

ESTIMACIÓN DEL TIEMPO DE RESIDENCIA PARA REACCIONES FLUIDO-SÓLIDO CON PARTÍCULAS DE DIFERENTES TAMAÑOS

Tarifa, Enrique E.^{1 2}; Martínez, Sergio L.¹; Franco Domínguez, S.¹; Núñez, Álvaro F.¹

¹ Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Jujuy

² CONICET

* etarifa@fi.unju.edu.ar; smartinez@fi.unju.edu.ar; sfrancodominguez@fi.unju.edu.ar; afnunez@fi.unju.edu.ar

RESUMEN: La estimación del tiempo de residencia requerido para lograr una conversión deseada en una reacción fluido-sólido demanda un gran esfuerzo computacional. Este esfuerzo es aún mayor cuando las partículas sólidas tienen tamaños diferentes. Por ese motivo, es de interés desarrollar modelos simplificados que permitan realizar dicha estimación con un menor esfuerzo. En este trabajo, se proponen modelos simplificados 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. Los modelos que se proponen fueron desarrollados para reactores con flujo pistón y para reactores perfectamente mezclados continuos. Estos modelos son de dos tipos: correlaciones y redes neuronales artificiales. Para desarrollar las correlaciones, se seleccionaron funciones que cumplen con determinadas condiciones matemáticas. Estas funciones luego fueron ajustadas por regresión. Por otra parte, se probaron diferentes estructuras de redes neuronales artificiales hasta encontrar la que minimiza el error de prueba. Tanto para ajustar las correlaciones como para entrenar las redes neuronales, se emplearon datos obtenidos a partir de resolver el modelo de núcleo decreciente considerando distintas etapas controlantes.

Palabras claves: Núcleo decreciente, correlaciones, redes neuronales artificiales.

ABSTRACT: The estimation of the residence time required to achieve a desired conversion in a fluid-solid reaction demands a great computational effort. This effort is even greater when the solid particles have different sizes. For this reason, it is of interest to develop simplified models that allow such estimation with less effort. In this work, simplified models are proposed for the case of heterogeneous reactions that can be represented with the shrinking-core model, with controlling resistance in the mass transfer through the film, in the chemical reaction or in the diffusion through the ash. The proposed models were developed for plug flow reactors and for continuous perfectly mixed reactors. These models are of two types: correlations and artificial neural networks. To develop the correlations, functions that meet certain mathematical conditions were selected. These functions were then fitted by regression. In addition, different structures of artificial neural networks were tested until the one that minimizes the test error was found. Both to adjust the correlations and to train the neural networks, data obtained from solving the shrinking-core model considering different controlling stages were used.

Keywords: Shrinking core, correlations, artificial neural networks.

INTRODUCCIÓN

Las reacciones entre fluidos y sólidos desempeñan un papel crucial en la industria química. Por esa razón, es de gran interés desarrollar modelos para ese tipo de reacciones. Uno de los primeros estudios sobre los aspectos generales de esas reacciones fue realizado por Wen (1968). En ese trabajo, se plantean 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 se aplica 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. En el

SCM, la reacción ocurre en la superficie del núcleo del reactivo que aún no reaccionó. Este núcleo se contrae a medida que avanza la reacción, 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 utiliza para determinar la conversión en función del tiempo de residencia, y viceversa. En ciertas situaciones, se puede obtener una solución analítica. Sin embargo, en la mayoría de los casos, es necesario emplear métodos numéricos, lo que conlleva una considerable carga computacional.

Lo expuesto llevó al desarrollo de correlaciones que permiten estimar las variables de interés sin la necesidad de utilizar métodos numéricos. Yagi y Kunii (1961a, 1961b) y Levenspiel (2019) presentaron correlaciones que son comúnmente utilizadas en el cálculo de reactores. No obstante, dichas correlaciones son aplicables solo cuando el tamaño de las partículas es uniforme. Cuando las

partículas tienen diferentes tamaños, el modelo es más complejo, y tanto el cálculo de la conversión como el del tiempo de residencia son únicamente posibles en forma numérica. Sin embargo, es el cálculo del tiempo de residencia el que demanda un mayor esfuerzo computacional.

En el presente trabajo, para partículas de diferentes tamaños, se proponen modelos simplificados para reacciones heterogéneas representadas por 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. Los modelos que se proponen fueron desarrollados para reactores con flujo pistón, los PFR (*plug flow reactors*), y para reactores perfectamente mezclados, tales como los FBR (*fluidized-bed reactors*) y los CSTR (*continuous stirred tank reactor*). Los modelos desarrollados para estimar el tiempo de residencia requerido para alcanzar una conversión deseada son de dos tipos: correlaciones y RNA (redes neuronales artificiales). Tanto para ajustar las correlaciones como para entrenar las RNA, se emplearon datos obtenidos a partir de resolver el modelo de núcleo decreciente considerando distintas etapas controlantes.

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 avanza hacia el interior de la partícula. El núcleo que queda sin reaccionar, con radio r_c , va disminuyendo su tamaño con el tiempo, dejando atrás una capa de ceniza. En este proceso, el tamaño de la partícula se mantiene constante. La Fig. 1 presenta la evolución del perfil de concentración C_B del sólido a medida que el frente de reacción avanza con el tiempo. La Fig. 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 $r = r_c$.

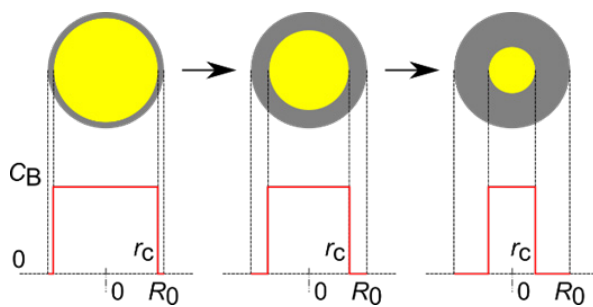


Figura 1: Concentración del sólido B en el SCM

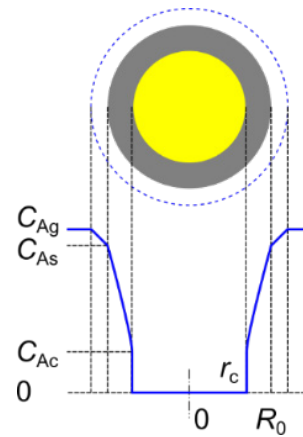


Figura 2: Concentración del fluido A en el SCM

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

3.1 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 uniforme. A continuación, se presentan las ecuaciones producidas por el SCM cuando se identifican distintas resistencias controlantes.

3.1.1 Película controlante

La Fig. 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.

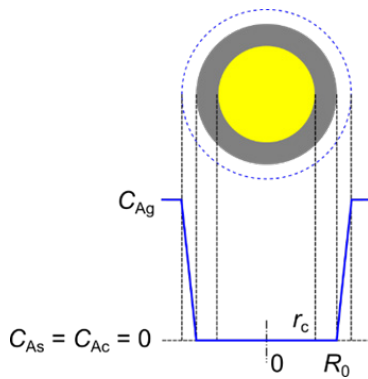


Figura 3: Concentración del fluido A para película controlante

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.

3.1.2 Reacción controlante

La Fig. 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.

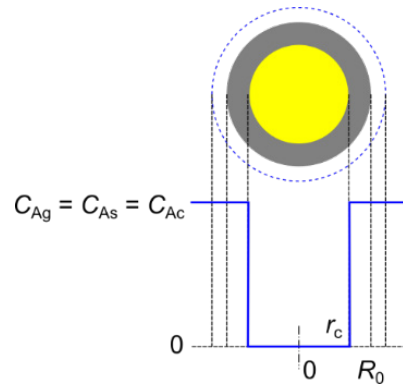


Figura 4: Concentración del fluido A para reacción controlante

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.

3.1.3 Ceniza controlante

La Fig. 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.

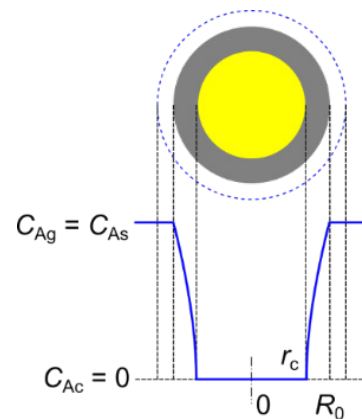


Figura 5: Concentración del fluido A para ceniza controlante

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

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

No obstante, para obtener $\bar{X}_B$, se debe resolver numéricamente la ecuación anterior.

3.2 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.

A continuación, se presentan las soluciones analíticas para la conversión considerando 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 ninguno de los casos.

Película controlante:

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

Reacción controlante:

$$\bar{X}_B = 3 \frac{\bar{t}}{\tau} - 6 \left(\frac{\bar{t}}{\tau} \right)^2 + 6 \left(\frac{\bar{t}}{\tau} \right)^3 (1 - e^{-\tau/\bar{t}}) \quad (7)$$

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 Fig. 6. En el histograma de esa figura, $F(R_i)$ es el caudal de alimentación de sólidos correspondiente a la clase de partículas con radio medio R_i . Por lo tanto, se tiene:

$$F_0 = \sum_{i=1}^m F_0(R_{0i}) \quad (8)$$

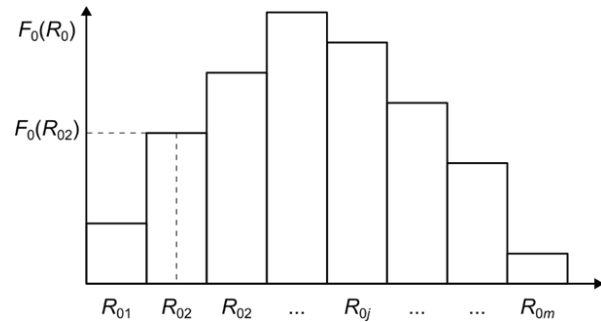


Figura 6: Histograma de radios de partículas

En este caso, la conversión media para un PFR puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$\bar{X}_B = \sum_{i=1}^m X_B(R_{0i}) F_0(R_{0i}) / F_0 \quad (9)$$

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

$$\bar{X}_B = \sum_{i=1}^m \bar{X}_B(R_{0i}) F_0(R_{0i}) / F_0 \quad (10)$$

Nuevamente, las expresiones obtenidas para la conversión media son bastante complejas, y el cálculo del tiempo de reacción requiere el empleo de métodos numéricos.

MÉTODO

5.1 Cálculo de la conversión promedio

En esta sección, se explica el método empleado para el caso de un reactor perfectamente mezclado continuo. El mismo método fue aplicado a un PFR, pero usando $\bar{X}_B$ y $\bar{t}$ en lugar de X_B y t , respectivamente.

Para cada caso estudiado, se evaluó la correspondiente solución numérica de $\bar{X}_B$ para generar una tabla de valores de $\bar{X}_B$ vs. $\bar{t}$. Luego, a los datos de la tabla, se ajustaron los modelos simplificados para calcular $\bar{t}$ en función de $\bar{X}_B$.

Se asumió que la función de masa de probabilidad pmf de los tamaños de partículas (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 másica o volumétrica de las partículas pertenecientes a la clase considerada.

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

Película controlante:

$$\tau = \alpha R_0^{1.5-2} \quad (11)$$

Para el caso de estudio, se adoptó el valor 2 para el exponente.

Reacción controlante:

$$\tau = \alpha R_0 \quad (12)$$

Ceniza controlante:

$$\tau = \alpha R_0^2 \quad (13)$$

La conversión media $\hat{X}_B$ para un dado tiempo de residencia promedio $\hat{t}$ fue calculada considerando la distribución de tamaños de partículas y la solución correspondiente a la resistencia controlante (Levenspiel, 2019).

$$\hat{X}_B = \sum_{i=1}^c \bar{X}_B \left(\frac{\bar{t}}{\tau_i} \right) p_i = \sum_{i=1}^c \bar{X}_B \left(\frac{\bar{t}}{\alpha R_{0,i}^\beta} \right) p_i \quad (14)$$

El valor de α puede ser calculado o medido. En este trabajo, se le asignó el valor 1; por lo tanto, puede recuperarse el verdadero $\bar{t}$ multiplicando por α al valor reportado para $\bar{t}$ por los modelos simplificados.

5.2 Regresión

Para llevar a cabo la regresión de las correlaciones que se desarrollaron en este trabajo, se empleó el lenguaje de programación Python 3.10.4 junto a la librería `scipy.optimize`. Esa librería contiene la función `curve_fit`, la cual adopta el criterio de mínimos cuadrados para llevar a cabo el ajuste de las funciones suministradas.

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: $\bar{t}$ es siempre creciente con:

$$\lim_{\hat{X}_B \rightarrow 0^+} \bar{t} = 0 \text{ y } \lim_{\hat{X}_B \rightarrow 1} \bar{t} = \infty$$

Los coeficientes de las funciones seleccionadas fueron redondeados considerando el error asociado a ellos. Para evaluar el ajuste, se empleó el coeficiente de determinación r^2 .

5.3 Redes neuronales artificiales

La estructura básica de una RNA consiste en unidades de procesamiento —las neuronas artificiales— configuradas como un modelo simplificado de las neuronas biológicas (Fig. 7). Las neuronas están interconectadas y organizadas en capas.

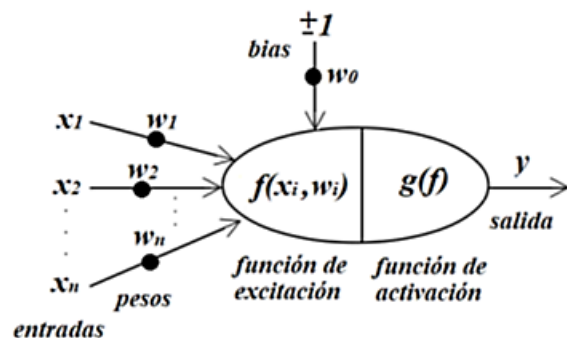


Figura 7: Modelo de una neurona artificial

En el modelo general de una neurona artificial, se pueden reconocer los siguientes elementos básicos:

- Un conjunto de datos de entrada ($x_1 \dots x_n$) provenientes del exterior de la RNA o de otras neuronas internas.
- Un conjunto de coeficientes, denominados pesos ($w_1 \dots w_n$), que multiplican a sus respectivas entradas y determinan el comportamiento de cada neurona.
- Una entrada especial —el bias— que recibe un valor fijo (± 1). Este parámetro tiene asociado un coeficiente de peso w_0 .
- Una función de entrada $f(x_i, w_i)$ —la función de excitación— que combina linealmente a las entradas moduladas por los pesos.
- Una función de salida $g(f)$ —identificada como función de activación— que procesa el resultado de la función de excitación para producir el resultado que se asigna a la variable de salida y de la neurona.

De acuerdo con el formato de agrupamiento de las neuronas, el tipo de interconexión entre ellas y el método de aprendizaje, se obtienen diferentes

arquitecturas de redes, con diferentes capacidades operativas.

Las RNA son modelos empíricos, por lo cual sus parámetros (pesos y bias) son ajustados empleando un conjunto de datos provenientes del sistema que se quiere modelar. Esto se realiza en la etapa de entrenamiento. Además de los parámetros, también se pueden modificar los hiperparámetros —la estructura (cantidad de nodos y capas) y las funciones de excitación y activación— para mejorar el desempeño de la red. Todas estas posibilidades dotan de una gran flexibilidad a las RNA, por lo cual pueden ajustarse para emular (mapear) cualquier relación que exista entre las entradas y las salidas del sistema analizado. Sin embargo, como todo modelo empírico, se debe considerar el riesgo de que el modelo se sobreajuste a los datos empleados y, de ese modo, pierda capacidad de generalización o predicción.

En la etapa de entrenamiento, los datos disponibles se dividen en tres subconjuntos: el de entrenamiento, el de validación y el de prueba. Con los primeros se ajustan los parámetros de la red, con los segundos se evalúa la capacidad de generalización de la red para el ajuste realizado, y con el tercero se evalúa la red ya entrenada.

Para validar el modelo, se empleó una variante del método de la validación cruzada (Devijver & Kittler, 1982). La validación cruzada o *cross-validation* es una técnica utilizada para evaluar los resultados de un análisis estadístico y para garantizar que son independientes de la partición entre datos de entrenamiento y validación.

Si bien el entrenamiento de una RNA demanda tiempo y esfuerzo, una vez que está entrenada, se la puede usar sin necesidad de repetirlo. En la etapa de producción, la RNA muestra una de sus grandes ventajas: la velocidad de respuesta. En efecto, mientras que la resolución de los modelos matemáticos tradicionales demanda un tiempo considerable de cálculo, la RNA solo tiene que ser evaluada, lo que produce un resultado inmediato.

Las RNA de tipo *feedforward*, configuradas con funciones internas de tipo sigmoide, pueden aproximar funciones reales y continuas si son estructuradas con la suficiente cantidad de unidades neuronales internas y una capa oculta como mínimo. Tal afirmación se sustenta en base al Teorema de Aproximación Universal dado por

Cybenko (1989).

En este trabajo, se empleó Matlab en el fin de configurar diferentes tipos de RNA para ajustar a las tablas de valores de $t_{\bar{d}}$ vs. $\hat{X}B$ obtenidos por simulación. Los tipos de RNA y las funciones de activación empleados fueron la red *feedforward backpropagation*, con funciones sigmoide en las capas ocultas (Fig. 8), la red *feedforward cascade*, la cual incorpora conexiones adicionales de cada capa a las subsiguientes (Fig. 9), y la red RBF (radial basis function), la cual utiliza funciones radiales de tipo gaussianas en la capa oculta (Fig. 10). Estas redes se consideran aproximadores universales clásicos (Beale et al., 2018).

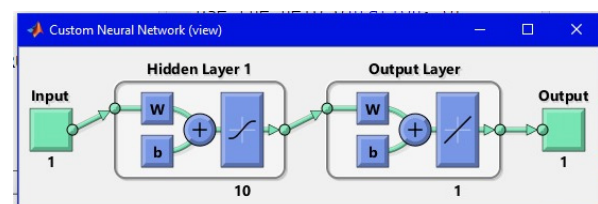


Figura 8: Red *feedforward*

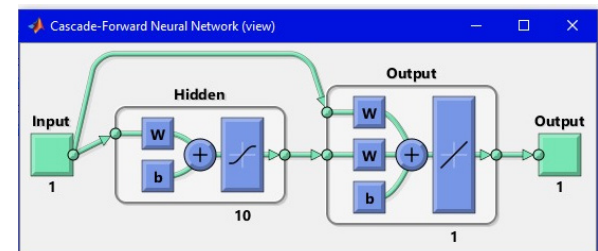


Figura 9: Red *feedforward cascade*

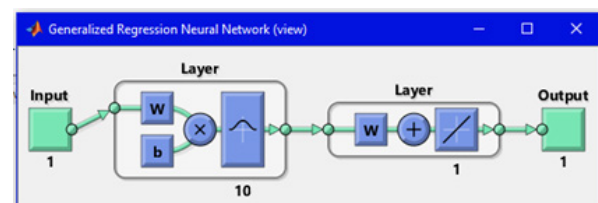


Figura 10: Red RBF

RESULTADOS

6.1 Caso de estudio

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos al aplicar los modelos simplificados propuestos. 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 μm , 224 μm]. 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).

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

i	R_0 (μm)	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 2: Distribución e empleada como caso de estudio (Lu et al., 2015)

i	R_0 (μm)	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 3: Distribución g empleada como caso de estudio (Lu et al., 2015)

i	R_0 (μm)	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

6.2 Regresión

6.2.1 Reactores con flujo pistón

Para los PFR, la siguiente función fue la que produjo el mejor ajuste a los resultados de las simulaciones:

$$t_d = a\hat{X}_B + b\hat{X}_B(1 - \hat{X}_B^c)^d \quad (15)$$

Los coeficientes de la ecuación anterior, obtenidos por regresión para los diferentes casos, se reportan desde la Tabla 4 a la Tabla 12. Esos coeficientes fueron redondeados considerando el error asociado a ellos. El ajuste fue casi perfecto de acuerdo con los valores del coeficiente r^2 .

Tabla 4: Coeficientes para PFR con película controlante. Distribución a

Bondad de ajuste	
r^2	0.9965
Coeficientes redondeados	
a	-1.33
b	0.9973
c	0.214
d	-0.414

Tabla 5: Coeficientes para PFR con reacción controlante. Distribución a

Bondad de ajuste	
r^2	0.9994
Coeficientes redondeados	
a	-0.616
b	0.836
c	1
d	-0.25

Tabla 6: Coeficientes para PFR con ceniza controlante. Distribución a

Bondad de ajuste	
r^2	0.9996
Coeficientes redondeados	
a	-1.233
b	0.9974
c	0.83
d	-0.3914

Tabla 7: Coeficientes para PFR con película controlante. Distribución e

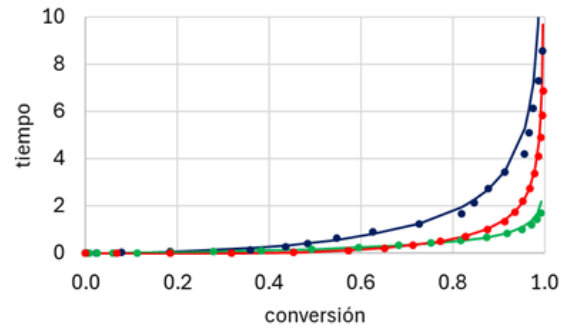
Bondad de ajuste	
r^2	0.9609
Coeficientes redondeados	
a	-2.8
b	1
c	0.0001
d	-0.14

Tabla 8: Coeficientes para PFR con reacción controlante. Distribución e

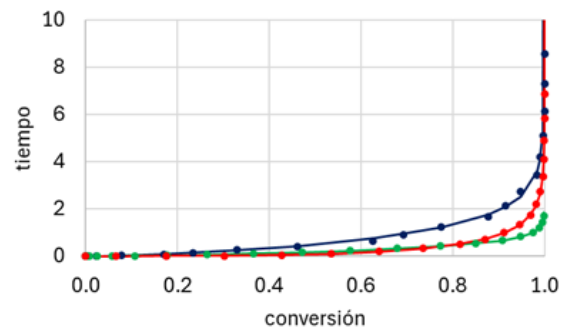
Bondad de ajuste	
r^2	0.9996
Coeficientes redondeados	
a	-1.679
b	1
c	0.0002
d	-0.0816

Tabla 9: Coeficientes para PFR con reacción controlante. Distribución e

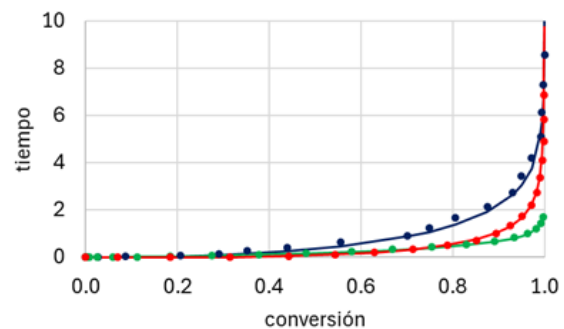
Bondad de ajuste	
r^2	0.9995
Coeficientes redondeados	
a	-21.3
b	21.4
c	2.99
d	-0.0317

**Figura 11:** Evaluación para PFR. Distribución a**Tabla 10:** Coeficientes para PFR con película controlante. Distribución g

Bondad de ajuste	
r^2	0.9948
Coeficientes redondeados	
a	-33
b	33
c	1
d	-0.031

**Figura 12:** Evaluación para PFR. Distribución e**Tabla 11:** Coeficientes para PFR con reacción controlante. Distribución g

Bondad de ajuste	
r^2	0.9999
Coeficientes redondeados	
a	-11.9
b	12.1
c	1
d	-0.0199

**Figura 13:** Evaluación para PFR. Distribución g**Tabla 12:** Coeficientes para PFR con ceniza controlante. Distribución g

Bondad de ajuste	
r^2	0.9993
Coeficientes redondeados	
a	-2.162
b	2.003
c	1
d	-0.2234

De la Fig. 11 a la Fig. 13, se comparan las predicciones realizadas por las correlaciones (líneas) con los resultados de las simulaciones (círculos). Se consideraron las tres posibles resistencias controlantes: película (azul), reacción (verde) y ceniza (rojo). Las correlaciones tienen un error menor que el 10 % para conversiones mayores que 0.5.

6.2.2 Reactores perfectamente mezclados

Para los FBR y CSTR, la siguiente función fue la que produjo el mejor ajuste a los resultados de las simulaciones:

$$\bar{t}_d = a\hat{X}_B + b\hat{X}_B(1 - \hat{X}_B^c)^d \quad (16)$$

Los coeficientes de la ecuación anterior, obtenidos por regresión para los diferentes casos, se reportan desde la Tabla 13 a la Tabla 21. Esos coeficientes fueron redondeados considerando el error asociado a ellos. El ajuste fue casi perfecto de acuerdo con los valores del coeficiente r^2 .

Tabla 13: Coeficientes para FBR y CSTR con película controlante. Distribución a

Bondad de ajuste	
r^2	1
Coeficientes redondeados	
<i>a</i>	-0.1566
<i>b</i>	0.039
<i>c</i>	0.036
<i>d</i>	-1

Tabla 14: Coeficientes para FBR y CSTR con reacción controlante. Distribución a

Bondad de ajuste	
r^2	1
Coeficientes redondeados	
<i>a</i>	0.0307
<i>b</i>	0.1715
<i>c</i>	0.55
<i>d</i>	-1

Tabla 15: Coeficientes para FBR y CSTR con ceniza controlante. Distribución a

Bondad de ajuste	
r^2	1
Coeficientes redondeados	
<i>a</i>	-6.429
<i>b</i>	7.025
<i>c</i>	8.93
<i>d</i>	-0.706

Tabla 16: Coeficientes para FBR y CSTR con película controlante. Distribución e

Bondad de ajuste	
r^2	1
Coeficientes redondeados	
<i>a</i>	0.2561
<i>b</i>	0.0404
<i>c</i>	0.051
<i>d</i>	-1

Tabla 17: Coeficientes para FBR y CSTR con reacción controlante. Distribución e

Bondad de ajuste	
r^2	1
Coeficientes redondeados	
<i>a</i>	0.0399
<i>b</i>	0.22464
<i>c</i>	0.7862
<i>d</i>	-1

Tabla 18: Coeficientes para FBR y CSTR con ceniza controlante. Distribución e

Bondad de ajuste	
r^2	1
Coeficientes redondeados	
<i>a</i>	-4.359
<i>b</i>	4.926
<i>c</i>	8.24
<i>d</i>	-0.682

Tabla 19: Coeficientes para FBR y CSTR con película controlante. Distribución g

Bondad de ajuste	
r^2	1
Coeficientes redondeados	
<i>a</i>	0.1607
<i>b</i>	0.0286
<i>c</i>	0.0308
<i>d</i>	-1

Tabla 20: Coeficientes para FBR y CSTR con reacción controlante. Distribución g

Bondad de ajuste	
r^2	1
Coeficientes redondeados	
<i>a</i>	0.0716
<i>b</i>	0.1391
<i>c</i>	0.4636
<i>d</i>	-1

Tabla 21: Coeficientes para FBR y CSTR con ceniza controlante. Distribución g

Bondad de ajuste	
r^2	1
Coeficientes redondeados	
<i>a</i>	-5.143
<i>b</i>	5.72
<i>c</i>	8.25
<i>d</i>	-0.6905

De la Fig. 14 a la Fig. 16, se comparan las predicciones realizadas por las correlaciones (líneas) con los resultados de las simulaciones (círculos). Se consideraron las tres posibles resistencias controlantes: película (azul), reacción (verde) y ceniza (rojo). Como puede apreciarse en esas figuras, el tiempo es poco sensible a bajas conversiones; pero altamente sensible a conversiones superiores a 0.8. Las correlaciones tienen un error menor que el 10 % para conversiones mayores que 0.5.

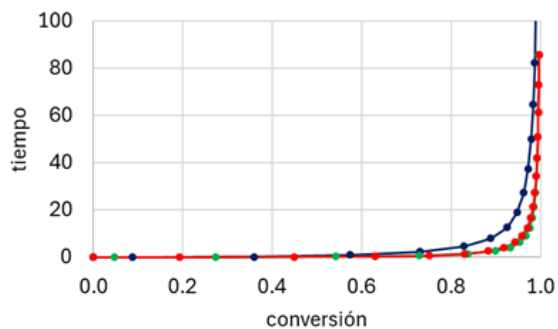


Figura 14: Evaluación para PBR y CSTR. Distribución a

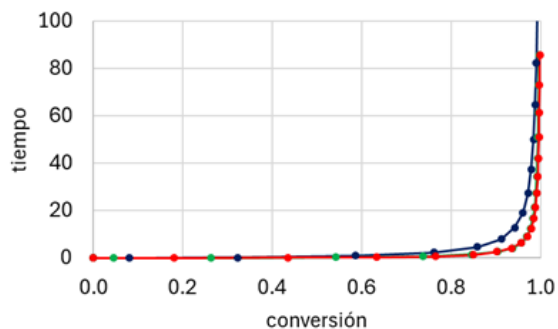


Figura 15: Evaluación para PBR y CSTR. Distribución e

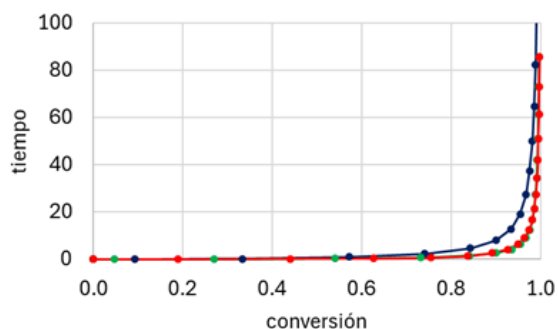


Figura 16: Evaluación para PBR y CSTR. Distribución g

6.3.1 Redes neuronales artificiales

De todas las estructuras probadas para la RNA, la feedforward backpropagation fue la que tuvo el menor error de prueba, con un error cuadrático medio del orden de 10^{-6} . Esto ocurrió cuando la red fue configurada con una capa de entrada con una neurona, tres capas ocultas con 10 neuronas cada una, y una capa de salida con una neurona. La función de activación empleada en las neuronas de la capa oculta fue la tangente-sigmoide. En cambio, se empleó la función lineal en la única neurona de la capa de salida.

Reactores con flujo pistón

Para los PFR, de la Fig. 17 a la Fig. 19, se comparan las predicciones realizadas por las RNA (líneas) con los resultados de las simulaciones (círculos). Se consideraron las tres posibles resistencias controlantes: película (azul), reacción (verde) y ceniza (rojo). El ajuste fue casi perfecto, con errores menores que el 5 % para conversiones mayores que 0.1. En el caso de la Fig. 17, el aspecto segmentado se debe a la poca cantidad de clases del histograma, $c=5$. Sin embargo, ese comportamiento solo se presenta cuando se tiene película controlante. Para los restantes casos, el aspecto de las curvas no se modifica con $c \geq 5$.

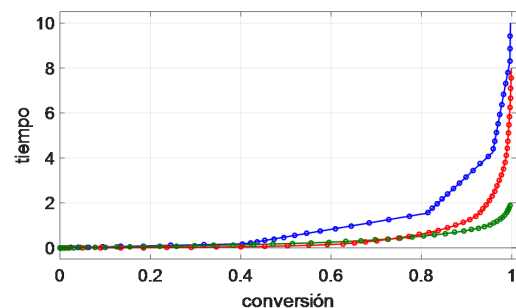


Figura 17: Evaluación para PFR. Distribución a

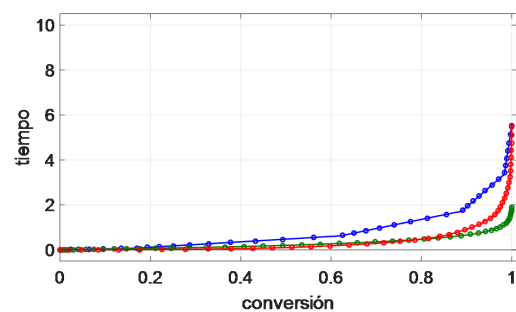


Figura 18: Evaluación para PFR. Distribución e

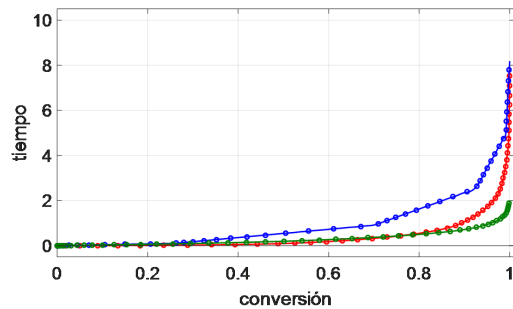


Figura 19: Evaluación para PFR. Distribución g

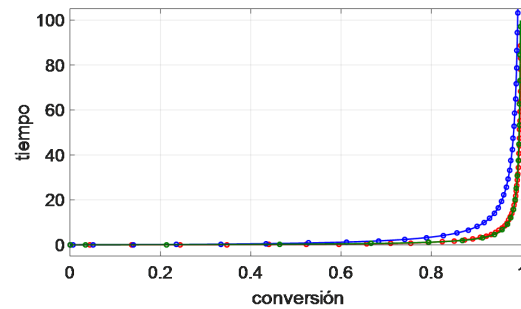


Figura 22: Evaluación para PBR y CSTR. Distribución g

6.3.2 Reactores perfectamente mezclados

Para los FBR y CSTR, de la Fig. 20 a la Fig. 22, se comparan las predicciones realizadas por las RNA (líneas) con los resultados de las simulaciones (círculos). Se consideraron las tres posibles resistencias controlantes: película (azul), reacción (verde) y ceniza (rojo). Como puede apreciarse en esas figuras, el tiempo es poco sensible a bajas conversiones; pero altamente sensible a conversiones mayores que 0.98. El ajuste fue casi perfecto, con errores menores que el 5 % para conversiones mayores que 0.1.

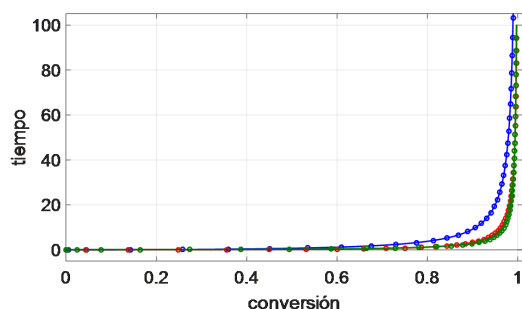


Figura 20: Evaluación para PBR y CSTR. Distribución a

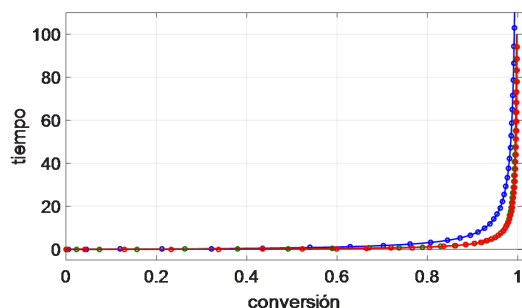


Figura 21: Evaluación para PBR y CSTR. Distribución e

CONCLUSIONES

En este trabajo, se propusieron nuevas correlaciones para estimar el tiempo de residencia en función de la conversión para sistemas con partículas de diferentes tamaños donde el modelo de núcleo decreciente es aplicable. Se consideraron distintas resistencias controlantes para reactores con flujo pistón y para reactores perfectamente mezclados continuos. Se propuso una forma general para las correlaciones, y la misma fue evaluada para partículas con tres distribuciones de tamaño diferentes obtenidas experimentalmente. Para esas distribuciones, las correlaciones propuestas tienen un error menor que el 10 % para conversiones superiores a 0.5, lo que es suficiente para un diseño rápido o para los primeros pasos de una optimización.

Además, se desarrollaron tres RNA, una para cada distribución de tamaño experimental empleada para evaluar las correlaciones. Se probaron tres tipos distintos de RNA, de los cuales, el feed-forward backpropagation logró el mejor ajuste, con errores menores que el 5 % para conversiones mayores que 0.1. Si bien el desempeño de las RNA es superior al desempeño de las correlaciones propuestas, tienen el inconveniente de requerir un software especializado para su uso. Otro inconveniente, es que no se puede garantizar el cumplimiento de las condiciones matemáticas que se plantearon como deseables para las correlaciones.

Aunque los modelos simplificados desarrollados en el presente trabajo fueron ajustados para distribuciones de tamaño particulares, la función empleada para las correlaciones y la estructura usada para las RNA son un buen punto de partida para desarrollar modelos simplificados para otras distribuciones de tamaño.

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>
- Beale, M. H., Hagan, M. T. y Demuth, H. B. (2018). *Neural Network Toolbox™ User's Guide*. The MathWorks Inc. https://ge0mllib.com/papers/Books/04_Neural_Network_Toolbox_Getting_Started_Guide.pdf
- Cybenko, G. (1989). Approximation by superpositions of a sigmoidal function. *Mathematics of Control, Signals, and Systems*, 2(4), 303-314. <https://doi.org/10.1007/BF02551274>
- Devijver, P. A. y Kittler, J. (1982). *Pattern recognition: A statistical approach*. Prentice/Hall International.
- Froment, G. F., De Wilde, J. y 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. 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. y 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. y 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. y 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)