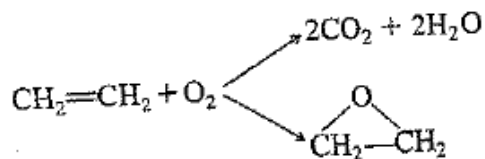
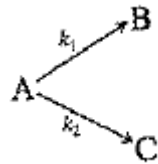


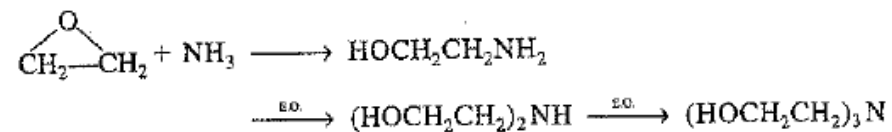
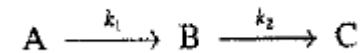
Reacciones Múltiples

Reacciones en Paralelo, Serie, Serie-Paralelo, entre otros.

Las reacciones químicas pueden darse en muchos esquemas de reacción, involucrando diversos componentes y cinéticas durante su desarrollo. Cuando una reacción se lleva a cabo bajo mas de un mecanismo para algún componente se desarrolla una reacción múltiple o compleja, como por ejemplo:



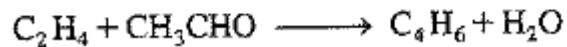
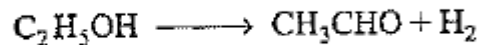
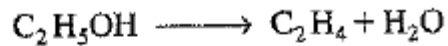
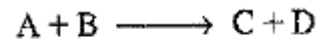
Paralelo o en competencia



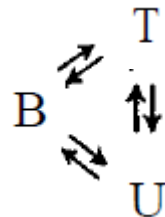
Serie

Reacciones Múltiples

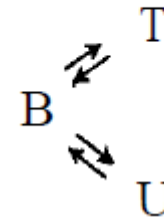
Reacciones en Paralelo, Serie, Serie-Paralelo, entre otros.



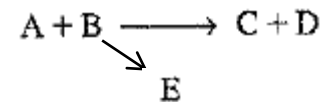
Serie-Paralelo



Sistema reversible



Reversibles Serie-Paralelo

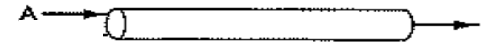
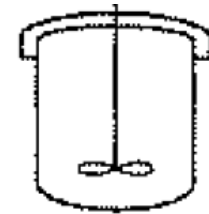
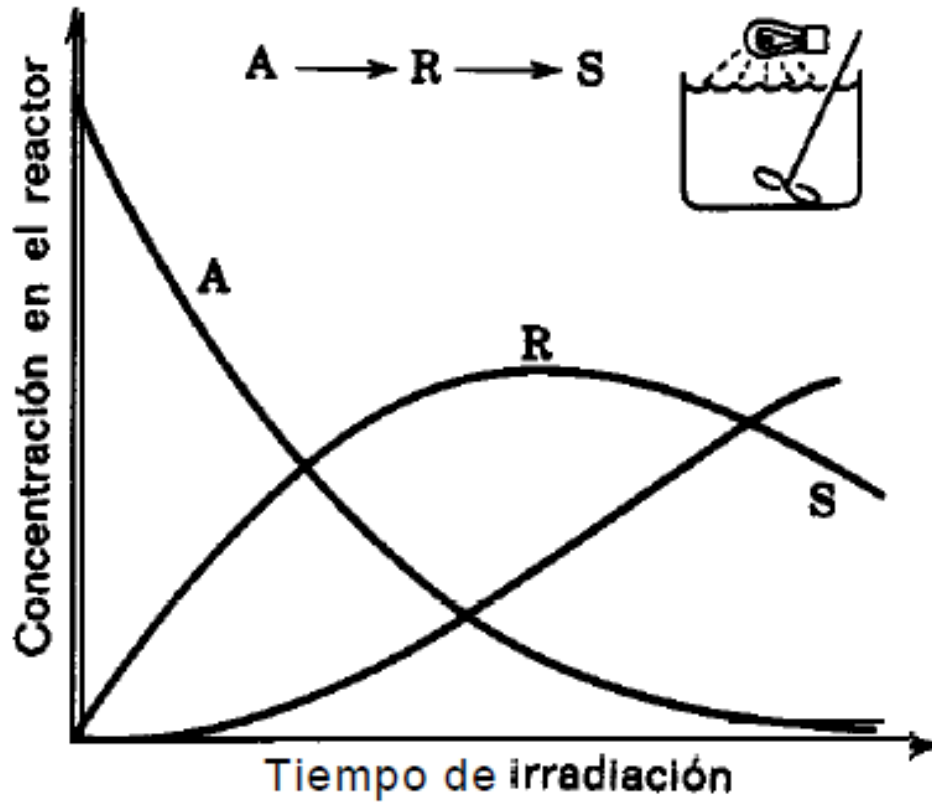


Denbigh

Reacciones Múltiples

Reacciones en Serie.

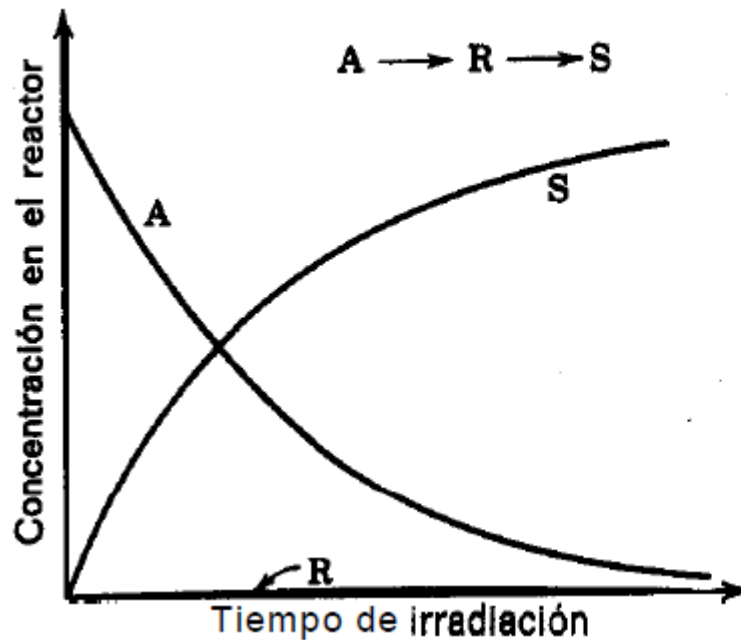
Comportamiento de un sistema de reacciones en serie



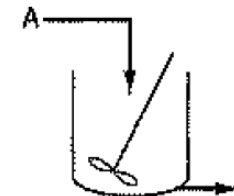
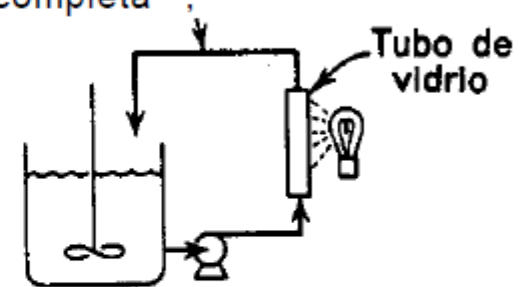
Reacciones Múltiples

Reacciones en Serie.

Comportamiento de un sistema de reacciones en serie



Conversión
prácticamente
completa



Reacciones Múltiples

Reacciones en Serie.

Estudio cuantitativo para reacciones en serie para reactores PFR (τ) y Batch (t)

Supongamos una reacción $A \rightarrow R \rightarrow S$ tomando ésta como elemental

Consideremos un sistema sin expansión $\varepsilon=0$

$$r_A = -k_1 \cdot C_A$$

$$r_R = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_R$$

$$r_S = k_2 \cdot C_A$$

$$r_A = \frac{dC_A}{d\tau}$$

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 \cdot C_A$$

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = - \int_{\tau_0}^{\tau} k_1 \cdot d\tau$$

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = e^{-k_1(\tau-\tau_0)}$$

Reacciones Múltiples

Reacciones en Serie.

Tomando en cuenta las reacciones en B

$$r_R = r_{R1} + r_{R2}$$

$$r_R = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_R$$

$$\frac{dC_R}{d\tau} + k_2 \cdot C_R = k_1 \cdot C_A$$

$$\frac{dC_R}{d\tau} + k_2 \cdot C_R = k_1 \cdot C_{A0} e^{-k_1(\tau-\tau_0)}$$

Reacciones Múltiples

Reacciones en Serie.

Tomando en cuenta las reacciones en B

$$\frac{dy}{dx} + P(x) \cdot y = Q(x)$$

$$y = e^{-\int_{x_0}^x P(x) dx} \left[\int_{x_0}^x Q(x) \cdot e^{\int_{x_0}^x P(x) dx} dx \right]$$

$$y = C_R$$

$$x = \tau$$

$$P(x) = k_2$$

$$Q(x) = k_1 \cdot C_{A_0} e^{-k_1(\tau - \tau_0)}$$

$$\int_{x_0}^x P(x) dx = k_2(\tau - \tau_0)$$

Reacciones Múltiples

Reacciones en Serie.

Tomando en cuenta las reacciones en B

$$C_R = e^{-k_2(\tau-\tau_0)} \left[\int_{\tau_0}^{\tau} k_1 \cdot C_{A_0} e^{-k_1(\tau-\tau_0)} \cdot e^{k_2(\tau-\tau_0)} d\tau \right]$$

$$C_R = e^{-k_2(\tau-\tau_0)} \left[\int_{\tau_0}^{\tau} k_1 \cdot C_{A_0} e^{(k_2-k_1)(\tau-\tau_0)} d\tau \right]$$

$$C_R = e^{-k_2(\tau-\tau_0)} \left\{ \frac{k_1 \cdot C_{A_0}}{k_2 - k_1} \left[e^{(k_2-k_1)(\tau-\tau_0)} + 1 \right] \right\}$$

$$C_R = \frac{k_1 \cdot C_{A_0}}{k_2 - k_1} \left[e^{-k_1(\tau-\tau_0)} - e^{-k_2(\tau-\tau_0)} \right]$$

Reacciones Múltiples

Reacciones en Serie.

Ubicando el punto de concentración máxima

$$C_R = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_2 - k_1} [e^{-k_1(\tau-\tau_0)} - e^{-k_2(\tau-\tau_0)}]$$

$$\frac{dC_R}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_2 - k_1} [-k_1 e^{-k_1(\tau-\tau_0)} + k_2 e^{-k_2(\tau-\tau_0)}] = 0$$

$$k_1 e^{-k_1(\tau-\tau_0)} = k_2 e^{-k_2(\tau-\tau_0)}$$

$$\ln(e^{-k_1(\tau-\tau_0)}) = \ln\left(\frac{k_2}{k_1} e^{-k_2(\tau-\tau_0)}\right)$$

$$\ln(e^{-k_1(\tau-\tau_0)}) = \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) + \ln(e^{-k_2(\tau-\tau_0)})$$

Reacciones Múltiples

Reacciones en Serie.

Ubicando el punto de concentración máxima

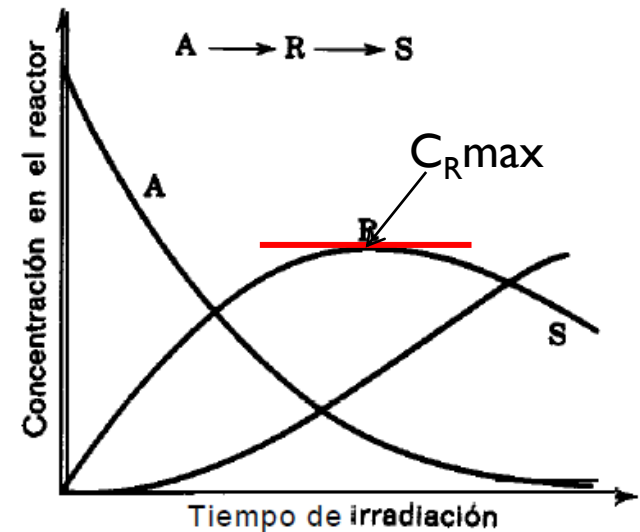
$$-k_1(\tau - \tau_0) = \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) + -k_2(\tau - \tau_0)$$

$$\tau_{\text{óptimo}} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) + \tau_0$$

Sustituyendo el tiempo espacial óptimo en la función de concentración

$$\frac{C_{R \max}}{C_{A0}} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_2/(k_2-k_1)} \quad \frac{k_2}{k_1} \neq 1$$

$$\frac{C_{R \max}}{C_{A0}} = \frac{1}{e} = 0,368 \quad \frac{k_2}{k_1} = 1$$



Reacciones Múltiples

Reacciones en Paralelo.

Es una reacción competitiva en la que un reactivo se debate en producir un componente deseado en contraposición con la producción de uno o mas componentes no deseados, esto sucede cuando un reactivo posee más de una vía de descomposición.



Identificando D como el componente deseado debemos emplear métodos de reacción que permitan incrementar la producción de este y minimizar la producción del componente no deseado U, debido a que incorporar esquemas de separación incrementarían los costos.

Reacciones Múltiples

Reacciones en Paralelo.



$$r_D = k_D C_A^{\alpha_1}$$

$$r_U = k_U C_A^{\alpha_2}$$

Para determinar la velocidad neta de cambio del componente A debemos aplicar la siguiente premisa, Las velocidades netas de formación es la sumatoria de todas las velocidades de descomposición o desaparición en las que participa ese componente, tomando como convención (-) para descomposición y (+) para formación de este componente.

$$r_j = \sum_{i=1}^q r_{ij}$$

Reacciones Múltiples

Reacciones en Paralelo.



$$r_D = k_D C_A^{\alpha_1}$$

$$r_U = k_U C_A^{\alpha_2}$$

Para determinar la velocidad neta de cambio del componente A debemos aplicar la siguiente premisa, Las velocidades netas de formación es la sumatoria de todas las velocidades de descomposición o desaparición en las que participa ese componente, tomando como convención (-) para descomposición y (+) para formación de este componente.

$$r_j = \sum_{i=1}^q r_{ij}$$

$$-r_A = r_D + r_U$$

$$-r_A = k_D C_A^{\alpha_1} + k_U C_A^{\alpha_2}$$

Reacciones Múltiples

Reacciones en Paralelo.

Uno de los parámetros que nos permiten conocer la distribución de los productos es la selectividad, la cual establece una relación entre el producto deseado y el producto no deseado.

Selectividad Instantánea

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_D}{k_U} C_A^{\alpha_1 - \alpha_2}$$

Nos permite conocer como varía la distribución de los productos en cualquier punto de la reacción.

Selectividad Global

$$\tilde{S}_{DU} = \text{selectivity} = \frac{F_D}{F_U}$$

Sistemas de Flujo

$$\tilde{S}_{DU} = \frac{N_D}{N_U}$$

Sistemas por lotes

Reacciones Múltiples

Reacciones en Paralelo.

Estudio cualitativo sobre la distribución del producto

Reacciones Monomoleculares $S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_D}{k_U} C_A^{\alpha_1 - \alpha_2}$

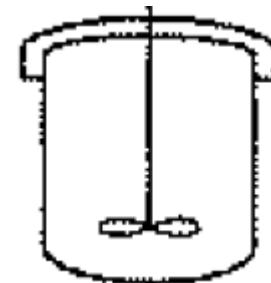
Caso I $\alpha_1 > \alpha_2$ donde $\alpha_1 - \alpha_2 = a$

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_D}{k_U} C_A^a$$

Estos sistemas deben manejar **concentraciones de A altas** a lo largo de toda la reacción para así mantener alta la selectividad

Condiciones operacionales

- Pocos diluentes (Líquido)
- Sin Inertes (Gas)
- Presiones Altas (Gas)



Batch



PFR

Reacciones Múltiples

Reacciones en Paralelo.

Estudio cualitativo sobre la distribución del producto

Reacciones Monomoleculares

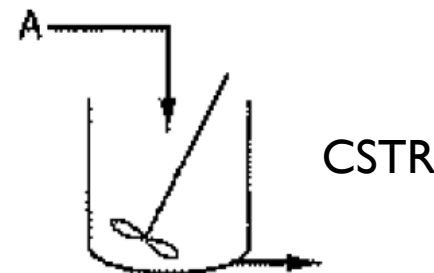
Caso 2 $\alpha_2 > \alpha_1$ donde $\alpha_2 - \alpha_1 = a$

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_D C_A^{\alpha_1}}{k_U C_A^{\alpha_2}} = \frac{k_D}{k_U C_A^{\alpha_2 - \alpha_1}} = \frac{k_D}{k_U C_A^a}$$

Estos sistemas deben manejar **concentraciones de A bajas** a lo largo de toda la reacción para así mantener alta la selectividad

Condiciones operacionales

- Emplear diluentes (Líquido)
- Inertes (Gas)
- Presiones bajas (Gas)



Reacciones Múltiples

Reacciones en Serie y Serie Paralelo.

Reacciones Monomoleculares

Caso 3 $E_D > E_U$

$$\frac{k_D}{k_U} = \frac{A_D}{A_U} e^{-[(E_D - E_U)/RT]}$$

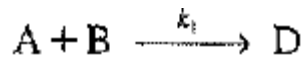
La velocidad de reacción específica K_D se incrementa mas rápidamente al aumentar la temperatura respecto a la velocidad de reacción específica del componente no deseado, por lo que el sistema debe operar a

Temperaturas Altas

Caso 4 $E_U > E_D$ donde

La reacción debe efectuarse a temperaturas bajas, pero no tan bajas para que la reacción pueda llevarse a una velocidad apreciable y no altas velocidades.

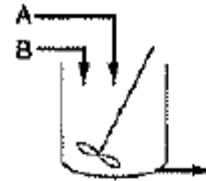
Reacciones Bimoleculares



$$r_D = k_1 C_A^{\alpha_1} C_B^{\beta_1}$$

$$r_U = k_2 C_A^{\alpha_2} C_B^{\beta_2}$$

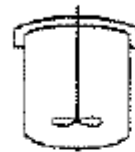
$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{\alpha_1 - \alpha_2} C_B^{\beta_1 - \beta_2}$$



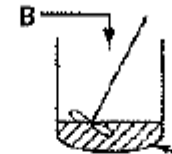
A, y B bajas



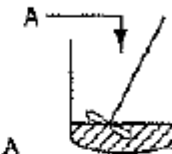
A, y B altas



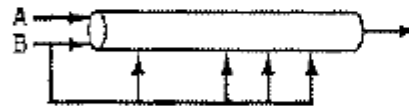
A, y B altas



A alta y B baja



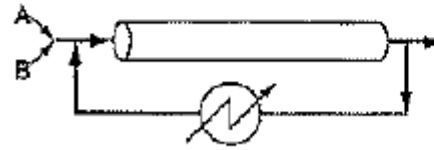
B alta y A baja



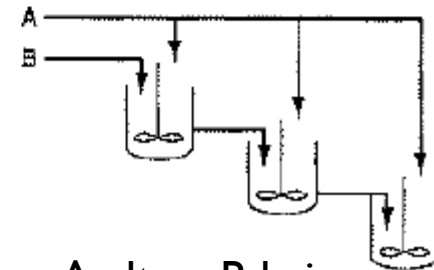
A alta y B baja



B alta y A baja



A, y B bajas



A alta y B baja

Reacciones en Paralelo.

Rendimiento de la Reacción

Rendimiento fraccional instantáneo (φ)

$$\varphi = Y_D = \frac{r_D}{-r_A}$$

Rendimiento fraccional global (Φ)

$$\Phi = \frac{N_D}{N_{A_0} - N_A} \quad \Phi = \frac{F_D}{F_{A_0} - F_A} \quad \Phi = \frac{C_D}{C_{A_0} - C_A} \quad \varepsilon=0$$

Reactor PFR

$$\Phi_P = -\frac{1}{C_{A_0} - C_A} \int_{C_{A_0}}^{C_A} \varphi dC_A$$

$$C_{Df} = \Phi_P (C_{A_0} - C_A)$$

$$C_{Df} = -\int_{C_{A_0}}^{C_A} \varphi dC_A$$

Reactor CSTR

$$\Phi_m = \varphi_{C_{Af}}$$

$$C_{Df} = \Phi_m (C_{A_0} - C_A)$$

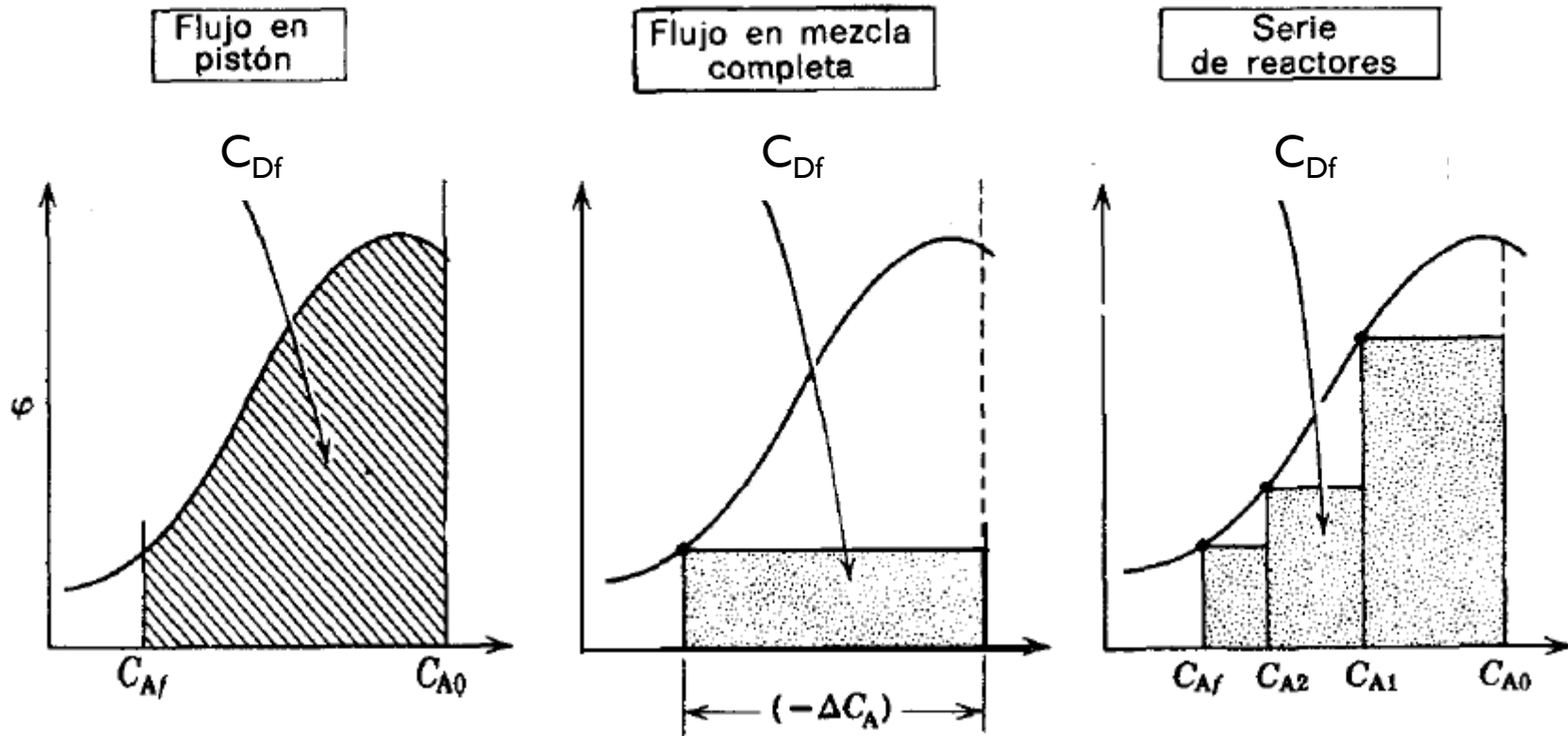
Reacciones en Paralelo.

Reactores en serie

$$C_{Df} = \Phi_{Nmezclaz} (C_{A_0} - C_A) = \varphi_1 (C_{A_0} - C_{A_1}) + \varphi_2 (C_{A_1} - C_{A_2}) + \dots + \varphi_i (C_{A_{i-1}} - C_{A_i})$$

El la concentración total alcanzada es la suma de las contribuciones individuales

Análisis Gráfico



Reacciones en Paralelo.

Análisis Gráfico

