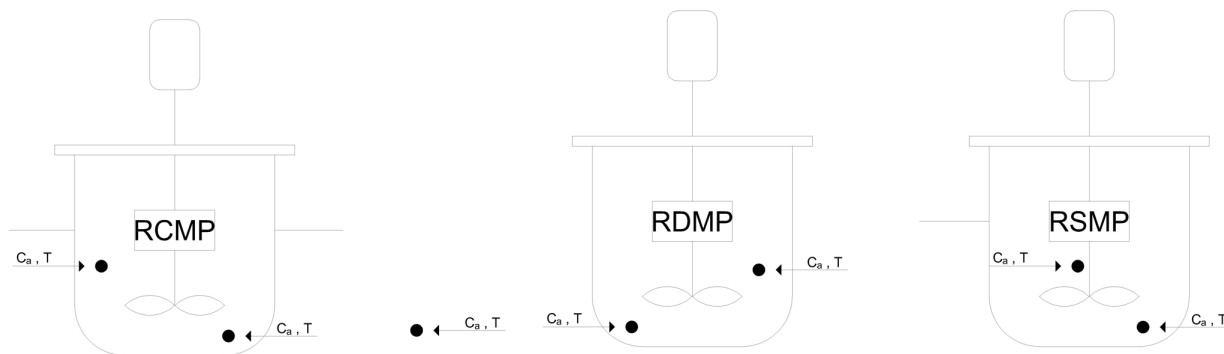
podemos encontrar 3 tipos de reactores de mezcla perfecta:

- Reactor de tanque agitado continuo
- Reactor de tanque agitado discontinuo
- Reactor semicontinuo

el reactor de tanque agitado continuo (RCMP) es el mas comun, hay tanto una corriente de entrada como una salida

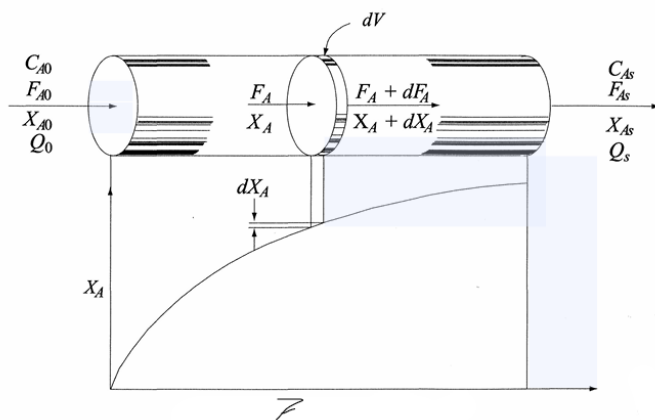
El reactor de tanque agitado discontinuo (RDMP) es un reactor en el que se trabaja por lotes tambien conocido como reactor batch, en este tipo de reactores se carga el reactivo y se deja reaccionar hasta que se obtiene el producto deseado.

el reactor semicontinuo (RSMP) puede tener una corriente de entrada o una de salida, aunque lo mas comun es que tenga una corriente de entrada pero no de salida



1.1.2 Reactor de flujo piston

En el reactor flujo de piston no hay mezcla a nivel axial, por tanto vamos a tener perfiles de temperatura y concentracion en funcion de la posicion en el reactor(Z). por ello es necesario trabajar en estado estacionario, con dv al contrario de mezcla perfecta que siempre trabajamos con V , ademas obviamente solo se puede trabajar en continuo.



1.2 Modelizacion de reactores

1.2.1 Modelo de mezcla perfecta

Balance global en continuo:

$$\frac{dM}{dt} = m_o - m_s \quad (1.1)$$

si la masa la establecemos en funcion del volumen se puede establecer con el caudal volumetrico y densidad:

$$\frac{d(V\rho)}{dt} = F_o\rho_o - F_s\rho_s \quad (1.2)$$

en el caso de trabajar en condiciones isomtermas ρ es constante, y en caso de que trabajemos en un rango pequeño de temperatura podemos considerar un valor medio tal que:

$$\frac{dV}{dt} = F_o - F_s \xrightarrow{V=\text{cte}} \sum F_o = \sum F_s \quad (1.3)$$

De forma que el caudal volumetrico de entrada coincide con el caudal volumetrico de salida.

Note:-

Esto solo se cumple cuando trabajamos en un reactor ideal ya que se supone mezcla perfecta, un buen sistema de agitacion que cumple las condiciones de homogeneidad y que mantenga un volumen constante. en caso contrario regulando por control de nivel se varia el acceso de corriente de entrada o de salida se mantenga en volumen constante

Balance a componentes:

$$\frac{dN_i}{dt} = ni_o - ni_s + ri \cdot V \quad (1.4)$$

es decir la variacion del numero de moles del componente i respecto al tiempo es igual a la diferencia de moles de entrada y salida mas la velocidad de reaccion del componente i por el volumen del reactor (Termino de generacion).

a su vez aunque debemos trabajar en moles puesto que estamos en una reaccion quimica, nos interesa mas trabajar en concentraciones ya que nos da mucha mas informacion, y como $V \cdot C_i = N_i$ podemos reescribir la ecuacion anterior de la siguiente forma:

$$\frac{d(C_i \cdot V)}{dt} = C_{io} \cdot F_o - C_{is} \cdot F_s + r_i \cdot V \quad (1.5)$$

de donde como se ha mencionado anteriormente, V al ser constante puede salir de la derivada, el caudal volumetrico de entrada es igual al de salida (1.3), ademas como estamos en una mezcla perfecta.

La concentracion en la entrada y salida del reactor deben de ser identicas ya que para ser una mezcla perfecta en cualquier punto del reactor debe tener las mismas propiedades $\rightarrow C_i = C_{is}$, por tanto se simplifica a la siguiente ecuacion:

$$V \frac{dC_i}{dt} = F \cdot (C_{io} - C_{is}) + V \cdot r_i \quad \longleftrightarrow \quad \frac{dC_i}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{io} - C_{is}) + r_i \quad (1.6)$$

F/V tambien se define como el tiempo de residencia τ del reactor, es decir el tiempo que una particula pasa en el reactor.

Balance de energía:

el balance, se trata fundamentalmente de un balance entalpico, es decir si estamos en un proceso endotermico dara una disminucion de la temperatura y si es exotermico un aumento de la temperatura.

Claim 1.2.1

$$\sum_{i=A}^P (M_i \cdot C_{pi}) \cdot \frac{dT}{dt} = \sum_{i=A}^P (F_o \cdot C_{io} \cdot H_{io}) - F_s \cdot C_{is} \cdot H_{is} + V \cdot \sum_{k=1}^n \Delta H_k \cdot r_k + Q(T) \quad (1.7)$$

donde la variacion de energia, se puede calcular como la sumatoria para cada componente de su masa por su capacidad calorifica por la variacion de temperatura respecto del tiempo, es decir es el termino de acumulacion.

el termino de entalpia de entrada - el de salida de los componentes se trata de $\sum_{i=A}^P (F_o \cdot C_{io} \cdot H_{io}) - F_s \cdot C_{is} \cdot H_{is}$

mientras que el termino de generación a diferencia del anterior depende de las reacciones quimica, de ahi que sea el indice k frente al i que era de los componentes.

$$V \cdot \sum_{k=1}^n \Delta H_k \cdot r_k$$

cada reacción tendra su propia entalpia, la entalpia tiene unidad de J—Kj /mol por ello debe ir multiplicada a la velocidad de reacción referida al mismo componente, de forma que queda unidad de energia/(tiempo*V) por ello es necesario multiplicar el volumen

por ultimo el termino Q(T) es el termino de intercambio de calor, que salvo que trabajemos en condiciones adiabaticas (para el diseño principalmente) siempre ha de estar.

teniendo en cuenta la expresion general, para poder trabajar con ello hay que tener en cuenta que al estar en ideal, mezcla perfecta se tienen las siguientes consideraciones:

- ① $T = T_s$
- ② $\rho \approx \text{cte}$, $\rho = \sum_{i=A}^P c_i$
- ③ $cp_i \approx \text{valores medios, cp}$
- ④ $V \cdot \rho = M$
- ⑤ en sistemas a presion constante, $\Delta H = Cp^*T$ y como en la ecuacion es entrada-salida, $\Delta H = Cp^*(T_o - T_s)$

es decir nos quedaria la siguiente expresion:

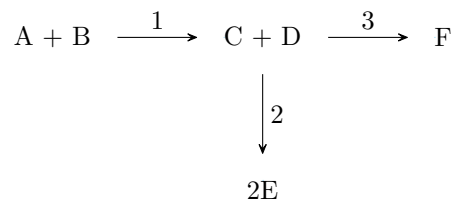
$$V \cdot \rho \cdot cp \cdot \frac{dT}{dt} = F \cdot \rho \cdot cp \cdot (T_o - T_s) + V \cdot \sum_{k=1}^n \Delta H_k \cdot r_k + Q(T) \quad (1.8)$$

simplificando:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (T_o - T_s) + \sum_{k=1}^n \frac{\Delta H_k \cdot r_k}{\rho \cdot cp} + \frac{Q(T)}{V \cdot \rho \cdot cp} \quad (1.9)$$

1.2.2 velocidades de reacción

Question 1: Calculo de velocidades de reacción



Solution: r_k velocidades de reacción:

- $r_1 = k_1 \cdot C_A \cdot C_B$
- $r_2 = k_2 \cdot C_C$
- $r_3 = k_3 \cdot C_D - k_{-3} \cdot C_F$

Solution: r_i , velocidades de componentes:

- $r_A = -r_1$
- $r_B = -r_1$
- $r_C = r_1 - \frac{r_2}{2}$
- $r_D = r_1 - r_3$
- $r_F = r_3$
- $r_E = r_2$

Note:-

Las velocidades de reacción, va dirigida a uno de los componentes, normalmente en función del producto o del reactivo limitante, Vienen expresadas en términos de moles/(tiempo*V)

Fase Líquida

la velocidad de reacción esta en función de la constante cinética (que será en función de la temperatura y de las concentraciones) por tanto:

$$r = f(k, c_i) \rightarrow r = f(T, X_A) \quad (1.10)$$

a su vez, la constante cinética se obtiene mediante Arrhenius:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (1.11)$$

y recordando expresando en función de la conversión se puede operar de la siguiente forma:

$$X_A = \frac{N_{AR} - N_A}{N_{AR}} \rightarrow N_A = N_{AR} \cdot (1 - X_A) \quad (1.12)$$

$$N_A = f(X_A) \approx C_A = f(X_A)$$

por tanto la concentración inicial es:

$$C_i = C_{i0} - \frac{\alpha_i}{\alpha_A} \cdot (X_A - X_{A0}) \quad (1.13)$$

Siendo α_i el coeficiente estequiométrico del componente i, y α_A el coeficiente estequiométrico del componente que se tomara como reactivo además considerando, en el instante inicial que la conversión es 0:

$$C_i = C_{i0} - \frac{\alpha_i}{\alpha_A} \cdot C_{A0} \cdot X_A \quad (1.14)$$

Fase Gaseosa

En fase gaseosa tenemos 2 posibilidades de trabajo, bien en función de la constante cinética y concentración, como en la fase líquida, o bien en función de la constante cinética y Presiones parciales de los componentes.

$$r = f(k, P_i) \rightarrow r = f(T, X_A)$$

$$n_i = n_{ie} - \frac{\alpha_i}{\alpha_A} \cdot n_{AR} \cdot (X_A - X_{Ae})$$

Recordando que al ser un gas ocupa todo el volumen y según la ley de los gases ideales:

$$F = \frac{R \cdot T \cdot n_t}{P} \quad (1.15)$$

donde el número de moles se relaciona con las presiones de la siguiente forma:

$$n_t = \sum n_i \rightarrow c_i = \frac{n_i}{F} = \frac{n_i}{n_t} - \frac{P}{R \cdot T} = y_i \cdot \frac{P}{R \cdot T} \quad (1.16)$$

A su vez aplicando la ley de Dalton para las presiones parciales:

$$P_i = y_i \cdot P = \frac{n_i}{n_t} \cdot P \quad (1.17)$$

es decir será su fracción molar por la presión total del reactor.

Calor intercambiado con el exterior

en un intercambiador de calor, podríamos encontrarlos varios casos, bien que solo se intercambie el calor latente es decir, que no haya variación de temperatura ya que es solo el cambio de estado, o bien que se intercambie calor sensible, es decir que haya variación de temperatura. también podría ser una combinación de ambas.

- Intercambio de calor latente: $T_j \approx \text{cte}$ T_j se trata del calor de camisa, de forma que se puede cuantificar como $Q = U \cdot S \cdot (T - T_j)$ es decir se trata del coeficiente global de transferencia de calor por la superficie de intercambio por la diferencia de temperaturas entre el reactor y su camisa.

el coeficiente de intercambio de calor U , es función de los coeficientes individuales de la transferencia de calor y conductividad térmica $U = f(h_i, h_e, k)$

- Intercambio de calor sensible: $T_j \neq \text{cte}$ en este caso el intercambio de calor se cuantifica como la masa del fluido refrigerante por el calor específico del mismo por la variación de temperatura. $Q = m_j \cdot c_{pj} \cdot (T_{js} - T_{je})$

también se podría expresar de forma análoga al intercambio de calor latente pero con la media logarítmica, es decir $Q = U \cdot S \cdot \Delta T_{mlg}$

como lo normal es conocer la masa del fluido refrigerante y la temperatura de entrada pero no la de salida se deben correlacionar las ecuaciones anteriores.

Note:-

recordando que la media logarítmica es (la mayor diferencia - la menor diferencia)/ln(mayor/menor) y por lógica debe ser menor en la salida que en la entrada.

$$Q = U \cdot S \cdot \frac{(T - T_{je}) - (T - T_{js})}{\ln \left(\frac{T - T_{je}}{T - T_{js}} \right)}$$

ahora como nos faltaría algún dato para operar con las ecuaciones previas, la forma de correlacionar ambas es la siguiente:

Proof.

$$Q = U \cdot S \cdot (T_{js} - T_{je})$$

$$U \cdot S \cdot \frac{(T_{js} - T_{je})}{\ln\left(\frac{T - T_{je}}{T - T_{js}}\right)}$$

$$m_j \cdot c_{pj} \cdot (T_{js} - T_{je}) = U \cdot S \cdot \frac{(T - T_{je}) - (T - T_{js})}{\ln\left(\frac{T - T_{je}}{T - T_{js}}\right)}$$

$$\ln\left(\frac{T - T_{je}}{T - T_{js}}\right) = \frac{U \cdot S}{m_j \cdot c_{pj}}$$

donde simplemente despejando de esta ultima ecuación:

$$\frac{T - T_{je}}{T - T_{js}} = \exp\left(\frac{U \cdot S}{m_j \cdot c_{pj}}\right)$$

$$T - T_{je} = (T - T_{js}) \cdot \exp\left(\frac{U \cdot S}{m_j \cdot c_{pj}}\right)$$

al pasar el exponente al otro lado de la ecuacion:

$$T - T_{js} = (T - T_{je}) \cdot \exp\left(-\frac{U \cdot S}{m_j \cdot c_{pj}}\right)$$

$$T_{js} = T - (T - T_{je}) \cdot \exp\left(-\frac{U \cdot S}{m_j \cdot c_{pj}}\right)$$

y reintroduciendo en la primera expresion queda tal que:

$$Q = m_j \cdot c_{pj} \cdot (T_{js} - [T - (T - T_{je}) \cdot \exp\left(-\frac{U \cdot S}{m_j \cdot c_{pj}}\right) - T_{je}])$$

$$Q = m_j \cdot c_{pj} \cdot (T - T_{je}) \cdot [1 - \exp\left(-\frac{U \cdot S}{m_j \cdot c_{pj}}\right) - T_{je}]$$

⊕

Example 1.2.1 (Open Set and Close Set)

Theorem 1.2.1

If $x \in$ open set V then $\exists \delta > 0$ such that $B_\delta(x) \subset V$

Proof:

⊕

Corollary 1.2.1

By the result of the proof, we can then show...

Lenma 1.2.1

Suppose $\vec{v}_1, \dots, \vec{v}_n \in \mathbb{R}^n$ is subspace of \mathbb{R}^n .

Proposition 1.2.1

$1 + 1 = 2$.

1.3 Random

Definition 1.3.1: Normed Linear Space and Norm $\|\cdot\|$

Let V be a vector space over \mathbb{R} (or \mathbb{C}). A norm on V is function $\|\cdot\| : V \rightarrow \mathbb{R}_{\geq 0}$ satisfying

- ① $\|x\| = 0 \iff x = 0 \ \forall x \in V$
- ② $\|\lambda x\| = |\lambda| \|x\| \ \forall \lambda \in \mathbb{R}(\text{or } \mathbb{C}), x \in V$
- ③ $\|x + y\| \leq \|x\| + \|y\| \ \forall x, y \in V$ (Triangle Inequality/Subadditivity)

And V is called a normed linear space.

- Same definition works with V a vector space over \mathbb{C} (again $\|\cdot\| \rightarrow \mathbb{R}_{\geq 0}$) where ② becomes $\|\lambda x\| = |\lambda| \|x\|$ $\forall \lambda \in \mathbb{C}, x \in V$, where for $\lambda = a + ib, |\lambda| = \sqrt{a^2 + b^2}$

Example 1.3.1 (p -Norm)

$V = \mathbb{R}^m, p \in \mathbb{R}_{\geq 0}$. Define for $x = (x_1, x_2, \dots, x_m) \in \mathbb{R}^m$

$$\|x\|_p = \left(|x_1|^p + |x_2|^p + \dots + |x_m|^p \right)^{\frac{1}{p}}$$

(In school $p = 2$)

Special Case $p = 1$: $\|x\|_1 = |x_1| + |x_2| + \dots + |x_m|$ is clearly a norm by usual triangle inequality.

Special Case $p \rightarrow \infty$ (\mathbb{R}^m with $\|\cdot\|_\infty$): $\|x\|_\infty = \max\{|x_1|, |x_2|, \dots, |x_m|\}$

For $m = 1$ these p -norms are nothing but $|x|$. Now exercise

Question 2

Prove that triangle inequality is true if $p \geq 1$ for p -norms. (What goes wrong for $p < 1$?)

Solution: For Property ③ for norm-2

When field is \mathbb{R} :

We have to show

$$\begin{aligned} \sum_i (x_i + y_i)^2 &\leq \left(\sqrt{\sum_i x_i^2} + \sqrt{\sum_i y_i^2} \right)^2 \\ \implies \sum_i (x_i^2 + 2x_i y_i + y_i^2) &\leq \sum_i x_i^2 + 2\sqrt{\left[\sum_i x_i^2 \right] \left[\sum_i y_i^2 \right]} + \sum_i y_i^2 \\ \implies \left[\sum_i x_i y_i \right]^2 &\leq \left[\sum_i x_i^2 \right] \left[\sum_i y_i^2 \right] \end{aligned}$$

So in other words prove $\langle x, y \rangle^2 \leq \langle x, x \rangle \langle y, y \rangle$ where

$$\langle x, y \rangle = \sum_i x_i y_i$$

Note:-

- $\|x\|^2 = \langle x, x \rangle$
- $\langle x, y \rangle = \langle y, x \rangle$
- $\langle \cdot, \cdot \rangle$ is \mathbb{R} -linear in each slot i.e.

$$\langle rx + x', y \rangle = r\langle x, y \rangle + \langle x', y \rangle \text{ and similarly for second slot}$$

Here in $\langle x, y \rangle$ x is in first slot and y is in second slot.

Now the statement is just the Cauchy-Schwartz Inequality. For proof

$$\langle x, y \rangle^2 \leq \langle x, x \rangle \langle y, y \rangle$$

expand everything of $\langle x - \lambda y, x - \lambda y \rangle$ which is going to give a quadratic equation in variable λ

$$\begin{aligned} \langle x - \lambda y, x - \lambda y \rangle &= \langle x, x - \lambda y \rangle - \lambda \langle y, x - \lambda y \rangle \\ &= \langle x, x \rangle - \lambda \langle x, y \rangle - \lambda \langle y, x \rangle + \lambda^2 \langle y, y \rangle \\ &= \langle x, x \rangle - 2\lambda \langle x, y \rangle + \lambda^2 \langle y, y \rangle \end{aligned}$$

Now unless $x = \lambda y$ we have $\langle x - \lambda y, x - \lambda y \rangle > 0$ Hence the quadratic equation has no root therefore the discriminant is greater than zero.

When field is \mathbb{C} :

Modify the definition by

$$\langle x, y \rangle = \sum_i \bar{x}_i y_i$$

Then we still have $\langle x, x \rangle \geq 0$

1.4 Algorithms

Algorithm 1: what

Input: This is some input

Output: This is some output

/ This is a comment */*

```

1 some code here;
2  $x \leftarrow 0$ ;
3  $y \leftarrow 0$ ;
4 if  $x > 5$  then
5   |  $x$  is greater than 5 ;                                // This is also a comment
6 else
7   |  $x$  is less than or equal to 5;
8 end
9 foreach  $y$  in 0..5 do
10  |  $y \leftarrow y + 1$ ;
11 end
12 for  $y$  in 0..5 do
13  |  $y \leftarrow y - 1$ ;
14 end
15 while  $x > 5$  do
16  |  $x \leftarrow x - 1$ ;
17 end
18 return Return something here;
```

Chapter 2

2