

Modelo Generalizado de Reacciones en Serie de Primer Orden en Reactores y Biorreactores de Mezcla Completa

David Herrera-López¹; Noemí Rinderknecht-Seijas²; Sergio Caffarel-Méndez³; Héctor M. Poggi-Varaldo¹.

Resumen

En el presente trabajo, se generalizó el modelo de reacciones de primer orden consecutivas en serie en un reactor de mezcla completa en fase condensada. Se obtuvieron soluciones algebraicas para las concentraciones normalizadas del compuesto madre, especies intermedias, y compuesto producto final. También se demostró que solamente existen soluciones algebraicas para la concentración máxima de la especie A_2 y el tiempo de retención en que dicha concentración es alcanzada $\tau_{A_2, \max}$, pero no para las demás especies intermedias. Finalmente, se simuló la dechloración reductiva de PCE de cuatro pasos y cinco especies químicas utilizando el presente modelo. Se concluye que el modelo generalizado de reacciones de primer orden en serie, puede ser útil en varias aplicaciones de tratamiento de efluentes con compuestos órgano-clorados sujetos a dechloración reductiva.

Palabras clave: Modelo, primer orden, reacciones serie, reactor mezcla completa

Titulo Rápido:

“Modelo generalizado de reacciones en serie...”

Abstract

In this work, we have generalized the model of consecutive series first order reactions in a continuous stirred tank reactor (liquid phase). Normalized concentrations of chemical species involved were given by easy, algebraic equations. Also, algebraic equations were developed for defining the maximum concentration of species A_2 and the hydraulic retention time $\tau_{A_2, \max}$ at which this concentration occurs. It is shown the impossibility of finding easy algebraic equations for the maximum concentration of the other chemical species (other than A_2) involved and their corresponding hydraulic retention times. Finally, a simulation of the reductive dechlorination of perchloroethylene in a methanogenic fluidized bed bioreactor using the general model was included. It can be concluded that the general model of series, first order reactions may be useful for modelling some applications of wastewater treatment such as the anaerobic treatment of halogenated organic compounds.

Key words: Continuous stirred tank reactor, first order, model, series reactions.

Acerca de los autores...

¹ CINVESTAV-IPN, Departamento de Biotecnología y Bioingeniería, Grupo de Biotecnología Ambiental, México. e mail: hectorpoggi2001@yahoo.com

² ESIQIE-IPN, División de Ciencias Básicas, Unidad Adolfo López Mateos, México.

³ TESE, Control de Proyectos de Investigación, Ecatepec, Estado de México.

Introducción

En los reactores químicos y bioquímicos, muchas veces el modelo de reacción involucra reacciones consecutivas en serie, como son los casos de la dechloración reductiva del percloroetileno y algunos clorofenoles con grado de sustitución intermedia (Zárate-Segura *et al.*, 2004 a, b; Garibay-Orijel *et al.*, 2005; van Eekert *et al.*, 2001). En la literatura, se ha resuelto el modelo reactivo para el caso de dos pasos y tres especies ($A \rightarrow R \rightarrow S$), alcanzando soluciones algebraicas relativamente simples para los casos del reactor en flujo pistón y de mezcla completa (Levenspiel, 1998). Sin embargo, en aplicaciones químicas y ambientales, a menudo se encuentra el caso de reacciones de primer orden consecutivas en serie con más de dos pasos, como en la dechloración reductiva de compuestos órgano-clorados, citado anteriormente, y por ejemplo la dechloración reductiva del percloroetileno dada por la Ec. [1].

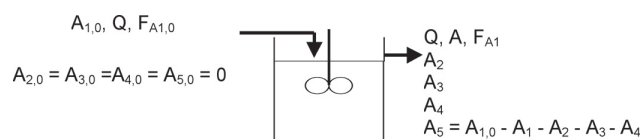


Figura 1. Esquema de reactor de mezcla completa. $A_{j,0}$ es la concentración de la especie j en la alimentación; A_j es la concentración de la especie j en el licor del reactor y en la corriente de salida, Q es el gasto de alimentación en m^3/s (es igual al gasto de salida); $F_{A_j,0}$ = flujo de la especie A_j en mol/s a la entrada del reactor y F_{A_j} = flujo de la especie A_j a la salida del reactor en mol/s

El presente documento tiene como objetivo generalizar el modelo de reacciones de primer orden consecutivas en serie para más de dos pasos (“ p ” pasos y “ $p+1$ ” especies químicas, incluyendo el compuesto madre y el compuesto final), en reactores o biorreactores de mezcla completa en fase líquida. Las demostraciones detalladas correspondientes a los apéndices citados están disponibles por correo electrónico y en formato .pdf para solo lectura, para el lector interesado.

Desarrollo del modelo generalizado a “ p ” pasos con “ $p + 1$ ” compuestos

Se supondrá que las reacciones son de primer orden. En un caso de interés bioquímico y ambiental en que las reacciones bioquímicas son de tipo hiperbólico (Monod y Michaelis-Menten), se puede demostrar que tales cinéticas se aproximarán a pseudo primer orden del tipo de la Ec. [2] cuando las concentraciones del sustrato son bajas (Gòdia-Casablanca *et al.*, 1998; Apéndice 1).

La expresión cinética de primer orden puede presentarse como sigue:

$$r_j = r'_{\max,j} A_j \quad [2]$$

donde

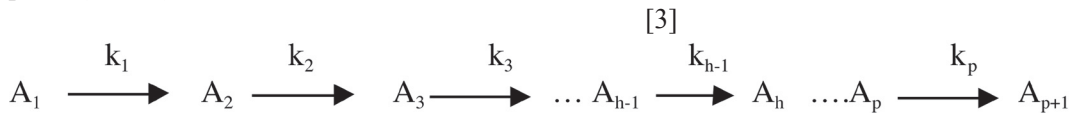
r_j = Velocidad de consumo de la especie j ($\text{mol}/(\text{m}^3 \text{ s})$)

$r'_{\max,j} = k_j$ = constante de reacción de pseudo primer orden ($1/\text{s}$)

Por otro lado, aquí se considerará un reactor de mezcla completa en fase líquida como el descrito en la Fig. 1. Si se generaliza a un biorreactor, el biocatalizador se puede considerar homogéneamente suspendido y mezclado en el seno de la unidad, con las suposiciones adicionales de que

la transferencia de masa interfase es rápida, y si hubiera alguna resistencia de transferencia de masa en los flóculos mezclados del biocatalizador, ésta se agrupará en la constante cinética $r'_{\max,j}$ de la Ec. [2] (parámetro agrupado, “lumped parameter”).

Lema 1: Sea un reactor de mezcla completa como el de la Fig. 1 y un sistema de reacciones en serie consecutivas de primer orden (o pseudo primer orden) que involucren “p” pasos (Ec. [3]).



Es posible inferir por inducción completa, las ecuaciones para las concentraciones normalizadas de las especies químicas como sigue (demostración en Apéndice 2):

La concentración normalizada del compuesto madre será:

$$\frac{A_1}{A_{1,0}} = \frac{1}{(1 + k_1\tau)} \quad [4]$$

donde τ = Tiempo de residencia en un reactor de mezcla completa.

La concentración normalizada de una especie intermedia genérica “h” generada en el paso “h-1” de reacción, será

$$\frac{A_h}{A_{1,0}} = \frac{\prod_{i=1}^{h-1} (k_i\tau)}{\prod_{j=1}^h (1 + k_j\tau)} \quad [5]$$

La concentración normalizada de la especie producto final A_{p+1} será:

$$\frac{A_{p+1}}{A_{1,0}} = \frac{\prod_{i=1}^p (k_i\tau)}{\prod_{j=1}^p (1 + k_j\tau)} = \prod_{i=1}^p \left(\frac{k_i\tau}{(1 + k_i\tau)} \right) \quad [6]$$

Lema 2. En un sistema de reacciones consecutivas en serie de primer orden en un reactor o biorreactor de mezcla completa y fase líquida, el tiempo de retención para que la especie intermedia A_2 alcance concentración máxima ($\tau_{A_2,\max}$) y la concentración máxima alcanzada ($A_{2,\max}$), vienen dadas por ecuaciones algebraicas relativamente simples que son función de las constantes cinéticas k_1 y k_2 , como sigue (Apéndice 3):

$$\tau_{A_2,\max} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} \quad [7]$$

$$\frac{A_{2,\max}}{A_1} = \frac{1}{\left[\left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{1}{2}} + 1 \right]^2} \quad [8]$$

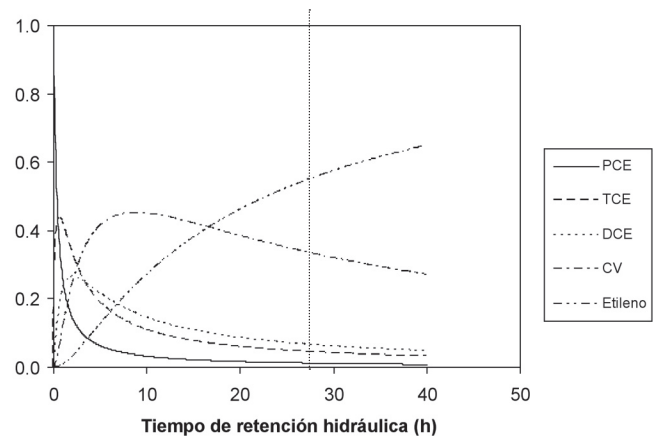


Figura 2. Simulación de la decloración reductiva del percloroetileno (PCE) en un reactor anaerobio de mezcla completa. Se consideró $k_1 = 3$ 1/h, $k_2 = 0.8$ 1/h, $k_3 = 0.5$ 1/h, $k_4 = 0.06$ 1/h y $A_{1,0} = 40$ mg/L = 0.2 mM = 200 mM. (TCE = Tricloroetileno; DCE = Dicloroetileno y CV = Cloruro de vinilo).

Lema 3. No existen fórmulas algebraicas simples para determinar los tiempos de retención en que las concentraciones de especies intermedias $A_3, A_4, \dots, A_h, \dots, A_p$ son máximas. Asimismo, tampoco existen fórmulas algebraicas simples para los valores máximos alcanzados por dichas especies (Apéndice 4). Todas estas magnitudes características deberán determinarse por métodos numéricos y/o simulación.

Simulación de decloración reductiva del percloroetileno

En este apartado se expone la simulación para las concentraciones normalizadas de un sistema de reacciones de primer orden consecutivas en serie (Ec. [3]) en función del tiempo de retención hidráulico (intervalo 0 a 36 h) en un reactor de mezcla completa (Fig. 1). El ejemplo representa el caso de la decloración reductiva del percloroetileno en reactores anaerobios metanogénicos, donde se encuentra acumulación relativa de tricloroetileno y cloruro de vinilo (Zárate-Segura *et al.*, 2004 b). Se considera $k_1 = 3$ 1/h, $k_2 = 0.8$ 1/h, $k_3 = 0.5$ 1/h, $k_4 = 0.06$ 1/h y que $A_{1,0} = 40$ mg/L = 0.2 mM = 200 μ M.

En la Fig. 2 se observa que la máxima acumulación de tricloroetileno (TCE), dicloroetileno (DCE) y cloruro de vinilo (CV) ocurren aproximadamente a τ del orden de 0.7, 2, y 8.9 h, respectivamente. A $\tau = 24$ h, todos los intermediarios excepto el CV tienen concentraciones normalizadas menores a 0.1 y seguirán descendiendo asintóticamente a cero si se aumenta el tiempo de retención hidráulica de operación. La concentración de CV es relativamente elevada a $\tau = 24$ h, y la simulación sugiere que persistirán valores altos, aún aumentando significativamente el τ de operación.

La simulación predice razonablemente bien los resultados experimentales de PCE, TCE, DCE y CV en el efluente de un reactor anaerobio de lecho fluidizado (RANLEF) operado a 35°C con un tiempo de retención hidráulica de 24 h (Zárate Segura *et al.*, 2004 b). Cabe aclarar que el RANLEF operó con razones de recirculación muy altas ($Q_r/Q = 1000$ ó más, Q_r gasto de recirculación, Q gasto de alimentación) por lo que puede considerarse mezcla completa (Levenspiel, 1998). Las concentraciones (normalizadas) obtenidas por Zárate-Segura *et al.* (2004b) fueron 0.014, 0.048, 0.075, 0.37 para PCE, TCE, DCE, y CV, respectivamente, mientras que la presente simulación arroja valores de 0.014, 0.049, 0.072, y 0.355 para ese conjunto de especies.

Por otra parte, no parece necesario incluir cinéticas de inhibición en las reacciones propuestas (Gòdia-Casablanca *et al.*, 1998), particularmente para τ largos, en los cuales las concentraciones de los compuestos es baja y por tanto sus interacciones inhibitorias podrían estimarse como despreciables. Seguramente, la consideración de cinéticas inhibitorias complicaría la solución algebraica del modelo.

Conclusiones

Se generalizó el modelo de reacciones de primer orden consecutivas en serie en un reactor de mezcla completa en fase condensada. Se obtuvieron soluciones algebraicas generales para las concentraciones normalizadas del compuesto madre, especies intermedias, y compuesto producto final. Se demostró que solamente existen soluciones algebraicas para la concentración máxima de la especie A_2 y el tiempo de retención en que dicha concentración es alcanzada $\tau_{A_2, \max}$, pero no para las demás especies intermedias. También se simuló la decloración reductiva de PCE de cuatro pasos y cinco especies químicas, utilizando el presente modelo.

Finalmente, el modelo generalizado de reacciones de primer orden en serie puede ser útil en varias aplicaciones de tratamiento de efluentes, por ejemplo el tratamiento de efluentes con compuestos órgano-clorados sujetos a decloración reductiva.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del CoSNET-SEP (Proyecto 1013,04-P), del TESE, del CINVESTAV, y el apoyo del CONACYT bajo la forma de una beca de posgrado a uno de ellos (DH-L).

Referencias...

- Garibay-Orijel, C., Ríos-Leal E., García-Mena J., Poggi-Varaldo H.M. (2005). "2,4,6-Trichlorophenol and phenol removal in methanogenic and partially aerated methanogenic conditions in a fluidized bed bioreactor", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (10) 1180-1187.
- Gòdia-Casablanca F., López-Santini J., Casas-Alvero C., González Anadón G., Lafuente-Sancho F.J., Montesinos-Seguí J.L., Solà-Ferrando C., Valero-Barranco F. (1998) *Ingeniería bioquímica*, Editorial Síntesis, Madrid, España, pp. 60-62.
- Levenspiel O. (1998) *Ingeniería de las reacciones químicas*, 2ª Edición. Limusa-Wiley, México, pp. 196-198.
- van Eekert M., Schröder T., van Rhee A., Stams A., Schraa G. Field J. (2001) "Constitutive dechlorination of chlorinated ethenes by a methanol-degrading methanogenic consortium". *Bioresour. Technol.* 77(2): 163-170.
- Zárate-Segura P.B., Ríos-Leal E., Esparza-García F.J., García-Mena J., Sanz J.L., Zaiat M., Poggi-Varaldo H.M. (2004 a). "Remoción de Percloroetileno en dos Tipos de Sistemas Anaerobios Continuos", *Interciencia*, 29 (10):562-568.
- Zárate-Segura, P.B., Ríos-Leal E., Esparza-García F.J., García-Mena J., Sanz J.L., Zaiat M. and Poggi-Varaldo H.M. (2004b). "Perchloroethylene removal in anaerobic fluidized bed bioreactor", In: A.R. Gavaskar and A.S.C. Chen (Eds.). *Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds—2004*. ISBN 1-57477-145-0, Paper 3D-34, Battelle Press, Columbus, OH.

Notación...

especie química j y concentración de la especie química j	A_j
en la corriente de salida del reactor	A_j
concentración de la especie química j	$A_{j,0}$
en la alimentación al reactor	CV
cloruro de vinilo	DCE
dicloroetileno	F
flujo molar de entrada o salida a un reactor	PCE
percloroetileno	Q
gasto de alimentación	Q_r
gasto de recirculación	RANLEF
reactor anaerobio de lecho fluidizado	r_j
tasa de consumo de A_j , en mol/(m ³ s)	r_{maxj}
constante cinética deseudoprimer orden en 1/s	TCE
tricloroetileno	

Letras griegas...

tiempo de retención hidráulica	τ
símbolo matemático para productoria	π