

Revista Difusiones, ISSN 2314-1662, Núm. 29, 2(2) julio-diciembre 2025, pp.5-27
 Fecha de recepción: 26-05-2025. Fecha de aceptación: 01-12-2025

Nuevas correlaciones para el tiempo de residencia de reacciones fluido-sólido con tamaño uniforme de partículas

Novel correlations for the residence time of fluid-solid reactions involving uniformly sized particles

Enrique Eduardo Tarifa¹, eetarifa@fi.unju.edu.ar
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3220-1440>

Universidad Nacional de Jujuy, Facultad de Ingeniería, Jujuy, Argentina
 Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina

Carlos Román Vera², cvera@fiq.unl.edu.ar
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2292-766X>
 Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ-UNL, CONICET)
 Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina

¹ Doctor en Ingeniería Química, Ingeniero Químico, Especialista en Educación Superior. Profesor Titular en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Jujuy, Investigador Independiente de CONICET.

² Doctor en Ingeniería Química, Ingeniero Industrial. Director de INCAPe (FIQ-UNL, CONICET), Investigador Principal de CONICET, Profesor Adjunto en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral.

Resumen

La estimación del tiempo de residencia requerido para lograr una conversión deseada en una reacción fluido-sólido demanda una alta carga computacional. Para subsanar este problema, existen correlaciones que permiten estimar dicho tiempo con menor esfuerzo. En este trabajo, se revisan esas correlaciones para el caso de reacciones heterogéneas que pueden ser representadas con el modelo de núcleo decreciente, con resistencia controlante en la transferencia de masa a través de la película, en la reacción química o en la difusión a través de la ceniza. Para un tamaño de partícula único, se proponen nuevas correlaciones para resolver el problema de la inexactitud y la falta de solución analítica de las correlaciones tradicionalmente utilizadas. Las correlaciones propuestas se desarrollaron para reactores con flujo pistón y para reactores perfectamente mezclados continuos. Por otra parte, se estudió cómo emplear las correlaciones propuestas cuando el tamaño de las partículas no es uniforme. Para ello, se emplearon distribuciones de tamaños experimentales disponibles en bibliografía. La exactitud de los resultados obtenidos es suficiente para un diseño rápido de reactores o para los primeros pasos de un algoritmo de optimización.

Palabras clave

Correlaciones, núcleo decreciente, tiempo de residencia.

Abstract

The estimation of the residence time required to achieve a desired conversion in a fluid-solid reaction is computationally demanding. To overcome this problem, there are correlations that allow estimating the residence time with less effort. In this paper, those correlations are reviewed for the case of heterogeneous reactions that can be represented with the shrinking core model, with controlling resistance in mass transfer through the film, in the chemical reaction or in diffusion through the ash. For a single particle size, new correlations are proposed to solve the problem of inaccuracy and lack of analytical solution of traditionally used correlations. The proposed correlations were developed for piston flow reactors and for continuous perfectly mixed reactors. Moreover, it was studied how to use the proposed correlations when the particle size is not uniform. Experimental size distributions available in the literature were used for this purpose. The accuracy of the obtained results is sufficient for a fast reactor design or for the first steps of an optimization algorithm.

Key Words

Correlations, residence time, shrinking core.

Introducción

Las reacciones fluido-sólido tienen un importante rol en la industria química. Por ese motivo, es de gran interés desarrollar modelos que permitan caracterizarlas adecuadamente. Uno de los primeros estudios acerca de los aspectos generales de ese tipo de reacciones fue el de Wen (1968). En ese trabajo, se identifican tres tipos de sistemas: (i) un sistema con un frente de reacción definido y un núcleo sin reaccionar que se contrae, (ii) un sistema homogéneo sin gradientes, (iii) un sistema con gradiente en la concentración del fluido y en la del sólido.

El primero de esos casos se denomina modelo de núcleo decreciente, SCM por sus siglas en inglés (*shrinking-core model*). Ese modelo representa adecuadamente a una amplia variedad de reacciones que cumplen con una de las siguientes condiciones: (i) el sólido no es poroso, (ii) el sólido es poroso pero la resistencia de la reacción química es pequeña en comparación a la resistencia de la difusión del fluido (proceso con control difusivo). En el SCM, la reacción ocurre en la superficie del núcleo que aún no reaccionó, y este se contrae a medida que avanza la reacción consumiendo al reactivo y dejando atrás una capa de ceniza. Entre las reacciones que pueden ser representadas con ese modelo, se encuentran la combustión del carbón, la tostación de blenda, reacciones líquido-sólido y reacciones gas-sólido (Yagi & Kunii, 1955).

El SCM se emplea para estimar el tiempo de residencia requerido para alcanzar una dada conversión, y viceversa. En algunos casos, es posible obtener una solución analítica; pero en otros, la mayoría, se debe recurrir a la resolución numérica, con la consiguiente carga computacional que ello implica.

Lo planteado motivó el desarrollo de correlaciones para estimar las variables de interés sin tener que emplear un método numérico. Yagi and Kunii (1961a, 1961b) y Levenspiel (2019) presentaron correlaciones que son tradicionalmente empleadas en el cálculo de reactores. Sin embargo, esas correlaciones son inexactas en algunos casos. Además, fueron desarrolladas para estimar la conversión en función del tiempo de residencia. Cuando se desea estimar el tiempo de residencia en función de la conversión, no tienen solución analítica.

En el presente trabajo, se revisan esas correlaciones para el caso de reacciones heterogéneas que pueden ser representadas con el SCM, con resistencia controlante en la transferencia de masa a través de la película, en la reacción química o en la difusión a través de la ceniza. Para un tamaño de partícula único, se proponen nuevas correlaciones para resolver el problema de la inexactitud y la falta de solución analítica. Las correlaciones que se proponen fueron desarrolladas para reactores con flujo pistón y para reactores perfectamente mezclados continuos. Para los primeros, los PFR (plug flow reactors), las correlaciones son las mismas que se emplean para una sola partícula. En cambio, para los segundos, tales como los FBR (fluidized-bed reactors) y los CSTR (continuous stirred tank

reactor) se debe tener en cuenta la distribución del tiempo de residencia. Finalmente, para ambos tipos de reactores, se estudió cómo emplear las correlaciones propuestas cuando el tamaño de las partículas no es uniforme.

Modelo de núcleo decreciente

En el SCM, la reacción ocurre inicialmente en la superficie de la partícula de radio R_0 ; luego, el frente de reacción va avanzando hacia el interior de la partícula. El núcleo que queda sin reaccionar, con radio r_c , va disminuyendo su tamaño, dejando atrás una capa de ceniza. En este proceso, el tamaño de la partícula se mantiene constante. La Figura 1 presenta la evolución del perfil de concentración C_B del sólido a medida que el frente de reacción avanza con el tiempo. La Figura 2 presenta el perfil de la concentración C_A del fluido, en este caso un gas. C_{Ag} es la concentración en el entorno, C_{As} es la concentración en $r = R_0$, y C_{Ac} es la concentración en $r = r_c$.

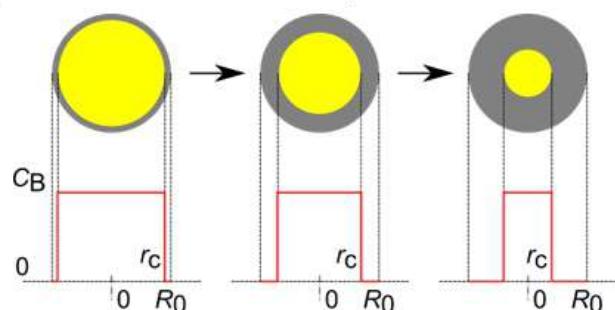


Figura 1: Concentración del sólido B en el SCM. Fuente: Elaboración propia.

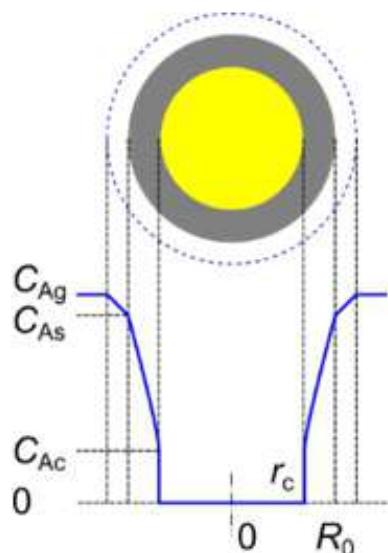


Figura 2: Concentración del fluido A en el SCM. Fuente: Elaboración propia.

Para una reacción $A_{(g)} + bB_{(s)} \rightarrow rR_{(g)} + pP_{(s)}$, el SCM considera las resistencias asociadas a las siguientes etapas: (i) difusión del gas A desde el entorno de la partícula a la superficie de esta a través de la película de gas que la rodea, (ii) difusión de A a través de la capa de ceniza hacia la zona de reacción, (iii) reacción química en la superficie del núcleo que queda sin reaccionar, (iv) difusión del producto gaseoso R de la reacción a través de la capa de ceniza hacia la superficie externa de la partícula, (v) difusión del producto gaseoso a través de la película de gas que rodea a la partícula hacia el entorno.

Las principales hipótesis del SCM son las siguientes: (a) el reactivo B no es poroso, (b) el producto P es poroso, (c) cada etapa de transferencia de materia y reacción es una resistencia en serie para la velocidad global de reacción, (d) la etapa más lenta es la controlante, (e) el reactivo A está en exceso y su concentración en el entorno es constante, (f) las partículas son esféricas, (g) el proceso es isotérmico, (h) la densidad del sólido es constante, (i) la velocidad de contracción del núcleo que permanece sin reaccionar es mucho menor que la velocidad de difusión a través de la capa de ceniza.

En la bibliografía comúnmente empleada para el cálculo de reactores (Froment et al., 2011; Levenspiel, 2019), se presentan ecuaciones que permiten el cálculo de la velocidad global de reacción cuando alguna de las resistencias del modelo es la controlante. De ese modo, se tienen las correspondientes ecuaciones para película controlante, reacción controlante y ceniza controlante.

Partículas uniformes Reactores con flujo pistón

El SCM fue aplicado en el estudio de partículas aisladas. Los resultados de ese estudio se pueden emplear en el diseño de PFR considerando que cada volumen diferencial contiene partículas con tamaño y tiempo de residencia uniformes. A continuación, se presentan las ecuaciones producidas por el SCM cuando se identifican distintas resistencias controlantes.

Película controlante

La Figura 3 muestra el perfil de concentración del fluido cuando la transferencia de masa a través de la película que rodea a la partícula es mucho más lenta que la difusión a través de la capa de ceniza y que la reacción química. Es decir, se tiene que la resistencia controlante es la correspondiente a la película.

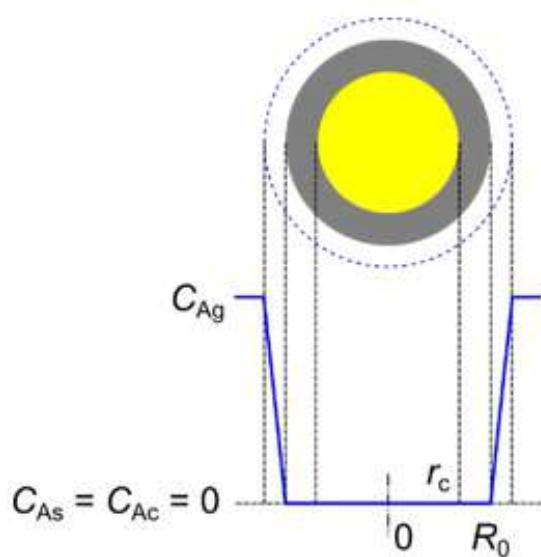


Figura 3: Concentración del fluido A para película controlante. Fuente: Elaboración propia.

En este caso, el SCM tiene solución analítica:

$$\frac{t}{\tau} = X_B \quad (1)$$

donde X_B es la conversión del sólido, t es el tiempo de reacción, y τ es el tiempo requerido para conversión completa del sólido.

Reacción controlante

La Figura 4 muestra el perfil de concentración del fluido cuando la reacción química es mucho más lenta que la transferencia de masa a través de la película que rodea a la partícula y que la difusión a través de la capa de ceniza. Es decir, se tiene que la resistencia controlante es la correspondiente a la reacción.

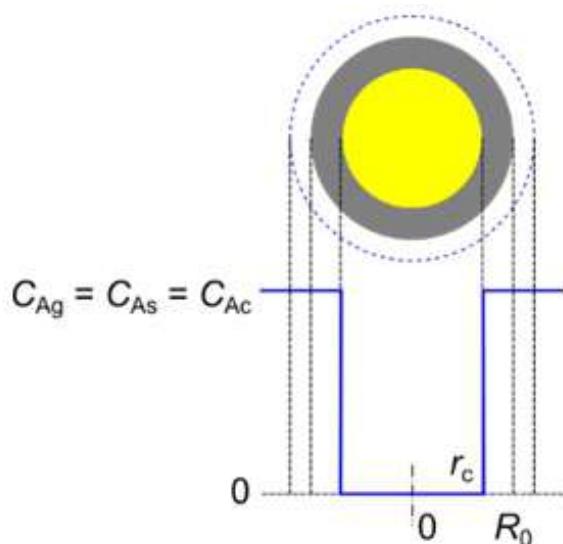


Figura 4: Concentración del fluido A para reacción controlante. Fuente: Elaboración propia.

En este caso, el SCM tiene solución analítica para el tiempo:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (2)$$

Sin embargo, para obtener X_B , se deben obtener las tres soluciones de la ecuación anterior y evaluarlas para determinar cuál de ellas es la que tiene sentido físico.

Ceniza controlante

La Figura 5 muestra el perfil de concentración del fluido cuando la difusión a través de la capa de ceniza es mucho más lenta que la transferencia de masa a través de la película que rodea a la partícula y que la reacción química. Es decir, se tiene que la resistencia controlante es la correspondiente a la ceniza.

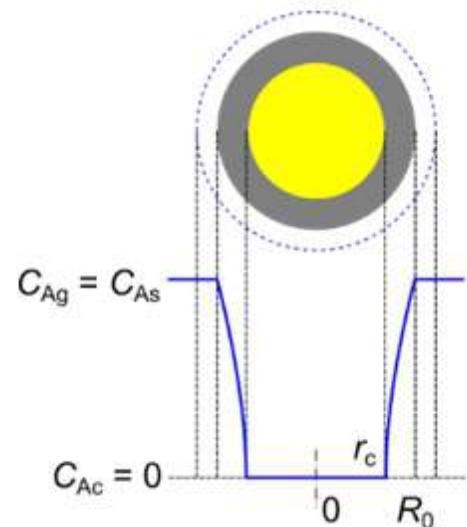


Figura 5: Concentración del fluido A para ceniza controlante. Fuente: Elaboración propia.

En este caso, el SCM tiene solución analítica para el tiempo:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (3)$$

Sin embargo, para obtener X_B se debe resolver numéricamente la ecuación anterior.

Reactores perfectamente mezclados

Para reactores perfectamente mezclados continuos, FBR o CSTR, el tiempo promedio de residencia es $\bar{t} = V/F_0$, donde V es el volumen del reactor, y F_0 es el caudal de alimentación de sólidos. Por otra parte, la conversión promedio \bar{X}_B se obtiene al resolver las siguientes ecuaciones:

$$\bar{X}_B = \int_0^{\tau} X_B(t) E(t) dt \quad (4)$$

$$E(t) = \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}} \quad (5)$$

donde $E(t)$ es la distribución de tiempos de residencia de las partículas en el reactor.

Debido a que no siempre es posible resolver en forma analítica las ecuaciones anteriores, o con el fin de simplificarlas cuando pueden obtenerse esas soluciones, se emplean series de Taylor para aproximar a las soluciones correspondientes a distintas resistencias controlantes (Levenspiel, 2019; Yagi & Kunii, 1961a, 1961b). A continuación, se presentan las soluciones analíticas —ecs. (6) y (8)— y sus aproximaciones —ecs. (7), (9) y (10)— para las distintas resistencias controlantes. En el caso de ceniza controlante, no es posible obtener la solución analítica. Tampoco es posible obtener la solución analítica para el tiempo en función de la conversión en ninguno de los casos.

Película controlante:

$$\bar{X}_B = \frac{\bar{t}}{\tau} \left(1 - e^{-\tau/\bar{t}} \right) \quad (6)$$

$$\bar{X}_B = 1 - \frac{1}{2} \frac{\tau}{\bar{t}} + \frac{1}{3!} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^2 - \frac{1}{4!} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^3 + \dots \quad (7)$$

Reacción controlante:

$$\bar{X}_B = 3 \frac{\bar{t}}{\tau} - 6 \left(\frac{\bar{t}}{\tau} \right)^2 + 6 \left(\frac{\bar{t}}{\tau} \right)^3 \left(1 - e^{-\tau/\bar{t}} \right) \quad (8)$$

$$\bar{X}_B = 1 - \frac{1}{4} \frac{\tau}{\bar{t}} + \frac{1}{20} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^2 - \frac{1}{120} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^3 + \dots \quad (9)$$

Ceniza controlante:

$$\bar{X}_B = 1 - \frac{1}{5} \frac{\tau}{\bar{t}} + \frac{19}{420} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^2 - \frac{41}{4620} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^3 + 1.49 \times 10^{-3} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^4 - \dots \quad (10)$$

El uso de las aproximaciones presentadas está ampliamente difundido en el diseño de reactores. No obstante, esas aproximaciones son inexactas para valores bajo de conversión. Además, el cálculo del tiempo para una conversión deseada a partir de ellas requiere una solución numérica.

Partículas no uniformes

Cuando las partículas alimentadas al reactor no tienen un tamaño uniforme, la distribución de tamaños puede ser representada por una distribución discreta provista por un sistema de tamizado, tal como la que se muestra en la Figura 6. En el histograma de esa figura, $F_0(R_{0i})$ es el caudal de alimentación de sólidos correspondiente a la clase de partículas con radio medio R_{0i} . Por lo tanto, se tiene:

$$F_0 = \sum_{i=1}^m F_0(R_{0i}) \quad (11)$$

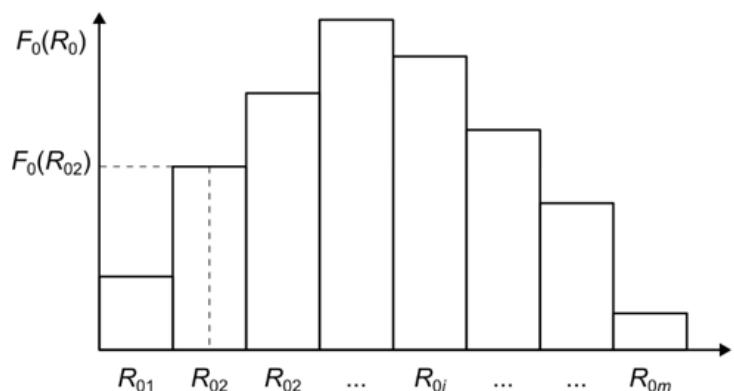


Figura 6: Histograma de radios de partículas. Fuente: Elaboración propia.

En este caso, la conversión media \hat{X}_B para un PFR puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$\hat{X}_B = \sum_{i=1}^m X_B(R_{0i}) F_0(R_{0i}) / F_0 \quad (12)$$

En cambio, la conversión media para un FBR o un CSTR es:

$$\hat{X}_B = \sum_{i=1}^m \bar{X}_B(R_{0i}) F_0(R_{0i}) / F_0 \quad (13)$$

Las expresiones obtenidas para \hat{X}_B son bastante complejas, y el cálculo del tiempo de reacción requiere el empleo de un método numérico.

Método

En esta sección, se explica el método empleado para el caso de reactores perfectamente mezclados continuos, FBR y CSTR. El mismo método fue aplicado a un PFR, pero usando X_B y $t_d = t/\tau$ en lugar de \bar{X}_B y $\bar{t}_d = \bar{t}/\tau$, respectivamente. Para simplificar las expresiones obtenidas, se empleó el tiempo adimensional t_d y el tiempo adimensional promedio \bar{t}_d .

Para cada caso estudiado, se evaluó la correspondiente solución analítica de \bar{X}_B para generar una tabla de valores de \bar{X}_B vs. \bar{t}_d . Luego, a los datos de la tabla, se ajustaron por regresión las funciones propuestas para calcular \bar{t}_d en función de \bar{X}_B . Se probaron una variedad de funciones que fueron evaluadas con el AIC (*Akaike's Information Criterion*). La función con el menor valor de AIC es la mejor. Ese criterio favorece a las funciones más simples sobre aquellas con más parámetros (Akaike, 1974). Las funciones probadas fueron escogidas observando el cumplimiento de las siguientes condiciones matemáticas: \bar{X}_B es siempre creciente con \bar{t}_d , $\bar{X}_B \in [0,1]$, $\lim_{\bar{t}_d \rightarrow 0^+} \bar{X}_B = 0$ y $\lim_{\bar{t}_d \rightarrow \infty} \bar{X}_B = 1$.

Los coeficientes de las funciones seleccionadas para proponerse como correlación fueron redondeados considerando el error asociado a ellos. Para evaluar el ajuste, se empleó el coeficiente de determinación r^2 y el error estándar SE de los residuos. Además, se graficó $\bar{X}_B(\bar{t}_d(\bar{X}))$ vs. \bar{X} . Esto es, para un dado valor de conversión \bar{X} , se empleó la correlación evaluada para estimar el tiempo adimensional $\bar{t}_d(\bar{X})$; luego, se usó la correspondiente solución analítica para calcular la conversión $\bar{X}_B(t_d(\bar{X}))$. De esta manera, mientras mejor es la correlación propuesta para \bar{t}_d , más cerca está $\bar{X}_B(t_d(\bar{X}))$ a \bar{X} ; es decir, más se acerca la gráfica al segmento de 45° entre $(0,0)$ y $(1,1)$.

Para realizar la regresión, se adoptó el criterio de mínimos cuadrados. Es decir, la función objetivo fue la suma de los errores cuadráticos. En algunos casos, los errores fueron ponderados por un factor para mejorar el ajuste a valores bajo de tiempo.

Para partículas con diferentes tamaños, se asumió que la función de masa de probabilidad pmf (*probability mass function*) era conocida. De esa manera, se contó con c pares ordenados (R_{0i}, p_i) , donde p_i es la probabilidad de que una partícula pertenezca a la clase con radio medio R_{0i} . Esta probabilidad es igual a la fracción mísica o volumétrica de las partículas pertenecientes a la clase considerada.

Los τ_i fueron calculados considerando la resistencia controlante (Levenspiel, 2019).

Película controlante:

$$\tau = \alpha R_0^{1.5-2} \quad (14)$$

Reacción controlante:

$$\tau = \alpha R_0 \quad (15)$$

Ceniza controlante:

$$\tau = \alpha R_0^2 \quad (16)$$

La conversión media \hat{X}_B para un dado tiempo de residencia promedio \bar{t} fue calculada considerando la distribución de tamaños de partículas y la solución correspondiente a la resistencia controlante:

$$\hat{X}_B = \sum_{i=1}^c \bar{X}_B \left(\frac{\bar{t}}{\tau_i} \right) p_i \quad (17)$$

Para determinar el tiempo \bar{t} requerido para alcanzar una dada conversión \hat{X}_B , se debe resolver numéricamente la ecuación anterior. En esa tarea, el empleo de las correlaciones propuestas en este trabajo para \hat{X}_B puede reducir notablemente el esfuerzo computacional sin afectar la exactitud del resultado. Ello no es posible con las aproximaciones presentadas por Yagi y Kunii (1961a, 1961b) y Levenspiel (2019) porque son complejas e inexactas para valores bajos de tiempo.

Otra alternativa, con menor costo computacional, que se propone en este trabajo para estimar el tiempo en función de la conversión es el empleo de un modelo simplificado:

1. Calcular el tiempo promedio para conversión completa: $\hat{t} = \prod_{i=1}^c \tau_i^{p_i}$.
2. Para un valor deseado X para la conversión media \hat{X}_B , estimar el tiempo adimensional usando la correlación propuesta en este trabajo para $\bar{t}_d(X)$, considerando la resistencia controlante.
3. Estimar el tiempo de residencia requerido: $\bar{t} = \hat{t} \bar{t}_d(X)$.
4. Verificar la calidad de la estimación calculando $\hat{X}_B(\bar{t})$ considerando la resistencia controlante.

Esta aproximación afecta a la exactitud de los resultados; pero simplifica los cálculos. Por lo tanto, es adecuada para un diseño rápido o para los primeros pasos de un procedimiento de optimización.

El procedimiento descripto es independiente del valor de α empleado para calcular los τ_i ; por ese motivo, se le asignó el valor 1, con las unidades que deba tener para que τ_i tenga las mismas unidades que t . Tal independencia se prueba a continuación:

$$\tau_i = \alpha R_{0i}^\beta \quad (18)$$

$$\hat{t} = \prod_{i=1}^c \tau_i^{p_i} = \alpha \prod_{i=1}^c R_{0i}^{\beta p_i} \quad (19)$$

$$\bar{t} = \hat{t} \bar{t}_d(X) = \bar{t}_d(X) \alpha \prod_{j=1}^c R_{0j}^{\beta p_j} \quad (20)$$

$$\hat{X}_B = \sum_{i=1}^c \bar{X}_B \left(\frac{\bar{t}}{\tau_i} \right) p_i = \sum_{i=1}^c \bar{X}_B \left(\bar{t}_d(X) R_{0i}^{-\beta} \prod_{j=1}^c R_{0j}^{\beta p_j} \right) p_i \quad (21)$$

Resultados

Partículas uniformes

Reactores con flujo pistón

Para los PFR, se puede obtener la solución analítica, tanto para el tiempo como para la conversión, para cualquier resistencia controlante.

Película controlante:

$$t_d = X_B \quad (22)$$

Reacción controlante:

$$t_d = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (23)$$

$$X_B = 1 - (1 - t_d)^3 \quad (24)$$

Ceniza controlante:

$$t_d = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (25)$$

En este trabajo, se obtuvo la solución analítica para X_B resolviendo la ecuación anterior e identificando la solución real entre las múltiples soluciones que existen. La solución real conseguida es la siguiente:

$$X_B = X_1 + X_2 + X_3 \quad (26)$$

$$\gamma = -8t_d^2 + 8\sqrt{t_d^4 - 3t_d^3 + 3t_d^2 - t_d} - 20t_d + 1 \quad (27)$$

$$X_1 = \frac{(1 - i\sqrt{3})(-648t_d - 81)}{432\sqrt[3]{\gamma}} \quad (28)$$

$$X_2 = -\frac{3}{16}(1 + i\sqrt{3})\sqrt[3]{\gamma} \quad (29)$$

$$X_3 = \frac{1}{8}(3 - 4t_d) \quad (30)$$

Dada la complejidad de la solución analítica, se elaboró la siguiente correlación para reemplazarla:

$$X_B = \left(\frac{3.19}{2.19 + t_d^{-1.46}} \right)^{0.32} \quad (31)$$

En la Figura 7, se puede apreciar que el ajuste logrado con la correlación propuesta es adecuado.

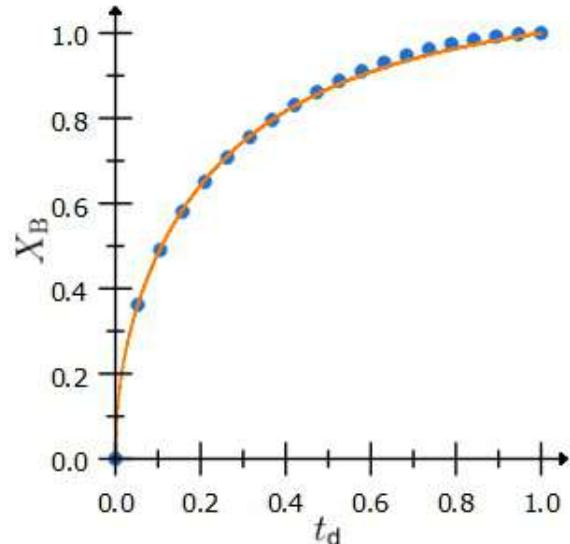


Figura 7: Comparación entre la solución analítica (círculos azules) y la correlación propuesta para X_B (línea naranja). Ceniza controlante. PFR. AIC = -133.8, $r^2 = 1$, SE = 0.01483. Fuente: Elaboración propia.

Reactores perfectamente mezclados

Para los reactores perfectamente mezclados continuos, considerando el caso de película controlante, la Figura 8 muestra que la aproximación tradicionalmente empleada para \bar{X}_B tiene un error creciente para $\bar{t}_d \leq 1$ o $\bar{X}_B \leq 0.63$.

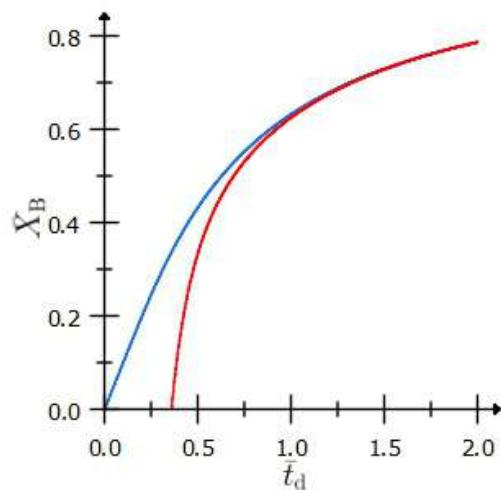


Figura 8: Comparación entre la solución analítica —línea azul, ec. (6)— y la aproximación tradicional para X_B —línea roja, ec. (7)—. Película controlante. FBR y CSTR. Fuente: Elaboración propia.

Debido a ese error y a la imposibilidad de obtener \bar{t}_d analíticamente, se desarrolló la siguiente correlación:

$$\bar{t}_d = 0.079\bar{X}_B - \frac{0.31}{1 - \bar{X}_B^{-0.61}} \quad (32)$$

La Figura 9 presenta la evaluación de la correlación propuesta. Debido a que la línea obtenida (línea naranja) se superpone al segmento de 45° (línea de trazos), la correlación propuesta es adecuada para todo el rango de conversión.

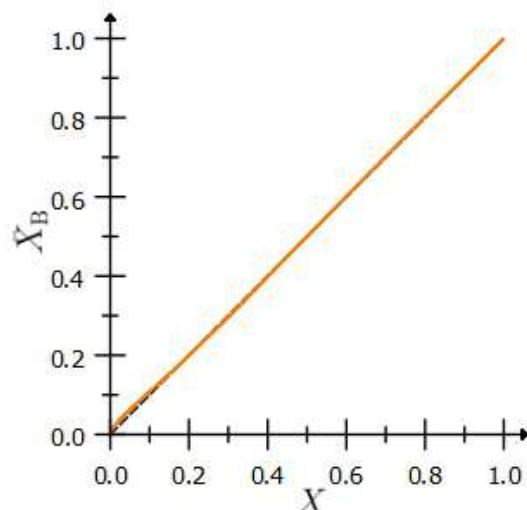


Figura 9: Evaluación de la correlación propuesta para \bar{t}_d . El objetivo es la línea de trazos.
Película controlante. FBR y CSTR. AIC = -146.7, $r^2 = 1$, SE = 0.005763. Fuente: Elaboración propia.

Para el caso de reacción controlante, de acuerdo con la Figura 10, la aproximación tradicionalmente empleada para \bar{X}_B tiene un error creciente para $\bar{t}_d \leq 0.75$ or $\bar{X}_B \leq 0.74$.

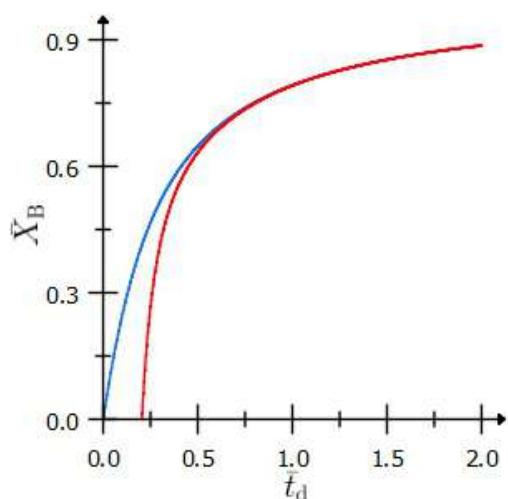


Figura 10: Comparación entre la solución analítica —línea azul, ec. (8)— y la aproximación tradicional para \bar{X}_B —línea roja, ec. (9)—. Reacción controlante. FBR y CSTR. Fuente: Elaboración propia

Debido a ese error y a la imposibilidad de obtener \bar{t}_d analíticamente, se desarrolló la siguiente correlación:

$$\bar{t}_d = 0.033\bar{X}_B - \frac{0.214}{1 - \bar{X}_B^{-0.86}} \quad (33)$$

La Figura 11 presenta la evaluación de la correlación propuesta. La correlación propuesta es adecuada para todo el rango de conversión.

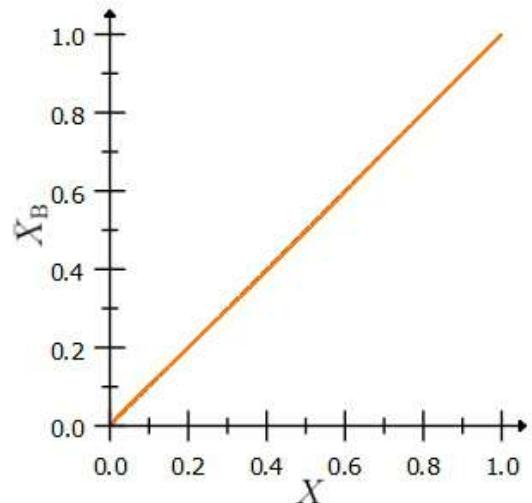


Figura 11: Evaluación de la correlación propuesta para \bar{t}_d . El objetivo es la línea de trazos. Reacción controlante. FBR y CSTR. AIC = -220.1, $r^2 = 1$, SE = 0.0009217.
Fuente: Elaboración propia.

Para el caso de ceniza controlante, de acuerdo con la Figura 12, la aproximación tradicionalmente empleada para \bar{X}_B tiene un error creciente para $\bar{t}_d \leq 0.5$ o $\bar{X}_B \leq 0.73$.

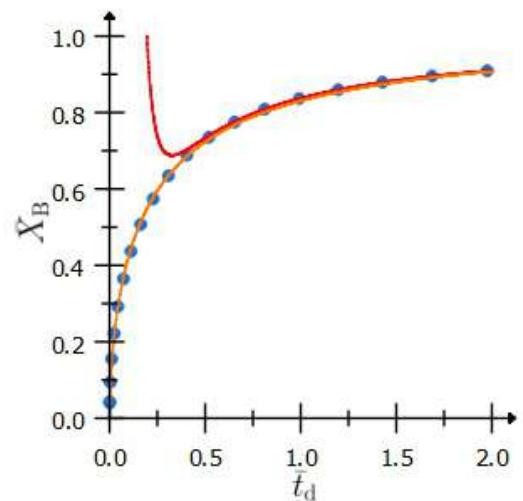


Figura 12: Comparación entre la solución analítica —círculos azules, ec. (4)—, la aproximación tradicional —línea roja, ec. (10)— y la correlación propuesta para \bar{t}_d —línea naranja, ec. (35)—. Ceniza controlante. FBR y CSTR. AIC = -156, $r^2 = 0.9998$, SE = 0.004671.
Fuente: Elaboración propia.

Debido a ese error y a la imposibilidad de obtener \bar{t}_d analíticamente, se desarrolló la siguiente correlación:

$$\bar{t}_d = 0.02\bar{X}_B - \frac{0.37}{1 - \bar{X}_B^{-1.8}} \quad (34)$$

La Figura 13 presenta la evaluación de la correlación propuesta. La correlación propuesta es adecuada para todo el rango de conversión; pero con menor exactitud para $\bar{X}_B \leq 0.4$.

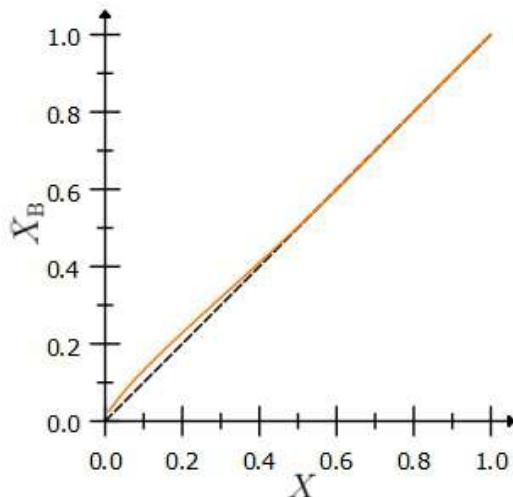


Figura 13: Evaluación de la correlación propuesta para \bar{t}_d . El objetivo es la línea de trazos. Ceniza controlante. FBR y CSTR. AIC = -88.85, $r^2 = 1$, SE = 0.01737.
Fuente: Elaboración propia.

Dada la carga computacional que demanda el cálculo numérico de \bar{X}_B para ceniza controlante, se desarrolló la siguiente correlación:

$$\bar{X}_B = 1 - \frac{1}{(1 + \bar{t}_d^{0.619})^{2.564}} \quad (35)$$

En la Figura 12, se puede apreciar que la correlación propuesta concuerda con la solución numérica.

Partículas no uniformes

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos al aplicar el método simplificado propuesto para el caso en que la alimentación del reactor contenga partículas de diferentes tamaños. Para ello, se tomó como caso de estudio a las distribuciones de tamaño experimentales reportadas por Lu et al. (2015). Dichas distribuciones tienen un diámetro medio de partícula en el intervalo [18 mm, 224 mm]. Dos de las distribuciones seleccionadas, la "a" y la "g", corresponden a los tamaños extremos de partículas; la tercera, la "e", corresponde a tamaños intermedios. De la Tabla 1 a la Tabla 3, se presentan las distribuciones seleccionadas. Los 3 histogramas considerados tienen 5 clases. Para cada clase, se indican el radio medio R_0 y la probabilidad p (igual a la fracción volumétrica de la clase).

i	R_0 (mm)	p
1	4.64	0.3565
2	13.61	0.3735
3	22.58	0.1878
4	31.55	0.0715
5	40.52	0.0107

Tabla 1: Distribución “a” empleada como caso de estudio (Lu et al., 2015)

i	R_0 (mm)	p
1	15.18	0.1039
2	45.14	0.3637
3	75.10	0.3227
4	105.06	0.1679
5	135.02	0.0418

Tabla 2: Distribución “e” empleada como caso de estudio (Lu et al., 2015)

i	R_0 (mm)	p
1	50.18	0.2039
2	150.14	0.3706
3	250.10	0.2801
4	350.06	0.1241
5	450.02	0.0213

Tabla 3: Distribución “g” empleada como caso de estudio (Lu et al., 2015)

Reactores con flujo pistón

Para los PFR, la Tabla 4 presenta los parámetros del modelo simplificado para película controlante. La Figura 14 presenta la evaluación del método propuesto para las tres distribuciones adoptadas como caso de estudio. El error de los resultados es apreciable. La apariencia segmentada de las líneas se debe al bajo número de clases considerados en los histogramas. Cuando el valor de c se incrementa, las líneas se hacen más suaves. Esta sensibilidad al número de clases solo se observó cuando la película es la controlante; para las otras resistencias controlantes, los resultados son prácticamente independientes de c para $c \geq 5$.

a	b	\hat{t}/α de “a” (mm ²)	\hat{t}/α de “e” (mm ²)	\hat{t}/α de “g” (mm ²)
1	2	119.9421	3284.2675	24808.9366

Tabla 4: Parámetros del modelo simplificado para película controlante. Fuente: Elaboración propia.

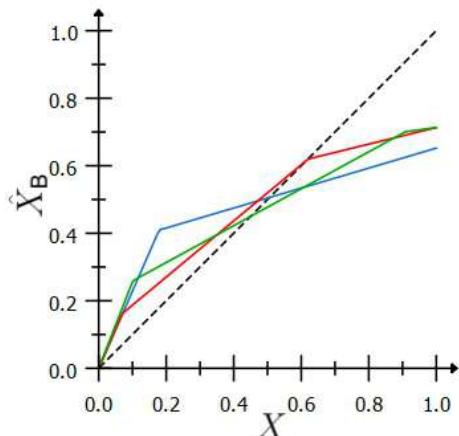


Figura 14: Evaluación para la distribución “a” (línea azul), la “e” (línea roja) y la “g” (línea verde).
Película controlante. PFR. Fuente: Elaboración propia.

La Tabla 5 presenta los parámetros del modelo simplificado para reacción controlante. La Figura 15 presenta la evaluación del método propuesto para las tres distribuciones adoptadas como caso de estudio. Los resultados obtenidos con el método simplificado son aceptables.

a	b	\hat{t}/α de “a” (mm)	\hat{t}/α de “e” (mm)	\hat{t}/α de “g” (mm)
1	1	10.9518	57.3085	157.5085

Tabla 5: Parámetros del modelo simplificado para reacción controlante. Fuente: Elaboración propia.

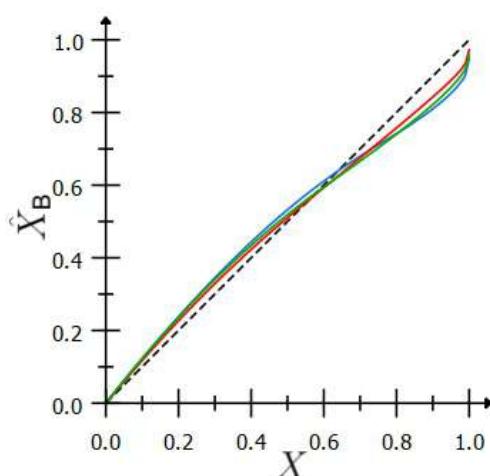


Figura 15: Evaluación para la distribución “a” (línea azul), la “e” (línea roja) y la “g” (línea verde).
Reacción controlante. PFR. Fuente: Elaboración propia.

La Tabla 6 presenta los parámetros del modelo simplificado para ceniza controlante. La Figura 16 presenta la evaluación del método propuesto para las tres distribuciones adoptadas como caso de estudio. Los resultados obtenidos con el método simplificado son aceptables. Sin embargo, se observa un error creciente para valores altos de conversión.

a	b	$\hat{\tau}/\alpha$ de "a" (mm ²)	$\hat{\tau}/\alpha$ de "e" (mm ²)	$\hat{\tau}/\alpha$ de "g" (mm ²)
1	2	119.9421	3284.2675	24808.9366

Tabla 6: Parámetros del modelo simplificado para ceniza controlante. Fuente: Elaboración propia.

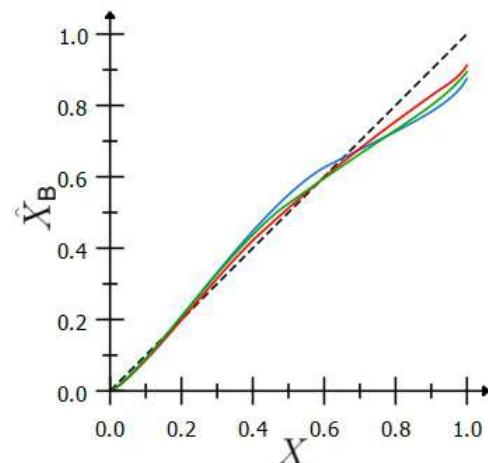


Figura 16: Evaluación para la distribución "a" (línea azul), la "e" (línea roja) y la "g" (línea verde). Ceniza controlante. PFR. Fuente: Elaboración propia.

Reactores perfectamente mezclados

Para los reactores perfectamente mezclados continuos, la Tabla 7 presenta los parámetros del modelo simplificado correspondientes para película controlante. La Figura 17 presenta la evaluación del método propuesto para las tres distribuciones adoptadas como caso de estudio. Los resultados obtenidos son regulares. Se observa que los mayores errores ocurren para valores de conversión cercanos a 0.2 y 0.8.

a	b	$\hat{\tau}/\alpha$ de "a" (mm ²)	$\hat{\tau}/\alpha$ de "e" (mm ²)	$\hat{\tau}/\alpha$ de "g" (mm ²)
1	2	119.9421	3284.2675	24808.9366

Tabla 7: Parámetros del modelo simplificado para película controlante. Fuente: Elaboración propia.

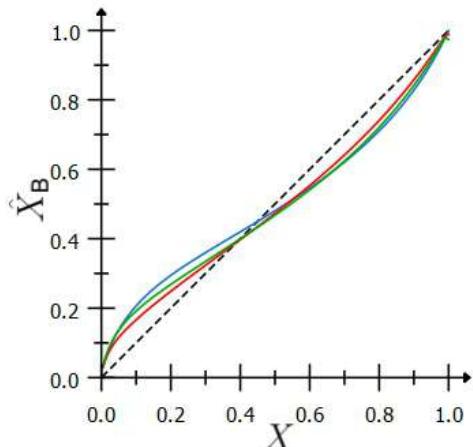


Figura 17: Evaluación para la distribución “a” (línea azul), la “e” (línea roja) y la “g” (línea verde). Película controlante. FBR y CSTR. Fuente: Elaboración propia.

La Tabla 8 presenta los parámetros del modelo simplificado para reacción controlante. La Figura 18 presenta la evaluación del método propuesto para las tres distribuciones adoptadas como caso de estudio. Los resultados obtenidos con el método simplificado son aceptables para todas las distribuciones.

a	b	\hat{t}/α de “a” (mm)	\hat{t}/α de “e” (mm)	\hat{t}/α de “g” (mm)
1	1	10.9518	57.3085	157.5085

Tabla 8: Parámetros del modelo simplificado para reacción controlante. Fuente: Elaboración propia.

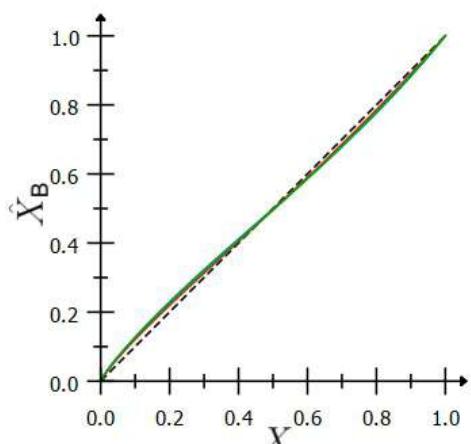


Figura 18: Evaluación para la distribución “a” (línea azul), la “e” (línea roja) y la “g” (línea verde). Reacción controlante. FBR y CSTR. Fuente: Elaboración propia.

La Tabla 9 presenta los parámetros del modelo simplificado para ceniza controlante. La Figura 19 presenta la evaluación del método propuesto para las tres distribuciones adoptadas como caso de estudio. Los resultados obtenidos con el método simplificado son regulares. Los mayores errores ocurren para valores de conversión cercanos a 0.2 y 0.8.

a	b	\hat{t}/α de "a" (mm ²)	\hat{t}/α de "e" (mm ²)	\hat{t}/α de "g" (mm ²)
1	2	119.9421	3284.2675	24808.9366

Tabla 9: Parámetros del modelo simplificado para ceniza controlante. Fuente: Elaboración propia.

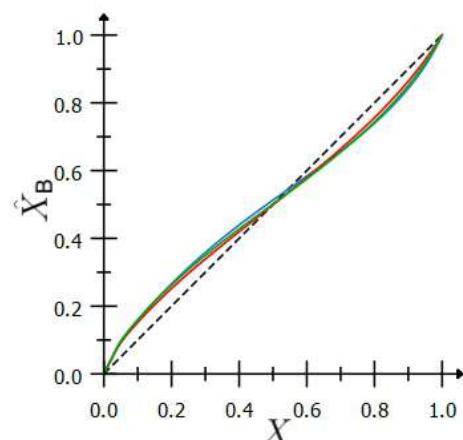


Figura 19: Evaluación para la distribución "a" (línea azul), la "e" (línea roja) y la "g" (línea verde).
Ceniza controlante. FBR y CSTR. Fuente: Elaboración propia.

Discusión

Cuando las partículas son uniformes, los reactores con flujo pistón no presentan mayores inconvenientes: se pueden obtener las expresiones analíticas tanto de $X_B(t_d)$ como de $t_d(X_B)$. Sin embargo, como la expresión obtenida para la conversión en función del tiempo es algebraicamente compleja para el caso de ceniza controlante, se desarrolló una correlación, ec. (31), que reproduce con gran fidelidad la solución exacta (Figura 7).

En reactores perfectamente mezclados, las series de Taylor clásicas (Levenspiel, 2019; Yagi & Kunii, 1961a, 1961b) deterioran su desempeño en valores bajos y medios de tiempo adimensional y conversión. En cambio, las correlaciones propuestas en el presente trabajo —ecs. (32)-(35)— mantienen la exactitud en todo el rango de conversión y tiempo. Además, ya expresan el tiempo \bar{t}_d en función de la conversión \bar{X}_B , lo que evita tener que recurrir a resoluciones numéricas costosas cuando se está realizando un diseño preliminar o se está en los primeros pasos de un algoritmo de optimización.

Desde el punto de vista físico, las funciones propuestas respetan las condiciones de frontera y monotonicidad exigidas. Asimismo, su curvatura reproduce el régimen cinético dominante en cada caso, lo que se refleja en las métricas de desempeño (*AIC* para la selección funcional, r^2 y *SE* para el ajuste), complementadas con validaciones “*y* vs. *y estimado*” próximas a la recta identidad.

Para tamaños de partícula no uniformes, las correlaciones propuestas en este trabajo ofrecen dos alternativas: (i) cálculo exacto del tiempo de reacción a través de la solución numérica de las ecs. (12)-(13) y (17), pero con un costo computacional reducido; (ii) un método simplificado de muy bajo costo computacional. Cualitativamente, el método simplificado es aceptable, en términos de error global, para reactores con flujo pistón con reacción o ceniza controlante, y reactores perfectamente agitados con reacción controlante. En cambio, el desempeño es regular para los reactores perfectamente agitados con película controlante o ceniza controlante. Los resultados son sensibles al número de clases de tamizado para los reactores con flujo pistón con película controlante. Esta sensibilidad es prácticamente nula para reacción controlante o ceniza controlante cuando la cantidad de clases es mayor que 5.

Conclusiones

En este trabajo, se propusieron nuevas correlaciones para estimar la conversión y el tiempo de residencia para sistemas donde el modelo de núcleo decreciente es aplicable con partículas uniformes. Se consideraron distintas resistencias controlantes para reactores con flujo pistón y para reactores perfectamente mezclados continuos. Las correlaciones propuestas en el presente trabajo son más exactas y simples que las aproximaciones tradicionalmente empleadas. Luego, se extendió la aplicación de las correlaciones propuestas al caso de partículas con tamaños no uniformes. Si bien esa aplicación requiere solución numérica, la demanda computacional es mucho menor que la requerida al emplear las aproximaciones tradicionales. Finalmente, se propuso un método simplificado para partículas no uniformes que no requiere solución numérica. Los resultados obtenidos con ese método son aceptables para un diseño rápido o en las primeras etapas de una optimización.

Referencias

- Akaike, H. (1974). A new look at the statistical model identification. *IEEE Transactions on Automatic Control*, 19(6), 716-723. <https://doi.org/10.1109/TAC.1974.1100705>
- Froment, G. F., De Wilde, J., & Bischoff, K. B. (2011). *Chemical reactor analysis and design* (3rd ed). Wiley.
- Levenspiel, O. (2019). *Chemical reaction engineering* (3rd ed). Wiley.
- Lu, H., Guo, X., Liu, Y., & Gong, X. (2015). Effect of Particle Size on Flow Mode and Flow Characteristics of Pulverized Coal. *KONA Powder and Particle Journal*, 32(0), 143-153. <https://doi.org/10.14356/kona.2015002>

- Wen, C. Y. (1968). Noncatalytic heterogeneous solid-fluid reaction models. *Industrial & Engineering Chemistry*, 60(9), 34-54. <https://doi.org/10.1021/ie50705a007>
- Yagi, S., & Kunii, D. (1955). Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds. *Symposium (International) on Combustion*, 5(1), 231-244. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(55\)80033-1](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(55)80033-1)
- Yagi, S., & Kunii, D. (1961a). Fluidized-solids reactors with continuous solids feed—I: Residence time of particles in fluidized beds. *Chemical Engineering Science*, 16(3-4), 364-371. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(61\)80043-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(61)80043-2)
- Yagi, S., & Kunii, D. (1961b). Fluidized-solids reactors with continuous solids feed—II. *Chemical Engineering Science*, 16(3-4), 372-379. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(61\)80044-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(61)80044-4)