

PROCESOS QUIMICOS UNITARIOSPROGRAMA

Marzo de 1970

I. Fenomenología de los procesos químicos

1. Problemas microcinéticos: la reacción química. El cambio en las concentraciones, en el número total de moles y en la entalpía.
2. Problemas macrocinéticos: los fenómenos de transporte. La transferencia de masa: mecanismo difusional y circulatorio. La transferencia de calor: mecanismos conductivo y convectivo. La transferencia de cantidad de movimiento: mecanismos viscoso, inercial y de presión.
3. Las ecuaciones de cambio para sistemas químicos. Expresión dimensional y adimensional.
4. Diseño y optimización. El problema del diseño como integración de las ecuaciones de cambio. La conversión. Condiciones de contorno e integración. El significado de las ecuaciones diferenciales. Métodos de integración: gráfica, analítica y numérica. Parámetro distribuido; estado estacionario y estado transitorio. La necesidad de postular modelos. Balances de población. El problema de optimización como selección del mejor diseño.
5. Clasificación de los reactores desde distintos puntos de vista.

II. Cinética homogénea isotérmica

1. La reacción simple. Bases de la cinética homogénea para encarar el diseño gráfico. Deducción simplificada del orden de la reacción. El método de Ostwald. Determinación de la no-isomolaridad. Datos experimentales que se requieren.
2. Predicción teórica de velocidades de reacción. Estequiometría. Definiciones de cinética. Análisis de datos cinéticos cuando el volumen no cambia en el transcurso de la reacción. Cálculo de la velocidad de reacción, del suborden y de la constante específica. Aplicación del método de cuadrados mínimos al cálculo. Método diferencial e integral. Análisis de datos cinéticos cuando el volumen varía durante la reacción. Adimensionalización de las expresiones cinéticas.
3. La reacción múltiple. Bases para encarar el diseño gráfico. Clasificación. Reacciones en paralelo, en serie y en serie-paralelo. Reacciones concurrentes. Cálculos fundamentales. Deducción del mo-

///



///

dele de la reacción a partir de datos experimentales.

4. Predicción teórica de velocidades de reacción múltiples. Estequiometría. Expresiones para la velocidad de las reacciones múltiples. Metodología de Wei y Prater. Representación de la trayectoria de una reacción múltiple. Formulación analítica de la cinética múltiple. Adimensionalización de las expresiones cinéticas. Expresiones generales para el caso monomolecular y el plurimolecular.
5. El rendimiento instantáneo.

### III. Diseño de reactores homogéneos isotérmicos.

1. Fluodinámica de reactores. Bases para encarar el diseño gráfico. Edad de un elemento. Tiempo de retención. Distribuciones. Balance de población de un reactor. El mecanismo estímulo-respuesta. Pulso y escalón. Relaciones fundamentales. Datos experimentales requeridos para el diseño gráfico.
2. Predicción teórica de las distintas fluodinámicas. El flujo pistón ideal. El tanque continuo idealmente agitado. Modelos mixtos formados con elementos Flujo Pistón Ideal o Tanque Continuo Idealmente Agitado en serie. Modelos mixtos formados con elementos en paralelo. Cortocircuito y zonas estancas. La identificación del modelo mixto adecuado. El flujo laminar ideal. El flujo pistón disperso. Clasificación general de los modelos fluodinámicos.
3. La sistemática del diseño gráfico. Discusión sobre la generalidad del método. Crítica con respecto a la validez de la fluodinámica. Crítica con respecto a la fórmula que combina fluodinámica y cinética.
4. El diseño analítico. Ecuaciones de diseño derivadas del flujo pistón genérico. El reactor cerrado idealmente agitado o batch ideal. El reactor tubular a flujo pistón ideal. El reactor tanque continuo idealmente agitado. La cascada. El reactor abierto según el modelo de la dispersión. Los reactores TMY MT. La conversión en modelos de flujo mixto dispuestos, en paralelo en los reactores de la familia del flujo laminar genérico, flujo pistón disperso y en el caso general.
5. Diseño de un reactor no-isocórico. Aplicaciones de la metodología al diseño isocórico y no-isocórico de los reactores con reacciones múltiples. Distribución de productos y selectividad. Nociones sobre reactores experimentales: reactores diferenciales e in-

///



///

tegrales.

#### IV. Diseño de reactores heterogéneos isotérmicos

1. Diseño de los procesos heterogéneos con interfase impermeable. Tratamiento seudo-homogéneo. Clasificación. Catálisis heterogénea. Características de la fase sólida. Propiedades geométricas y físicas. Adsorción física y química. Concepto de etapa controladora. Factor de transporte. Fenómenos de transferencia de materia intraparticulares. Factor de efectividad. La difusividad efectiva.
2. Diseño de los reactores a lecho fijo isotérmicos.
3. Aspectos generales del diseño de los reactores a lecho fluidizado isotérmico.
4. Diseño de los procesos heterogéneos con interfase permeable. Tratamiento similar al de Operaciones Unitarias, aplicando factores de reacción para corregir el diseño. Sistemas fluido-fluido. El gráfico de van Krevelen.

#### V. Diseño de reactores genéricos no-isotérmicos

1. Introducción. Fuentes y sumideros de calor en un reactor químico. Balances simultáneos de masa y de calor. Consideraciones básicas con respecto a la ecuación de Arrhenius. Análisis de datos experimentales no-isotérmicos. Relaciones entre velocidad de reacción y conversión en sistemas isotérmicos y no-isotérmicos. Teoría de Semenov de la explosión térmica de una mezcla combustible. Interpretación gráfica del simultáneo balance de masa y calor para un tanque continuo idealmente agitado en estado estacionario.
2. El reactor tanque continuo idealmente agitado adiabático. El flujo pistón ideal adiabático. El método integral para determinación de la temperatura cinética equivalente. El reactor autotérmico. El reactor no-adiabático no-isotérmico del tipo TCIA (con camisa y con serpentines) y del tubo tubular. Determinación de puntos calientes.
3. Fenómenos de transferencia de calor intra - e interparticulares. Su influencia sobre el factor de efectividad. Conductividad térmica efectiva. Efectos térmicos en presencia de simultáneos problemas difusionales. Diagramas de caracterización heterogéneos.

#### VI. Optimización de reactores químicos

!!!



///

1. Modelos. Diseño racional de un reactor según J. M. Smith. Mejoras y optimización. Procesos de decisión. Entrada, salida, realimentación, ecuaciones de proceso. Variables de estado y de decisión. El funcional. Su clasificación. Funcionales con estructura polinomial. Suboptimización. Simplificación del funcional. Desigualdades e igualdades limitantes. Restricciones y política. Parámetros y variables aleatorias.

2. Métodos.

Estrategia de decisión a priori. Clasificación matemática de los equipos y su formulación matricial. Reglas para construir las matrices de ecuaciones de proceso. Ecuaciones algebraicas, incrementales, diferenciales totales y parciales e incrementales-diferenciales. Métodos para cada caso.

Técnicas de búsqueda del óptimo con una y dos variables de decisión.

Nociones de programación dinámica.

Nociones del principio de máximo.

3. Ejemplos

Óptimo ciclo para una reacción con simultáneo ensuciamiento del catalizador. Óptimo diseño global según Westbrook y Aris.