

REACTORES NO ISOTERMICOS

En la operación de reactores de flujo tubular o por lotes es muy común encontrar temperaturas no uniformes. Además, los reactores de tanque con flujo continuo suelen operar a niveles de temperatura diferentes a la temperatura de **la alimentación** o de los alrededores. La temperatura puede variarse deliberadamente (por intercambio de calor con los alrededores) para lograr velocidades de reacción o selectividades máximas. Sin embargo, es más frecuente que las variaciones de temperatura se originen debido a que el calor de reacción inherente es importante y el intercambio de calor con los alrededores está limitado. Cuando el intercambio de calor es insignificante, se produce una operación adiabática. Los grandes reactores comerciales tienen mayor tendencia a aproximarse a la operación adiabática que a las condiciones isotérmicas, excepto en unos pocos casos, **tales** como los procesos de isomerización, donde el calor de reacción es insignificante. El **diseño** de reactores no **isotérmicos** suele requerir la resolución simultánea de un balance de energía con las ecuaciones de conservación de la masa desarrolladas en el Cap. 3. La forma general de la ecuación de energía se discute en la **Sec.** 5-1. Después se ofrecen ilustraciones del procedimiento de **diseño** para reactores de tanque y de flujo tubular en las **Secs.** 5-2 a 5-4. En todos los casos se supone comportamiento ideal: ya sea reactores de tanque con buena agitación o de flujo tapón. Cuando sólo se verifica una reacción, los resultados deseados son la conversión y la temperatura en función del tiempo o del volumen de reactor. Cuando se trata de reacciones múltiples, la selectividad es tan importante como la conversión. Ambos objetivos se ilustran en los Ejs. 5-1 a 5-3.

Los estados estables **múltiples** en reactores de flujo continuo en tanques con agitación se discuten en la **Sec.** 5-5. El estado estable que se logra en cada caso depende del estado inicial. De esta forma, la **Sec.** 5-5 está muy relacionada con el comportamiento dinámico durante el arranque, tema que se trata en el estudio de los reactores semicontinuos en la **Sec.** 5-6. Finalmente, las temperaturas óptimas en los reactores se discuten en la **última** parte del capítulo, **Sec.** 5-7. El problema de la temperatura óptima en reactores de flujo tubular para reacciones exotérmicas reversibles es de interés especial debido a que existe un perfil no uniforme.

Como introducción al efecto de las variaciones de la temperatura, resulta instructivo considerar el comportamiento cuantitativo de los reactores adiabáticos de flujo. Estos reactores se analizan de manera simple, pues el balance de energía puede resolverse, sin necesidad de introducir el balance de masa, para obtener una relación entre la temperatura y la conversión. Esto elimina la necesidad de usar el procedimiento por etapas de la operación no adiabática y no **isotérmica**. Por lo general, el intercambio de calor con los alrededores, más que cambiar por completo, modifica los efectos de la temperatura en los reactores adiabáticos. Por consiguiente, los resultados para condiciones adiabáticas proporcionan un enfoque muy útil de los efectos de la temperatura. La Fig. 5-1 ilustra la resolución de la ecuación de energía para reacciones **endo** y exotérmicas. Estas líneas casi rectas¹ expresan el hecho de que, para una operación adiabática, todo el calor de reacción se refleja en un cambio de temperatura de la mezcla reaccionante.

Considérese ahora una sola reacción irreversible, primero en un reactor de flujo tubular. A medida que la conversión aumenta con **la** longitud del reactor, la temperatura también aumenta (para una reacción exotérmica), tal como lo indica la línea de la Fig. 5-1. Puesto que la velocidad es una función de la temperatura y de la conversión, la naturaleza del perfil de temperaturas dependerá tanto de la energía de activación como del orden de la reacción. En la Fig. **5-2a** se muestran los perfiles típicos de velocidad, conversión y temperatura para una reacción exotérmica. Nótese que la velocidad primero aumenta debido a la elevación de temperatura y después pasa por un **máximo**. La velocidad tiende a cero a medida que la conversión tiende a **100%**,

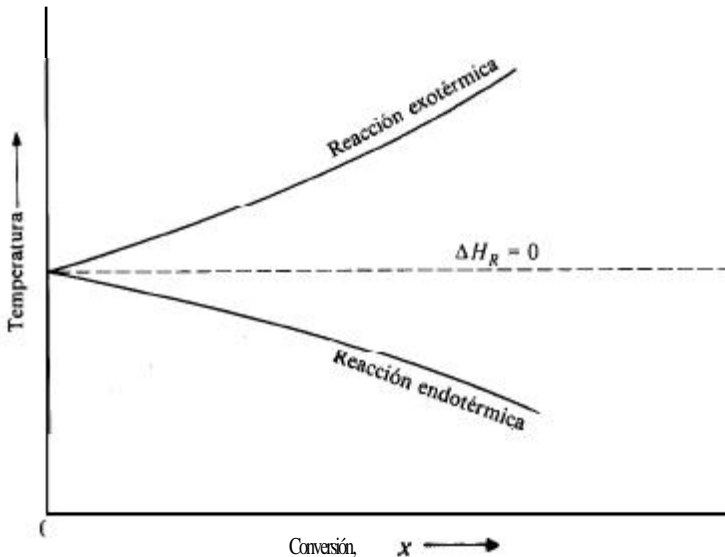
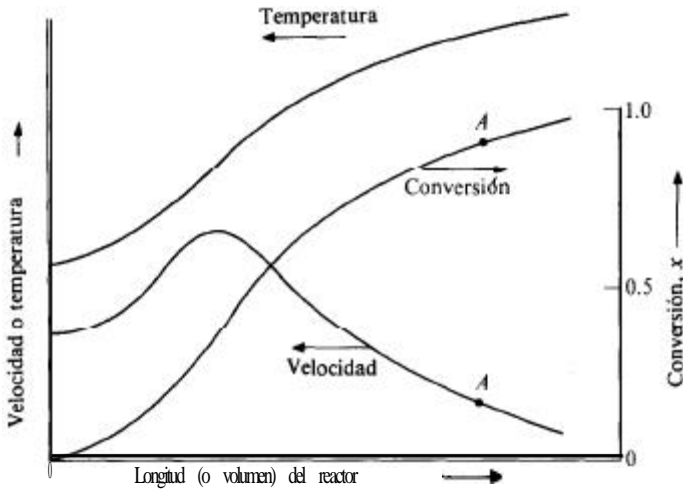


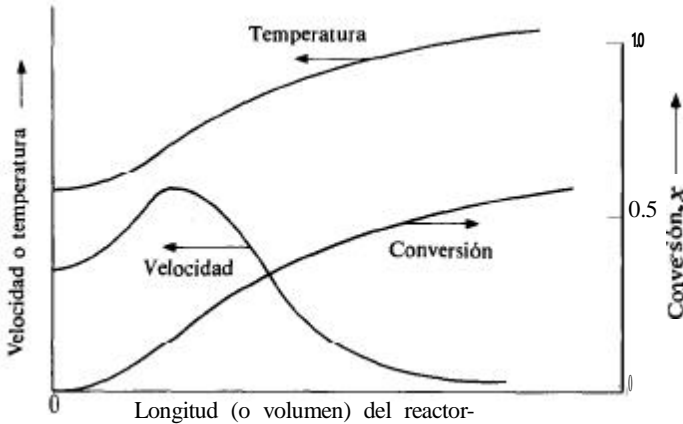
Fig. 5-1 Temperatura en función de la conversión para reactores **adiabáticos**.

¹ Serán exactamente rectas si el calor específico de la mezcla reaccionante es independiente de la temperatura y la composición [tal como se muestra en la

Fig. 5-3, Ec. (5-17)].



(a) Reacción irreversible



(b) Reacción reversible

Fig. 5-2 Perfiles de velocidad, temperatura y conversión para reacciones exotérmicas en reactores adiabáticos de flujo.

pues la concentración del reactante está disminuyendo a cero. Sin embargo, el volumen requerido para una conversión dada será menor para una operación no isotérmica que para un reactor isotérmico. Considérese ahora un reactor de tanque con agitación. La temperatura y la composición serán uniformes en toda la extensión del recipiente, lo que significa que el comportamiento de dicho reactor puede representarse por medio de un punto en los perfiles de la Fig. 5-2. Supóngase que la conversión deseada es alta, correspondiendo por ejemplo, al punto **A**. La figura muestra que el reactor de tanque con agitación operaría a una velocidad constante más

baja que en cualquier punto (excepto en la salida) de un reactor de flujo tubular. El volumen requerido para una unidad de tanque con agitación sería más grande. Las temperaturas permisibles para cualquier tipo pueden estar limitadas por reacciones secundarias indeseables u otros factores. En estos casos, el **diseño** efectivo depende de una extracción adecuada de la energía.

Los perfiles de una reacción exotérmica reversible en un reactor adiabático serían iguales a los de la Fig. 5-2a con algunas diferencias. La conversión *máxima* (de equilibrio) está limitada a menos del 100% y disminuye a temperaturas más elevadas. La velocidad inversa se vuelve cada vez más importante a medida que se eleva la temperatura, por lo que un incremento de la temperatura y de la longitud del reactor disminuye notablemente la velocidad directa neta. Las curvas de la Fig. 5-2b ilustran los perfiles para el caso en el que se tiende al equilibrio a la salida del reactor.

Para reacciones endotérmicas en reactores tubulares adiabáticos, la velocidad disminuye con la longitud del reactor, debido tanto a la desaparición del reactante como a la caída de temperatura. Esto resulta en un perfil de velocidad notoriamente decreciente y en un perfil de conversión de crecimiento convexo, tal como lo muestra la Fig. 5-3. La conversión en un reactor no isotérmico **será** inferior a la de una operación **isotérmica**. La adición de energía para reducir la caída de temperatura a lo largo del reactor aumentará la conversión. Si la reacción es reversible, la adición de energía proporciona la ventaja adicional de incrementar la conversión máxima (de equilibrio). Un ejemplo práctico es la deshidrogenación de **butenos** a butadieno. Se requieren temperaturas elevadas para que la conversión sea suficientemente alta y resulte en una operación económica. Además, las altas temperaturas son la única forma de que la velocidad de reacción sea suficiente y tienda a la conversión de

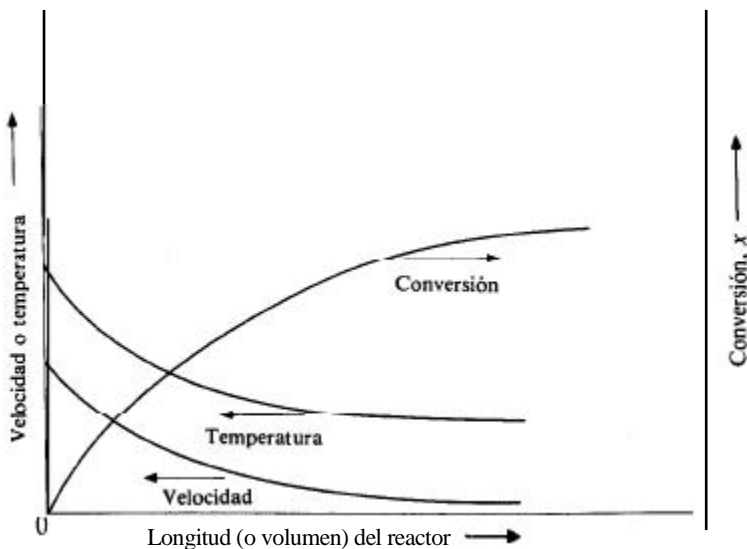


Fig. 5-3 Perfiles de velocidad, temperatura y conversión para reacciones endotérmicas en reactores adiabáticos de flujo

equilibrio en un reactor de volumen razonable. La energía puede adicionarse de varias maneras: **añadiendo** un diluyente de alta temperatura (por ejemplo vapor) a la alimentación para absorber el calor de reacción, circulando un fluido caliente a través de la chaqueta que rodea al reactor, por medio de una reacción exotérmica simultánea en la que participen los reactantes u otros compuestos, o con calentadores entre las secciones del reactor.

En la parte final de la **Sec. 5-4** se resumen los efectos de la operación no isotérmica sobre la selectividad en sistemas de reacciones múltiples.

5.1 Ecuaciones de conservación de la energía

En el Cap. 3 se estudió el balance de masa de una especie en forma general, que se expresa mediante la **Ec. (3-1)**. Se puede escribir un enunciado verbal similar para la conservación de la energía en:

Los reactores:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Energía en las corrientes de entrada al elemento de volumen} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{energía en las corrientes que salen del elemento de volumen} \end{array} \right\}_t + \left\{ \begin{array}{l} \text{energía transferida de los alrededores al elemento de volumen} \end{array} \right\}_t = \left\{ \begin{array}{l} \text{acumulación de energía en el elemento de volumen} \end{array} \right\}_t \quad (5-1)$$

Este es un enunciado de la primera ley de la termodinámica, escrito de tal manera que sea aplicable a las condiciones de operación de flujo o por lotes. Como en el Cap. 3, el elemento de volumen es el volumen de mayor magnitud dentro del cual la variación de cualquier propiedad sea despreciable.

En un proceso por *lotes*, la **Ec. (5-1)** se reduce a

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Energía transferida de los alrededores al elemento de volumen} \end{array} \right\}_t = \left\{ \begin{array}{l} \text{acumulación de energía en el elemento de volumen} \end{array} \right\}_t \quad (5-2)$$

En los reactores químicos, el intercambio de energía con los alrededores suele deberse exclusivamente al calor, Q . Entonces, para un intervalo de tiempo dt , donde el calor transferido es dQ , la **Ec. (5-2)** se transforma en²

$$dQ = dU$$

donde U es la energía interna de la mezcla reaccionante. La diferencia entre la variación de energía y la variación de entalpía de un sistema suele ser poco importante

² En la termodinámica, la primera ley para un proceso por lotes se expresa como $\Delta U = Q - W$. Cuando $W=0$, $Q = \Delta U$. Por ejemplo, véase "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics," por J. M. Smith y H. G. Van Ness, 3a. Ed, Pág. 25, McGraw-Hill Company, New York, 1975.

en los reactores. Esto significa que, para los reactores por lotes, la ecuación anterior puede escribirse como

$$dQ = dH \quad (5-3)$$

donde dQ y dH se refieren a cantidades en un incremento de tiempo dt .

En los reactores de flujo, la energía de las corrientes incluyen las contribuciones de la energía cinética y la energía potencial además de la entalpía. Sin embargo, casi siempre sucede que, al verificarse las reacciones, estas contribuciones son poco importantes. Entonces, para la operación de *estado estable* de un reactor de flujo, la Ec. (5-1) se convierte en

$$H'_f - H'_e + Q' = 0 \quad (5-4)^3$$

donde H' y Q' se refieren a las *velocidades* de transferencia de energía y los subíndices f y e designan la alimentación y el *efluente* para el elemento de volumen del reactor. Para un reactor de tanque, el elemento de volumen es la totalidad del volumen del reactor, mientras que para una unidad de flujo tubular, se debe usar un volumen diferencial (véanse las Secs. 3-3 y 3-4).

Para reactores semicontinuos, los cuatro términos de la Ec. (5-1) pueden ser importantes. Si se desprecian tanto la energía potencial y la cinética como cualquier energía transferida en forma de trabajo, el balance de energía para un tiempo dt es

$$(H_f - H'_e) dt + dQ = dH \quad (5-5)$$

En este caso, como en la Ec. (5-3), dQ y dH se refieren a *cantidades* de energía más que a velocidades de transferencia. Al escribir la Ec. (5-5), se ha supuesto que la acumulación de energía en la reacción es igual a la acumulación de entalpía, ΔH , tal como se hizo en el caso de la Ec. (5-3) para reactores intermitentes.

Las Ecs. (5-3), (5-4) y (5-5) son las expresiones iniciales para el tratamiento de los efectos caloríficos en reactores no isotérmicos que operen en procesos por lotes, de flujo continuo o semicontinuos. En las siguientes secciones se usarán estas expresiones, junto con los balances de masa, para calcular el funcionamiento de reactores (temperatura, conversiones, selectividad en función del volumen de reactor o tiempo).

5-2 Reactores por lotes de tanque con agitación

Las Ecs. (3-7) [o la Ec. (3-8) para volumen constante] y (5-3) son las ecuaciones de conservación de la masa y la energía aplicables a la operación intermitente de reactores de tanque con agitación. Para que la ecuación de energía sea útil, es necesario que el cambio de entalpía dH se exprese en términos de la temperatura y la velocidad

³ La primera ley de la termodinámica para un proceso de estado estable se escribe $(H + EP + E.C.) = Q' - W'$ Los términos E.P. y E.C. se refieren a la energía potencial y a la energía cinética. Cuando $W' = 0$, $A(E.P.) = 0$ y $A(E.C.) = 0$, esta expresión es igual a la Ec. (5-4).

de reacción (o conversión). Esto consiste básicamente en un procedimiento **termodinámico**. Supóngase que la masa total y el calor específico a presión constante de la mezcla reaccionante sean m y c_p . En un incremento de tiempo dt , la mezcla sufre un cambio de temperatura dT y una variación de composición que está determinada por el grado de verificación de la reacción. Deseamos evaluar el cambio de entalpía en este incremento de tiempo. Puesto que la entalpía es una propiedad de estado, se puede usar cualquier secuencia de estados para determinar dH , sin importar cuál sea el proceso (trayectoria) seguido. Es muy posible que se cuente con datos de calores de reacción bastante precisos a la temperatura de referencia, $T_r = 298$ K. Por consiguiente, la trayectoria preferible se basará en la reacción a T_r y consistirá en las tres siguientes **etapas**:

1. Se enfría la mezcla reaccionante a presión constante desde T hasta T_r . El cambio de entalpía es

$$\Delta H_1 = m \int c_p dT \approx m_t c_p (T_r - T)$$

La segunda igualdad requiere que c_p sea independiente de la temperatura. Además, c_p es el calor específico de la composición de la mezcla al tiempo t .

2. Se verifica la reacción a T_r . El grado de reacción será $(rV)dt$ moles por unidad de tiempo, donde r es la velocidad mola1 de desaparición del reactante (el mismo reactante usado para formular el balance de masa). Si ΔH_r es el calor mola1 de reacción a T_r , el cambio de entalpía para este proceso a temperatura y presión constantes es

$$dH_2 = \Delta H_r (rV) dt$$

3. Se calienta la mezcla reaccionante desde T_r hasta $T + dT$, que es la temperatura al final del incremento de tiempo. Para esta tercera etapa:

$$\Delta H_3 \approx m_t c_p (T + dT - T_r)$$

La variación de entalpía requerida es la suma de ΔH_1 , dH_2 y ΔH_3 . Si despreciamos las variaciones de c_p con la composición, así como con la temperatura, la suma es

$$dH = m_t c_p dT + \Delta H_r (rV) dt \tag{5-6}$$

El intercambio de calor con los alrededores puede expresarse en términos de un coeficiente total de transferencia de calor, h_0 , de la temperatura del medio **circundante** T_s y del área de transferencia, A_h . De esta forma, la cantidad de energía transferida al reactor en el tiempo dt es

$$dQ = h_0 A_h (T_s - T) dt \tag{5-7}$$

⁴ Por ejemplo, la temperatura en los serpentines internos de enfriamiento (o calentamiento) o en la chaqueta que rodea al reactor.

Finalmente, sustituimos las Ecs. (5-6) y (5-7) en la (5-3) para obtener la ecuación de energía en términos de la temperatura y de la velocidad de desaparición del reactante:

$$h_o A_h(T_s - T) = \Delta H_R(rV) + m_t c_p \frac{dT}{dt} \quad (5-8)$$

Se han hecho muchas suposiciones concenientes a c_p y a la relación entre dH y DU , que resultaron en la obtención de la **Ec.** (5-8). Sin embargo, los errores que se introducen casi siempre son insignificantes con respecto a las incertidumbres de la velocidad de reacción y de los otros términos.

La **Ec.** (5-8) junto con el balance de masa, así como una **expresión** para la velocidad de reacción, casi siempre son suficientes para calcular la composición y la temperatura de la mezcla reaccionante en función del tiempo. Por lo general se requiere una solución numérica por pasos de las dos ecuaciones diferenciales, debido al efecto exponencial de la temperatura sobre la velocidad de reacción.

El balance de energía puede expresarse en términos de la conversión combinando el balance de masa, **Ec.**(3-7),⁵ con la **Ec.** (5-8) para eliminar r :

$$h_o A_h(T_s - T) = \Delta H_R(V_o C_{A_o}) \frac{dx_A}{dt} + m_t c_p \frac{dT}{dt} \quad (5-9)$$

donde x_A es la conversión del reactante A . Esta forma representa una ventaja para las operaciones adiabáticas. Por tanto, cuando $dQ = 0$, la **Ec.** (5-9) se reduce a una forma independiente del tiempo:

$$m_t c_p dT = -\Delta H_R(V_o C_{A_o}) dx_A \quad (5-10)$$

Si se supone nuevamente que c_p es independiente de la temperatura y la composición, la **Ec.** (5-10) puede integrarse de inmediato para obtener una relación entre la temperatura y la conversión:

$$T - T_o = -\frac{\Delta H_R(V_o C_{A_o})}{m_t c_p} (x - 0) \quad (5-11)$$

donde T_o es la temperatura inicial en el reactor y $x_i = 0$. Nótese que $(V_o C_{A_o})$ corresponde a las moles iniciales del reactante A . Para una operación adiabática, la **Ec.** (5-11) elimina la necesidad de una resolución simultánea por pasos de los balances de masa y de energía. En el siguiente ejemplo se ilustran los cálculos de **diseño** tanto adiabáticos como no'adiabáticos.

Ejemplo 5-1. En un estudio de la producción de aceites secantes por medio de la descomposición de aceite de ricino acetilado, Grummitt y Fleming⁶ **correla-**

⁵ El signo negativo de la **Ec.** (3-7) desaparece cuando r_A es la velocidad de desaparición del reactante A .

⁶ *Ind. Eng. Chem.*, 37, 485 (1945).

cionaron los datos de descomposición en base a una reacción de primer orden representada como



$$r = kC$$

donde r es la velocidad de descomposición, en gramos de ácido acético producida por minuto por mililitro, y C es la concentración de ácido acético, en gramos por mililitro, equivalente al aceite de ricino acetilado. Los datos obtenidos en el intervalo de temperatura de 295 a 340 °C indicaban una energía de activación de 44 500 cal/mol g, en concordancia con la siguiente expresión para la constante de velocidad específica de la reacción, k :

$$\ln k = \frac{-44500}{R_g T} + 35.2$$

donde T está en grados Kelvin.

Si un reactor por lotes contiene inicialmente 227 kg de aceite de ricino acetilado a 340 °C (densidad 0.90) y la operación es adiabática, trace las curvas de conversión (fracción del aceite acetilado que se descompone) y de temperatura en función del tiempo. Se estima que el efecto calorífico endotérmico de esta reacción es 62 760 J/mol de vapor de ácido acético. El aceite acetilado que se carga al reactor contiene 0.156 kg del equivalente de ácido acético por kg de aceite, esto es, la descomposición total de 1 kg del aceite produciría 0.156 kg de ácido acético. Suponga que el calor específico de la mezcla reaccionante líquida es constante e igual a $2.51 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg})(\text{K})$. Suponga también que el vapor de ácido acético que se forma sale del reactor a la temperatura de la mezcla reaccionante.

SOLUCIÓN: El balance de masa, suponiendo que no hay cambios de volumen durante el curso de la reacción, es la Ec. (3-8):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{C_0} r$$

$$\frac{dt}{dx} = \frac{C_0}{r} \tag{A}$$

donde C_0 y r se miden en términos de ácido acético equivalente.⁷ La relación concentración-conversión es

$$c = C_0(1 - x)$$

⁷ Las velocidades de reacción usadas en las ecuaciones de conservación de la masa o la energía pueden expresarse en masa o en moles. Este es el primer ejemplo en el que hemos usado masa. Claro está que las ecuaciones de conservación deben ser consistentes. Si r en la Ec. (3-8) se expresa en masa, la concentración también debe expresarse en masa.

Si reemplazamos r con la ecuación de velocidad expresada en términos de la conversión y la temperatura, la Ec. (A) se transforma en

$$\frac{dt}{dx} = \frac{C_0}{(k/60)C_0(1-x)}$$

$$\frac{dt}{dx} = f(T, x) = \frac{60}{[\exp(35.2 - 44500/R_g T)](1-x)} \quad (\text{B})$$

Puesto que el reactor opera adiabáticamente, se puede aplicar la Ec. (5-11). Si tomamos 1 kg de aceite como base, las moles iniciales de ácido acético equivalente son $V_0 C_{A_0} = 0.156/60$. Sustituyendo números en la Ec. (5-11) se obtiene

$$T - T_0 = - \frac{62\,760}{2.51 \times 10^3} \left(\frac{0.156/60}{10^{-3}} \right) (x - 0) \quad (\text{C})$$

o bien

$$T = T_0 - 65x = (340 + 273) - 65x \quad (\text{D})$$

La parte derecha de la Ec. (B) puede ya expresarse en términos de x exclusivamente, sustituyendo la temperatura por la Ec. (D). De esta forma, la Ec. (B) puede resolverse en forma numérica usando, por ejemplo, el procedimiento de Runge-Kutta descrito en los Ejs. 47 y 415. Las ecuaciones de trabajo para este problema de una variable dependiente son:

$$k_0 = (\Delta x) f(x_n, T_{x_n})$$

$$k_1 = (\Delta x) f\left(x_n + \frac{\Delta x}{2}, T_{(x_n + \Delta x/2)}\right)$$

$$k_2 = (\Delta x) f\left(x_n + \frac{\Delta x}{2}, T_{(x_n + \Delta x/2)}\right)$$

$$k_3 = (\Delta x) f(x_n + \Delta x, T_{(x_n + \Delta x)})$$

$$t_{n+1} = t_n + \frac{1}{6}(k_0 + 2k_1 + 2k_2 + k_3)$$

donde las Ecs. (B) y (D) nos dan $f(T, x)$ y n representan el número de incrementos de Δx .

Para el primer incremento se selecciona $\Delta x = 0.1$. Puesto que $x = 0$ cuando $t = 0$, la Ec. (D) da $T = T_0 = 613$ K. Entonces, de la Ec. (B),

$$f(x_0, T_{x_0}) = f(0, 613^\circ) = \frac{60}{\left[\exp \left[35.2 - \frac{44500}{1.98(613)} \right] \right] (1-0)} = 259 \text{ s}$$

Los valores de k son

$$\begin{aligned} (k) &= 0.1 f(0,613^\circ) = 0.1 (259) = 25.9 \text{ s} \\ k_1 &= 0.1 f(0 + 0.1/2, T_{0+0.1/2}) \\ &= 0.1 f(0.05, 610^\circ)^\circ = 0.1(327) = 32.7 \text{ s} \\ k_2 &= 0.1 f(0 + 0.1/2, T_{a,\dots,\dots}) = 32.7 \text{ s} \\ k_3 &= 0.1 f(0 + 0.1, T_{0.1}) = f(0.1, 606.5^\circ) = 42.7 \text{ s} \end{aligned}$$

Y

$$\begin{aligned} t_1 &\Rightarrow t_0 + \frac{1}{6}(25.9 + 2(32.7 + 2(32.7)) + (42.7)) \\ &= 0 + 33 = 33 \text{ s} \end{aligned}$$

Los resultados para los siguientes incrementos se muestran en la Tabla 5-1 y la Fig. 5-4.

Las curvas de temperatura y conversión en función del tiempo muestran la necesidad de suministrar energía (en forma de calor) a esta reacción altamente endotérmica cuando se desean conversiones altas. En este caso, sin un suministro de energía, la temperatura disminuye tan rápidamente que la reacción de hecho se suspende al llegar a una conversión del 50%. Si en lugar de operarse adiabáticamente, se **añadiera** al ‘reactor un flujo constante de energía de $Q' = 52\,700 \text{ J/s}$, el balance de energía, de acuerdo con las Ecs. (5-9) y (5-7) sería

$$m_t c_p \frac{dT}{dt} = -\Delta H_R (V_0 C_{A0}) \frac{dx_A}{dt} + \frac{dQ}{dt}$$

O numéricamente,

$$227(2.51 \times 10^3) \frac{dT}{dt} = - 62760 \left(\frac{0.156/60}{10^{-3}} \right) 227 \frac{dx}{dt} + Q'$$

Integrando desde $x = 0, T = T_0$ cuando $t = 0$, esta expresión se transforma en

$$T = T_0 + 1.75 \times 10^{-6} Q'(t - 0) - 65(x - 0) \tag{D'}$$

Tab 5-1

Conversión	T, K	t, s
0	613	0
0.10	606	33
0.20	600	78
0.30	594	162
0.40	587	307

‡ La temperatura de 610 K se obtiene de la Ec. (D) con $x = 0.10/2$.

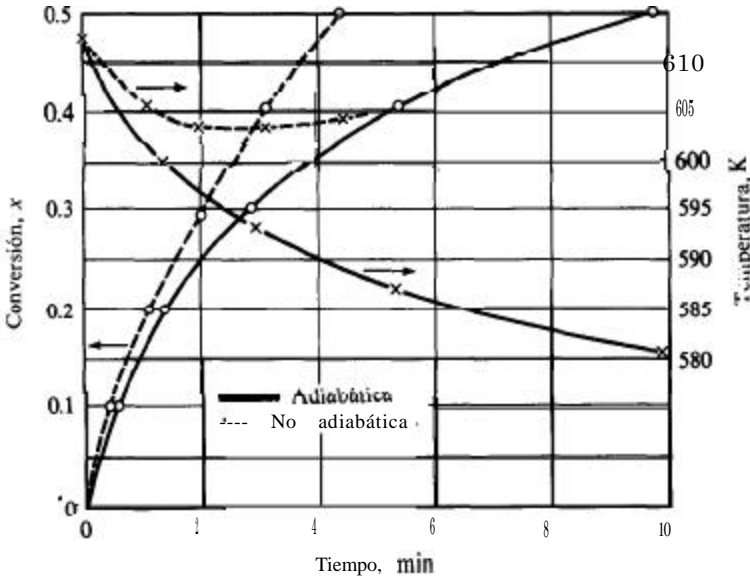


Fig. 5.4 Temperatura y conversión en función del tiempo.

La Ec. (B) sigue siendo aplicable para este caso no adiabático y puede integrarse numéricamente. Sin embargo, se debe usar la Ec. (D') para determinar la temperatura. Las ecuaciones de trabajo para el método de Runge-Kutta son:

$$k_0 = (\Delta x) f(x_n, T_{x_n, t_n})$$

$$k_1 = (\Delta x) f\left(x_n + \frac{\Delta x}{2}, T_{x_n + \Delta x/2, t_n + k_0/2}\right)$$

$$k_2 = (\Delta x) f\left(x_n + \frac{\Delta x}{2}, T_{x_n + \Delta x/2, t_n + k_1/2}\right)$$

$$k_3 = (\Delta x) f(x_n + \Delta x, T_{x_n + \Delta x, t_n + k_2})$$

Los subíndices de T indican los valores de x y t para usarse en la Ec. (D') que sirve para evaluar la temperatura.

Las temperaturas y tiempos obtenidos con estos cálculos numéricos para diversas conversiones se dan en la Tabla 5.2 y se muestran en la Fig. 5.4. La comparación de los resultados de la operación adiabática y la no adiabática demuestran la ventaja de adicionar calor. Por ejemplo, se obtiene una conversión de 30% en una tercera parte del tiempo cuando se añaden 52 700 J/s (3000 Btu/min) continuamente al reactor.

Tabla 5-2

Conversión	No adiabática		Adiabática	
	T, K	t, s	T, K	t, s
0.0	613	0	613	0
0.10	609	27	606	33
0.20	606	65	600	78
0.30	604	115	594	162
0.40	603	177	587	307
0.50	604	251	580	570

5.3 Reactores de flujo tubular

Puesto que en los reactores de flujo tubular se requiere un elemento diferencial de volumen, resulta apropiado escribir la Ec. (5-4) como

$$dQ' = dH' \quad (5-12)$$

donde las diferenciales se refieren a la variación en un elemento de volumen en vez de un elemento de tiempo como en la Ec. (5-3). Es decir, dH' es la variación de *flujo* de energía entre las corrientes que salen y entran con respecto al elemento de volumen, y dQ' es la *velocidad* de transferencia de energía en el elemento diferencial de volumen.⁹ La diferencia de entalpía se debe nuevamente al cambio de temperatura dT y a la variación de composición asociada con la reacción. Por tanto, se puede aplicar el procedimiento usado en la Sec. 5-2 y así obtener una expresión para dH' . Si F_t es la velocidad *total* de flujo molar en el reactor y c_p es la capacidad calorífica *molar* (que se supone constante) de la mezcla reaccionante,

$$dH' = F_t c_p dT + \Delta H_R (r dV) \quad (5-13)$$

donde $r dV$ son las moles de reactante que *desaparecen* por unidad de tiempo en el volumen de reactor dV , y ΔH_R corresponde al calor molar de reacción.

Si la velocidad de transferencia de calor puede expresarse en términos de un coeficiente total h_c y la temperatura del medio circundante, T_s ,

$$dQ' = h_c (T_s - T) dA_h \quad (5-14)$$

Aquí, dA_h es el área efectiva de transferencia de calor en el *elemento* de volumen.

Sustituyendo las Ecs. (5-13) y (5-14) en la (5-12) se obtiene

⁹ Para reactores no ideales (en los que no se justifica la suposición de flujo tapón) las contribuciones de la dispersión axial a la energía que entra y sale del reactor pueden ser importantes. Este es un efecto bastante significativo en las reacciones catalíticas heterogéneas que se estudian en el Cap. 13. En este capítulo seguiremos suponiendo que se trata de un reactor de flujo tapón sin mezclado axial y sin grandes gradientes radiales.

$$h_o(T_s - T) dA_h = \Delta H_R(r dV) + F_t c_p dT \quad (5-15)$$

Esta ecuación de energía puede expresarse en términos de la conversión usando el balance de masa, **Ec.(3-17)**, para eliminar la velocidad. El resultado es:

$$h_o(T_s - T) dA_h = \Delta H_R F dx + F_t c_p dT \quad (5-16)$$

En cualquiera de los dos términos de la parte **derecha** de las **Ecs. (5-15)** y (5-16) pueden usarse unidades de masa o **moles**, siempre y cuando sean consistentes. Hemos decidido expresar F (velocidad molar de alimentación del reactante) y F_t en unidades **moles**.

Para una operación adiabática con c_p constante, la **Ec. (5-16)** Se reduce a una forma de fácil integración no basada en el volumen del reactor. Si a $V = 0, T = T_f$ y $x = 0$, el resultado es

$$T - T_f = -\frac{\Delta H_R}{c_p} \left(\frac{F}{F_t} \right) (x - 0) \quad (5-17)$$

Nótese que la relación F (en **moles**)/ F_t (en moles) es igual a la fracción mol de **reactante** en la alimentación (cuando $x = 0$ en la alimentación).

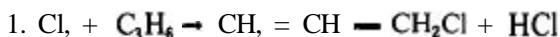
La resolución simultánea de la **Ec. (5-15)**, el balance de masa [**Ec. (3-17)**] y la ecuación de velocidad establece la temperatura y la composición en función del volumen de reactor. Para una operación adiabática, no es necesario resolver simultáneamente los balances diferenciales de masa y energía. Se puede usar la **Ec. (5-17)** en la ecuación de velocidad para eliminar la temperatura como variable. De esta forma, esta **ecuación** de velocidad modificada puede introducirse en el balance de masa para obtener una sola ecuación diferencial (véase el Prob. 5-3). Para el caso de condiciones no adiabáticas, los cálculos son iguales que para los reactores intermitentes (**Ej. 5-1**), excepto que el volumen de reactor reemplaza al tiempo como variable independiente. No repetiremos este procedimiento para una sola reacción; en cambio, ilustraremos el tratamiento de sistemas de reacciones múltiples. El aspecto más importante es el efecto de la temperatura sobre la distribución de productos (selectividad) en la corriente efluente. El **Ej. 5-2** se basa en un reactor no isotérmico en el que se verifican dos reacciones **paralelas** ¹⁰ La reacción deseada es la que tiene mayor energía de activación. Después de este ejemplo se considera un caso de reacciones **consecutivas** con diferentes energías de activación.

Ejemplo 5-2. Se planea **diseñar** una planta piloto para la producción de cloruro de alilo. Los reactantes constan de 4 moles de propileno/mol de cloro y entran al reactor a 392 °F. La unidad será un tubo vertical de 2 plg de DI. Si la velocidad de la alimentación combinada es 0.85 mol **lb/h**, determine la conversión a cloruro de alilo en función de la longitud del tubo. Se puede suponer que la presión es constante e igual a 29.4 **lb/plg²abs**.

¹⁰ C. F. Froment y *ak*, **AICHE** J. 23, 93 (1977), ha analizado datos cinéticos y de selectividad para una serie de reacciones muy importantes, la desintegración térmica de hidrocarburos ligeros.

Los reactantes se **precalentarán** a 392 °F por separado y se mezclarán a la entrada del reactor. A esta temperatura baja, los problemas de explosiones durante el mezclado no son serios. El reactor **estará** enchaquetado con etilenglicol a ebullición, para que la temperatura en el interior de la pared sea constante e igual a 392 °F. El coeficiente de transferencia de calor en el interior es 5.0 Btu/(h)(pie²)(°F).

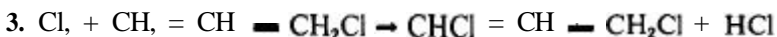
Datos adicionales y notas. El desarrollo básico del proceso para el cloruro de alilo ha sido reportado por Groll y Hearne¹¹ y Fairbairn, Cheney y Cherniavsky.¹² Se encontró que las tres reacciones principales son la formación del cloruro de alilo.



la reacción de adición paralela que produce 1,2-dicloropropano,



y la cloración consecutiva del cloruro de alilo para dar 1,3-dicloro-1-propeno



Para simplificar el tratamiento cinético del problema, se considerarán únicamente las dos primeras reacciones. En la Tabla 5-3 se muestran los valores de reacción. Se puede suponer que las capacidades caloríficas molares C_p son constantes e iguales a los valores de la Tabla 5-4.

No se ha publicado información sobre la velocidad de la reacción, aun cuando se sabe que la segunda reacción tiene lugar a temperaturas tan bajas como 212 °F mientras que la reacción 1 tiene una velocidad insignificante a menos de 392 °F. A medida que la temperatura aumenta a más de 392 °F la velocidad de la reacción de la Ec. 1 aumenta rápidamente, hasta que a 932 °F es varias veces más veloz que la de la reacción 2. A partir de esta información general y de algunos datos publicados sobre el efecto del tiempo de residencia y la temperatura sobre la conversión, se han propuesto las siguientes ecuaciones de velocidad.

$$r_1 = 206\,000 e^{-27,200/R_s T} p_{\text{C}_3\text{H}_6} p_{\text{Cl}_2}, (T, ^\circ\text{R})$$

$$r_2 = 11.7 e^{-6,860/R_s T} p_{\text{C}_3\text{H}_6} p_{\text{Cl}_2}, (T, ^\circ\text{R})$$

Tabla 5-3

AH	
Btu/mol lb	298 K
Reacción 1	-48000
Reacción 2	-79200

¹¹ H. P. A. Groll y G. Hearne, *Ind. Eng. Chem.*, 31, 1530 (1939).

¹² A. W. Fairbairn, H. A. Cheney y A. J. Cherniavsky, *Chem. Eng. Progr.*, 43, 280 (1947).

Tabla 5-4

Componente	c_p Btu/(mol lb)(°R)
Propileno (g)	25.3
Cloro (g)	8.6
Cloruro de hidrógeno (g)	1.2
Cloruro de alilo (g)	28.0
1,2-dicloropropano (g)	30.7

donde r_1 y r_2 están en moles libras de Cl, convertido por hora por pie cúbico, T está en grados Rankine y la presión parcial p en atmósferas.

SOLUCIÓN: Puesto que habrá transferencia de calor de los gases de la reacción a la chaqueta de glicol, la temperatura en el reactor dependerá de la longitud z , y los cálculos de diseño deberán efectuarse mediante una integración escalonada de las ecuaciones de velocidad y de energía. Se puede escribir un balance de masa para cada reacción. En este problema es conveniente definir la conversión como moles de cloro reaccionado por mol libras de alimentación *total*. Si esta conversión es $(x_r)_1$ para la reacción 1 y $(x_r)_2$ para la reacción 2, las ecuaciones de balance de masa, Ec. (3-17) son:

$$r_1 dV = F_t d(x_r)_1 \quad (\text{A})$$

$$r_2 dV = F_t d(x_r)_2 \quad (\text{B})$$

donde F_t es la velocidad *molal* total de alimentación.

El balance de energía apropiado corresponde a la Ec. (5-15).

$$h_o(T_s - T) dA_h = (r_1 \Delta H_{R_1} + r_2 \Delta H_{R_2}) dV + F_t c_p dT$$

Si z es la longitud del reactor y d su diámetro,

$$dV = \frac{\pi d^2}{4} dz$$

$$dA_h = \pi d dz$$

Usando estas relaciones en la expresión anterior se obtiene

$$(F_t c_p) dT = \pi d h_o (T_s - T) dz - (r_1 \Delta H_{R_1} + r_2 \Delta H_{R_2}) \left(\frac{\pi d^2}{4} \right)$$

o bien,

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\pi d h_o (T_s - T) - (r_1 \Delta H_{R_1} + r_2 \Delta H_{R_2}) \frac{\pi d^2}{4}}{(F_t c_p)} \quad (\text{C})$$

Las Ecs. (A) a (C) y las expresiones para las velocidades r_1 y r_2 pueden resolverse numéricamente para obtener $(x_i)_1$ y $(x_i)_2$ y T en función de la longitud del reactor z . Para lograr esto, primero se expresan las Ecs. (A) y (B) en términos de z :

$$\frac{d(x_i)_1}{dz} = \frac{\pi d^2}{4F_i} r_1 \quad (D)$$

$$\frac{d(x_i)_2}{dz} = \frac{\pi d^2}{4F_i} r_2 \quad (E)$$

Además, es necesario reescribir las ecuaciones de r_1 y r_2 en términos de $(x_i)_1$ y $(x_i)_2$ y T . Si entran al reactor 4 moles de propileno por mol de cloro, las moles de cada componente en una posición axial donde las conversiones corresponden a $(x_i)_1$ y $(x_i)_2$ son:

$$\begin{aligned} \text{Cloro}^{13} &= 1 - 5(x_i)_1 - 5(x_i)_2 \\ \text{Propileno} &= 4 - 5(x_i)_1 - 5(x_i)_2 \\ \text{Cloruro de alilo} &= 5(x_i)_1 \\ \text{Dicloropropano} &= 5(x_i)_2 \\ \text{Cloruro de hidrógeno} &= 5(x_i)_1 \\ \text{Moles totales} &= 5[1 - (x_i)_2] \end{aligned}$$

Suponiendo que todos los componentes se comportan como gases ideales a $p = 29.4 \text{ lb/p}1^2 \text{ abS}$ las presiones parciales de cloro y propileno (en atmósferas) están dadas por

$$\begin{aligned} p_{C_3H_6} &= \frac{29.4}{14.7} \left[\frac{4 - 5(x_i)_1 - 5(x_i)_2}{5[1 - (x_i)_2]} \right] \frac{1}{2} \frac{0.8 - (x_i)_1 - (x_i)_2}{1 - (x_i)_2} \\ p_{Cl} &= \frac{29.4}{14.7} \left[\frac{1 - 5(x_i)_1 - 5(x_i)_2}{5[1 - (x_i)_2]} \right] = 2 \frac{0.2 - (x_i)_1 - (x_i)_2}{1 - (x_i)_2} \end{aligned}$$

Estas expresiones pueden sustituirse en las ecuaciones de velocidad establecidas para relacionar las velocidades con las temperaturas. Los resultados son

$$r_1 = 824\,000 e^{-13\,700/T} \frac{[0.8 - (x_i)_1 - (x_i)_2][0.2 - (x_i)_1 - (x_i)_2]}{[1 - (x_i)_2]^2} \quad (F)$$

$$r_2 = 46\,800 e^{-3\,460/T} \frac{[0.8 - (x_i)_1 - (x_i)_2][0.2 - (x_i)_1 - (x_i)_2]}{[1 - (x_i)_2]^2} \quad (G)$$

¹³ El coeficiente 5 aparece en estas ecuaciones debido a que x_i es la conversión basada sobre una mol de alimentación total. Nótese que el valor máximo para la suma de $(x_i)_1$ y $(x_i)_2$ es 0.2, ya que esto corresponde a la conversión completa de cloro, ya sea a dicloropropano o a cloruro de alilo.

Sustituyendo r_1 y r_2 por las Ecs. (F) y (G), permite expresar las Ecs. (C), (D) y (E) en términos de tres variables dependientes, T , $(x_1)_t$ y $(x_2)_t$, y la variable independiente z .

Se dan los valores de d , h_o , T_s , ΔH_r , y ΔH_p . Los calores de reacción no varían en forma significativa con la temperatura. Suponiendo gases ideales, el término $(F_t c_p)$ de la Ec. (C) está dado por

$$(F_t c_p) = \sum F_i c_{p_i}$$

En un punto en el que las conversiones sean $(x_1)_t$ y $(x_2)_t$,

$$(F_t c_p) = \underbrace{F_{t1}[0.2 - (x_1)_t - (x_2)_t]c_{p_{CO_2}}}_{\text{dióxido}} + \underbrace{F_{t1}[0.8 - (x_1)_t - (x_2)_t]c_{p_{C_3H_8}}}_{\text{propileno}}$$

Por ejemplo, a la entrada del reactor, $(x_1)_t = (x_2)_t = 0$, por lo que

$$\begin{aligned} (F_t c_p) &= 0.85(0.2)(8.6) + 0.85(0.8)(25.3) \\ &= 18.5 \text{ Btu}/(\text{h})(^\circ\text{F}) \end{aligned}$$

Estos resultados establecen los valores numéricos de todos los coeficientes en las Ecs. (C), (D) y (E).

El procedimiento numérico es algo diferente al usado en los Ejs. 4-7, 4-15 y 5-1, pues es necesario resolver tres ecuaciones diferenciales en serie que contienen tres variables dependientes. Usaremos primero el método de Euler modificado para obtener resultados aproximados del primer incremento. Al hacer esto se describen claramente los aspectos físicos del problema y el método de resolución. Después, se presentan los resultados más precisos con el método de Runge-Kutta de cuarto orden.

Método de Euler modificado. Primero se escriben las Ecs. (C), (D) y (E) en forma de incrementos:

$$F_t c_p \Delta T = \left[\pi d h_o (T_s - T) - r_1 (\Delta H_{R_1}) + r_2 (\Delta H_{R_2}) \right] \frac{\pi d^2}{4} \Delta z \quad (\text{C}')^{14}$$

$$\Delta (x_1)_t = \bar{r}_1 \frac{\pi d^2}{4 F_{t1}} \Delta z \quad (\text{D}') \quad (14)$$

$$\Delta (x_2)_t = \bar{r}_2 \frac{\pi d^2}{4 F_{t1}} \Delta z \quad (\text{E}') \quad (14)$$

¹⁴ Puesto que se conoce la temperatura interior de la pared, se puede evaluar la transferencia de calor con los alrededores en base a $h_o(T_s - T)_{\text{prom}} \pi d \Delta z$, donde h_o es el coeficiente interior de película y T_s es la temperatura de la superficie inferior. En este caso no se necesita el coeficiente total U .

El procedimiento de solución será como sigue:

1. A partir del conocimiento de la conversión inicial $[(x_r)_1 = 0 \text{ y } (x_r)_2 = 0]$ y de la temperatura (200 °C), pueden calcularse las velocidades r_1 y r_2 a la entrada del reactor.
2. Se toma en seguida un incremento de la longitud del reactor en forma arbitraria. Entre más **pequeño** sea este incremento, más precisa será la solución (requiriéndose más tiempo para los cálculos).
3. Para la AZ escogida, se pueden obtener **los primeros** valores estimados de la conversión que tiene lugar dentro del incremento, aplicando las Ecs. (D') y (E'). Para hacer esto, es conveniente suponer que los valores promedio de las velocidades r_1 y r_2 son iguales a los primeros valores ya calculados en el paso 1.
4. El cambio de temperaturas, ΔT , en el incremento, puede determinarse a partir de la **Ec. (C)**. Para hacer este cálculo es necesario estimar el promedio de las diferencias de temperatura $(T_s - T)_{\text{prom}}$ en el incremento, para evaluar el término de pérdida de calor. Una vez que se ha calculado ΔT , puede corroborarse la estimación de $(T_s - T)_{\text{prom}}$. Por tanto, para evaluar ΔT se requiere un cálculo por tanteos.
5. A partir de la conversión y de la temperatura al final del primer incremento, en la misma forma que las determinaciones hechas en los pasos 3 y 4, se calcula la velocidad de reacción en este punto del reactor. Luego pueden repetirse los pasos 3 y 4 empleando valores para \bar{r}_1 y \bar{r}_2 basados en los promedios aritméticos de los valores de las velocidades al principio y al final del incremento. Esto, a su vez, dará valores más precisos de la conversión y de la temperatura al final del primer incremento y permite una tercera estimación de los valores promedio de las velocidades. Si este tercer valor estimado concuerda con el segundo, se escoge el siguiente incremento en la longitud del reactor y se repite el procedimiento.

Los cálculos acordes con estos pasos son:

Paso 1. Las velocidades de la reacción a la entrada del reactor están dadas por las Ecs. (E) y (F), con $T = (200 + 273)(1.8) = 852 \text{ }^\circ\text{R}$ y $(x_r)_1 = (x_r)_2 = 0$:

$$r_1 = 824 \cdot 000_e^{-16.1}(0.16) = 0.135 \text{ mol lb/(h)(pie}^3\text{)}$$

$$r_2 = 46.8_e^{-4.06}(0.16) = 0.129 \text{ mol lb/(h)(pie}^3\text{)}$$

Paso 2. Se selecciona un incremento de longitud del reactor, $AZ = 4.0$ pies.

Paso 3. Suponiendo que las velocidades calculadas en el paso 1 son valores promedio para el incremento, las primeras estimaciones de la conversión en el incremento están dadas por las Ecs. (D') y (E'):

$$\frac{\pi d^2}{4} = \frac{\pi}{4} \left(\frac{2}{12} \right)^2 = 0.0218 \text{ pies}^2$$

$$\frac{\pi d^2}{4F_t} = \frac{0.0218}{0.85} = 0.0257$$

Por lo que

$$\Delta(x_r)_1 \approx 0.0135(0.0257)(4.0) = 0.0014$$

$$(x_r)_1 = 0 + 0.0014 = 0.0014$$

En forma similar, para la segunda reacción se **obtiene**:

$$\Delta(x_r)_2 = 0.129(0.0257)(4.0) = 0.0133$$

$$(x_r)_2 = 0 + 0.0133 = 0.0133$$

Paso 4. Si se estima que el promedio de la diferencia de temperaturas $(T_s - T)_{prom}$ para el primer incremento es -20°F , al sustituir en la Ec. (C') se obtiene

$$18.5 \text{ AT} = \pi_{12}^2(5)(-20)(4) - [0.0135(-48\ 000) + 0.129(-79\ 200)](0.0218)(4)$$

$$\Delta T = \frac{946 - 210}{18.5} = 40^\circ\text{F}$$

$$T_1 = 852 + 40 = 892^\circ\text{R} \quad \text{temperatura al final del primer incremento}$$

$$T_s = T_a \text{ la entrada} = 0$$

$$T_s - T_a \text{ final del incremento} = 852 - 892 = -40^\circ\text{F}$$

$$(T_s - T)_{prom} = \frac{0 + (-40)}{2} = -20^\circ \text{ contra } -20^\circ \text{ supuesta}$$

Paso 5. Al final del primer incremento, los primeros valores estimados de conversión y temperatura son

$$(x_r)_1 = 0.0014$$

$$(x_r)_2 = 0.0133$$

$$T_1 = 852 + 40 = 892^\circ\text{R}$$

Sustituyendo estas condiciones en las ecuaciones de velocidad (F) y (G) se tiene

$$r_1 = 0.0256 \quad r_2 = 0.143$$

Se puede hacer ahora una segunda estimación más exacta de los valores promedio de las velocidades en el primer incremento.

$$\bar{r}_1 = \frac{0.0135 + 0.0256}{2} = 0.0195$$

$$\bar{r}_2 = \frac{0.129 + 0.143}{2} = 0.136$$

De las ecuaciones (C') y (D') y de estas velocidades, se obtiene un segundo valor estimado de la conversión que se logra en el incremento,

$$\Delta(x_r)_1 = 0.0195(0.0257)(4.0) = 0.0020$$

$$(x_r)_1 = 0 + 0.0020 = 0.0020$$

$$\Delta(x_r)_2 = 0.136(0.0257)(4.0) = 0.0140$$

$$(x_r)_2 = 0 + 0.0140 = 0.0140$$

El segundo valor estimado de AT se determina a partir de la Ec. (C'),

$$AT = 41^\circ\text{F}$$

$$T_1 = 852 + 41 = 893^\circ\text{R}$$

Con los nuevos valores de $(x_r)_1$, $(x_r)_2$ y T (al final del primer incremento), las velocidades son

$$r_1 = 0.0258$$

$$r_2 = 0.144$$

Puesto que estos valores son esencialmente iguales a los de la estimación previa, las velocidades promedio serán las mismas también, por lo que no se hacen necesarios cálculos adicionales para este incremento.

Se pueden repetir los mismos cálculos para incrementos sucesivos hasta lograr la conversión deseada.

Método de Runge-Kutta. Existe¹⁵ un método para que el procedimiento de Runge-Kutta pueda ampliarse a cualquier número de variables independientes. Las ecuaciones de trabajo para este caso de tres variables dependientes son una adaptación del de dos variables dependientes que se analizó en el Ej. 4-7 [Ecs. (4-11) a (4-15)]. Con las ecuaciones de trabajo y una selección de AZ se pueden resolver las Ecs. (C), (D) y (E) para obtener $(x_r)_1$, $(x_r)_2$ y T para cualquier longitud de reactor. Los resultados hasta $z = 20$ pies están representados por las curvas continuas de las Figs. 5-5 y 5-6 y en la Tabla 5-5 (para condiciones no adiabáticas). Estos datos están basados en $AZ = 1$ pie.

La comparación de los resultados de los métodos de Euler modificado y de Runge-Kutta para $z = 4$ pies son como sigue:

	Euler modificado	Runge-Kutta
Longitud del reactor, z , pies	4	4
Comparación por mol de alimentación		
$(x_r)_1$	0.0020	0.0021
$(x_r)_2$	0.0140	0.0142
Temperatura, $^\circ\text{R}$	893	895

¹⁵ "Applied Numerical Analysis", de Bruce Carnahan, H. A. Luther y James O. Wilkes, Págs. 376-479, John Wiley & Sons Inc, New York, 1969. Esta referencia incluye programas de computadora para efectuar los cálculos de resolución de problemas de variables múltiples.

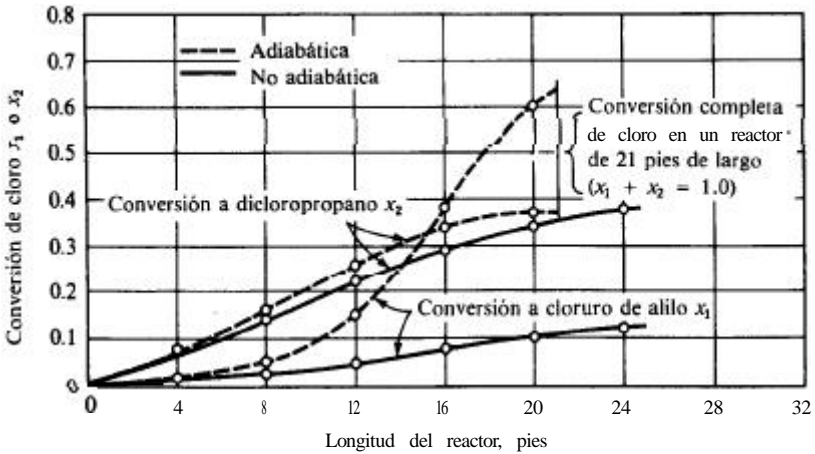


Fig. 5-5 Curvas de conversión para la producción de cloruro de alilo en un reactor tubular.

La concordancia es bastante buena, en especial al considerar el mayor incremento (4 pies) usado para el método de Euler.

Los resultados de estos **calculos** indican dos tendencias. Primero, la velocidad de la reacción 1 es relativamente lenta con respecto a la reacción 2 a temperaturas bajas, pero aumenta **rápidamente** con la temperatura, mientras que la velocidad de la reacción 2 no es muy sensible a los cambios de temperatura. Esto se debe a que la energía de activación de la reacción 1 es mayor que la de la reacción 2. La segunda tendencia consiste en un aumento de la velocidad de transferencia de calor a los alrededores a medida que aumenta la longitud del reactor. Este efecto, que es una consecuencia del aumento de $(T - T_c)$, contrarresta la elevación de temperatura causada por la naturaleza exotérmica de las reacciones, que resulta en última instancia en un descenso de la temperatura al aumentar la longitud del reactor. Este punto se alcanza cuando el calor transferido del tubo del reactor al exterior, es mayor que el calor producido por las reacciones. Los **cálculos** con incrementos adicionales de la Fig. 5-6 indican que el punto en el que comienza a disminuir la temperatura esta a unos 18 pies de la entrada del reactor. El punto de temperatura **máxima** se presenta a un nivel demasiado bajo para que la velocidad de la reacción 1 sea alta con respecto a la de la 2. Por tanto, la conversión a cloruro de alilo nunca llega a tener un valor alto. La mayor parte de la reacción forma dicloropropano, y la selectividad de cloruro de alilo es siempre inferior a la unidad, tal como se observa en la última columna de la Tabla 5-5. Un reactor de este tipo no es apropiado para la producción de cloruro de alilo. Un reactor adiabático eliminaría el máximo de temperatura y resultaría en temperaturas más elevadas, lo que a su vez, favorecería la formación de cloruro de alilo. El único cambio de procedimiento de calculo para dicho caso **adiabático** radicaría en que el término $\pi dh_c(T_c - T)$ en la **Ec. (C)** sería cero. Para propósitos de comparación, en las Figs. 5-5 y 5-6 y en la Tabla 5-5 se incluyen los resultados de temperatura y conversión para el caso de un

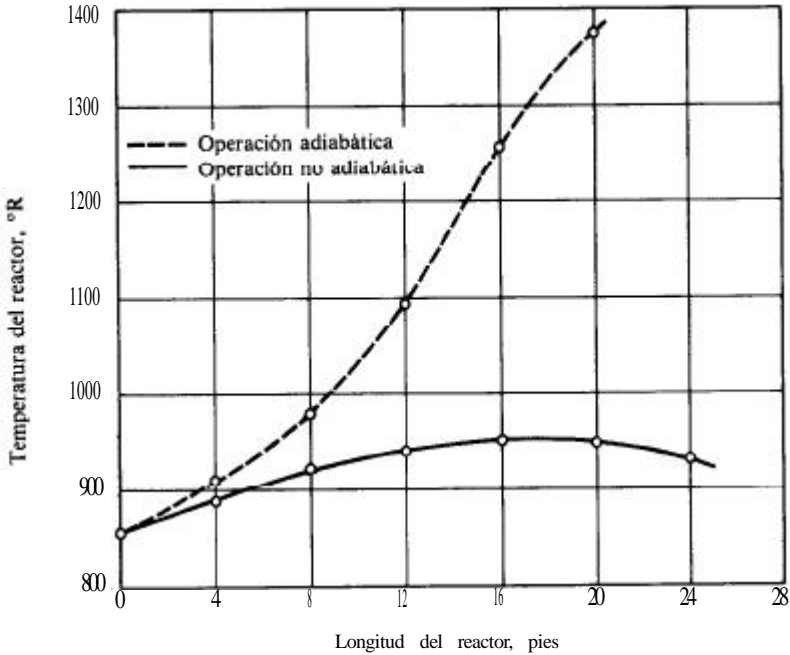


Fig. 5-6 Perfiles de temperatura para la producción de cloro de alilo en un reactor tubular

Tabla 5-5 Conversión en función de longitud del reactor para la cloración de **propileno.**

Operación no adiabática										
Volumen del reactor, pies ³	Longitud del reactor, pies ³	Conversión por mol de alimentación			T, °R	Conversión de cloro en la alimentación			Selectividad $S_2 = x_1/x_2$	
		$(x_1)_1$	$(x_1)_2$	Total		x_1	x_2	Total		
0	0	0.0	0.0	0.0	852	0.0	0.0	0.0		
0.087	4	0.0021	0.0142	0.0163	895	0.0105	0.0710	0.081	0.15	
0.174	8	0.0056	0.0294	0.0350	925	0.0280	0.1470	0.175	0.19	
0.261	12	0.0102	0.0444	0.0546	942	0.0510	0.2220	0.273	0.23	
0.349	16	0.0151	0.0582	0.0733	949	0.0755	0.2910	0.366	0.26	
0.436	20	0.0196	0.0704	0.0900	948	0.0980	0.3520	0.450	0.28	

Operación adiabática										
Volumen del reactor, pies ³	Longitud del reactor, pies ³	Conversión por mol de alimentación			T, °R	Conversión de cloro en la alimentación			Selectividad $S_2 = x_1/x_2$	
		$(x_1)_1$	$(x_1)_2$	Total		x_1	x_2	Total		
0	0	0.0	0.0	0.0	852	0.0	0.0	0.0		
0.087	4	0.0023	0.0145	0.0168	910	0.0115	0.0725	0.0840	0.16	
0.174	8	0.0086	0.0318	0.0404	986	0.0430	0.159	0.202	0.27	
0.261	12	0.0274	0.0514	0.0788	1100	0.137	0.257	0.394	0.53	
0.349	16	0.0814	0.0688	0.1502	1281	0.407	0.344	0.751	1.18	
0.436	20	0.1228	0.0739	0.1967	1390	0.614	0.369	0.983	1.66	

reactor adiabático. La selectividad es ahora superior a la unidad con conversiones altas.

Incluso con una operación adiabática se obtiene la formación de cantidades considerables del producto indeseable dicloropropano. Esto ocurre en la primera parte del reactor, donde la temperatura del flujo de mezcla es baja. Un reactor de flujo tubular es menos deseable para estas condiciones que una unidad de tanque con agitación. En el Ej. 5-3 se ilustra el mismo sistema reaccionante para un reactor de tanque con agitación.

Considérese ahora una ilustración de dos reacciones consecutivas donde el producto intermedio es la especie deseada. Supóngase también que el producto deseado se forma mediante la reacción que tiene la energía de activación más baja. Para ilustrar el efecto del tipo de reacción sobre la selectividad, suponga que el reactor tubular opera isotérmicamente. Las dos reacciones del Ej. 4-9 que empiezan con isobutileno (B) y acrilonitrilo (A), constituyen una buena ilustración. Supóngase que el producto deseado es monamina (M) en vez de diamina (D). Las dos reacciones homogéneas irreversibles de segundo orden son



Suponga que la densidad del sistema es constante y que las velocidades específicas de las reacciones verdaderas son

$$k_1 = A_1 e^{-E_1/R_g T} \quad (5-18)$$

$$k_2 = A_2 e^{-E_2/R_g T} \quad (5-19)$$

El problema consiste en determinar la temperatura constante de operación en un reactor de flujo tubular, para el que el rendimiento de M sea un máximo. Nos interesa conocer también el valor del rendimiento y de la selectividad total de M con respecto a D en estas condiciones. Para estos objetivos no es necesario conocer los valores individuales de A_1 , A_2 , E_1 y E_2 en las Ecs. (5-18) y (5-19), sino únicamente la relación k_2/k_1 . Supóngase que ésta se define como

$$\frac{A_2}{A_1} = 7.95 \times 10^{17} \quad (5-20)$$

$$E_2 - E_1 = 16\,700 \text{ cal/mol g} \quad (5-21)$$

y que el intervalo permisible de temperaturas de operación es de 5 a 45 °C¹⁶. Puesto que $E_1 < E_2$, se puede anticipar que la temperatura más baja de 5 °C, producirá el mejor rendimiento de M. Deseamos verificar esto y calcular el rendimiento máximo y la selectividad.

Este sistema representa un tipo común de reacción de sustitución; por ejemplo, la clorinación sucesiva de benceno considerada en el Ej. 2-9, pertenece a esta clase de

¹⁶ Es probable que las velocidades sean irrealmente altas para este intervalo de temperatura.

reacciones. En dicho ejemplo se obtuvieron los rendimientos de productos primarios y secundarios para un reactor isotérmico por lotes. Tal como se señaló en la Sec. 3-4, los resultados de reactores intermitentes pueden usarse por unidades de flujo tubular reemplazando el tiempo por el tiempo de residencia. De hecho, las ecuaciones de rendimiento del Ej. 2-9 se expresaron en términos de la fracción de benceno sin reaccionar en lugar del tiempo. Para el reactor de flujo tubular se obtienen resultados idénticos. El rendimiento de M está dado por la Ec. (F) del Ej. 2-9¹⁷, con el **mono-*aducto*** reemplazando al monoclorobenceno; esto es

$$x_M = \frac{C_M}{C_{B_0}} = \frac{1}{1 - \beta} \left[\left(\frac{C_B}{C_{B_0}} \right)^\beta - \frac{C_B}{C_{B_0}} \right] \tag{5-22}$$

donde

$$\beta = \frac{k_2}{k_1} = \frac{A^2 e^{-E_2/R_g T}}{A_1 e^{-E_1/R_g T}} = 7.95 \times 10^{11} e^{-16.700/R_g T} \tag{5-23}$$

El rendimiento de monoamina, M , descrito por la Ec. (5-22), tiene un valor máximo a un valor intermedio de C_B/C_{B_0} , o a un valor intermedio de la conversión ($1 - C_B/C_{B_0}$). Primero se procede a determinar este máximo local para expresarlo en función de β . Con esto, es posible obtener ya el valor de β y, por tanto, la temperatura, que dé el máximo total dentro del intervalo de temperatura permisibles.

Para determinar el **máximo** local se establece que la derivada de x_M con respecto a C_B/C_{B_0} (llamando z a este término) es igual a cero; es decir,

$$\frac{dx_M}{dz} = 0 = \frac{1}{1 - \beta} [\beta(z)^{\beta-1} - 1]$$

o bien,

$$z = C_B/C_{B_0} = \left(\frac{1}{\beta} \right)^{1/(\beta-1)} \tag{5-24}$$

Este es el valor de C_B/C_{B_0} para el máximo local x_M . Sustituyendo este valor en la Ec. (5-22) se obtiene el máximo local en términos de β ,¹⁸

$$(x_M)_{\max} = \frac{1}{1 - \beta} \left[\left(\frac{1}{\beta} \right)^{1/(\beta-1)} \left(\frac{1}{\beta} - 1 \right) \right] = \left(\frac{1}{\beta} \right)^{\beta/(\beta-1)} \tag{5-25}$$

Con la Ec. (5-23) es posible determinar el valor de β para cualquier temperatura en el intervalo de 5 a 45 °C. Sustituyendo estos resultados de β en la Ec. (5-25) se logran los correspondientes rendimientos máximos locales de M . Los resultados

¹⁷ En realidad, está dado por la ecuación inmediatamente anterior a la Ec. (F). La Ec. (2-89), desarrollada para reacciones consecutivas de primer orden, también proporciona el mismo resultado. Tal como lo demuestra el Ej. 2-9, los resultados de este caso son iguales para cinética de primero o segundo orden.

¹⁸ Este es el mismo resultado que se obtuvo en el Ej. 2-8, Ec. (D), para un reactor intermitente.

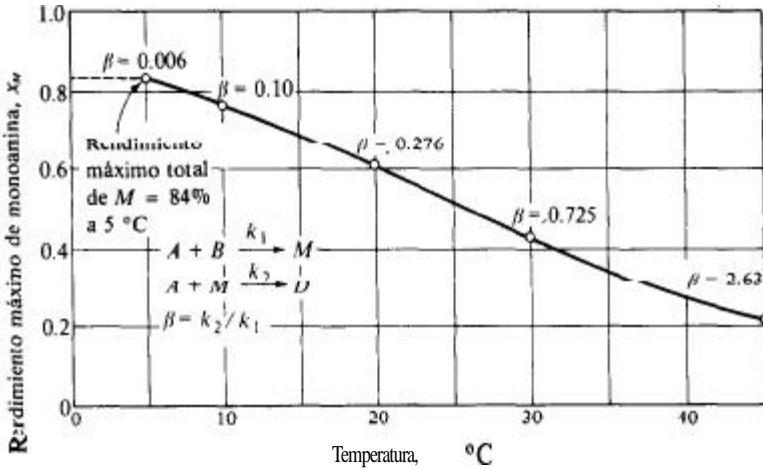


Fig. 5-7 Rendimiento máximo del producto intermedio ((M)) de reacciones consecutivas.

se muestran en la Fig. 5-7 en forma de una gráfica de $(x_M)_{\max}$ en función de la temperatura. Tal como era de esperarse, el máximo total se presenta a 5 °C y es aproximadamente 0.84. El correspondiente valor de β es 0.06.

De la Ec. (5-24), la conversión total en condiciones de rendimiento máximo es

$$\begin{aligned}
 x_t = 1 - C_B/C_{B_0} &= 1 - \left(\frac{1}{\beta}\right)^{1/(\beta-1)} \\
 &= 1 - \left(\frac{1}{0.06}\right)^{1/(0.06-1)} = 1 - 0.05 = 0.95 \quad \text{ó } 95\%
 \end{aligned}$$

En base a la estequiometría de las reacciones, el balance de masa para el isobutileno es

$$\begin{aligned}
 C_B &= C_{B_0} - C_M - C_D \\
 \frac{C_B}{C_{B_0}} &= 1 - \frac{C_M}{C_{B_0}} - \frac{C_D}{C_{B_0}} \\
 x_D = \frac{C_D}{C_{B_0}} &= 1 - \frac{C_B}{C_{B_0}} - \frac{C_M}{C_{B_0}} = x_t - x_M
 \end{aligned} \tag{5-26}$$

De donde

$$x_D = 0.95 - 0.84 = 0.11$$

De la conversión total de 95%, 84% corresponde a monoamina y 11% a diamina. La selectividad total de monoamina a diamina es $0.84/0.11 = 7.6$, cuando se obtiene el rendimiento máximo de monoamina. La selectividad no es necesariamente la

máxima en condiciones de rendimiento máximo. Si la separación de M y D en la corriente de producto requiere un proceso costoso, puede ser económicamente más ventajoso operar al reactor a un nivel de conversión al cual M sea inferior a 84%, pero con una selectividad superior a 7.6. La selectividad puede evaluarse para cualesquier valores de β y de la conversión usando las Ecs. (5-22) y (5-26); de esta forma, la selectividad es

$$S_o = \frac{x_M}{x_D} = \frac{1/(1-\beta)[(1-x_t)^\beta - (1-x_t)]}{x_t - 1/(1-\beta)[(1-x_t)^\beta - (1-x_t)]} \quad (5-27)$$

La Ec. (5-27) indica que S_o disminuye drásticamente con x_t . En la Fig. 5-8 se muestra esta relación para 5 °C por medio de la línea punteada. La curva sugiere que, si se requiere una selectividad de 20 para disminuir los costos de la separación, el reactor debe diseñarse para dar una **conversión** aproximada de 73%, a la cual se tendrá un rendimiento de monoamina de solamente 70%. En este caso, el rendimiento **máximo** se presenta a una conversión de 95%, mientras que la selectividad máxima corresponde a una conversión cercana a cero. La Fig. 5-8 incluye también las curvas de rendimiento total en función de la conversión total para diversas temperaturas.

Nótese que, al obtener las condiciones de rendimiento **máximo** de M , el reactor resulta bastante largo. A 5 °C, la velocidad de reacción **será** lenta y la conversión tiende a 100%. La decisión de operar o no en condiciones de conversión máxima depende de los factores económicos de costos del reactor, costos de separación y precio de venta del producto monoamina.

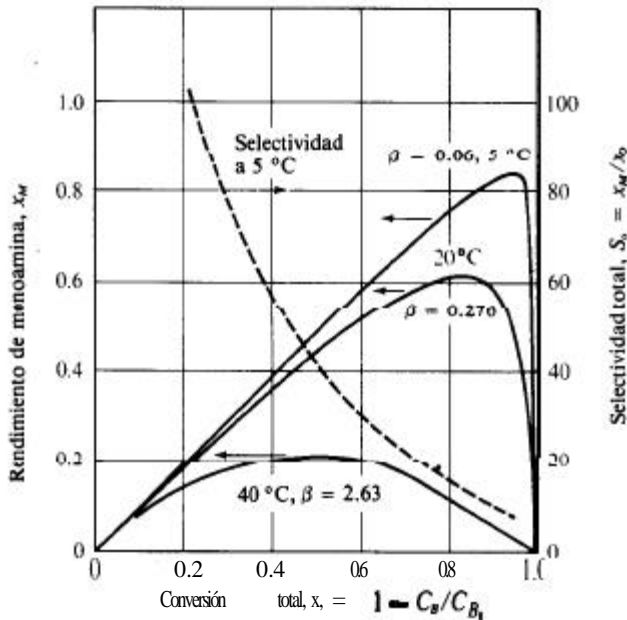


Fig. 5-8 Rendimiento del producto intermedio (M) en función de la conversión total para acciones consecutivas. re-

Podemos predecir cualitativamente el efecto que las operaciones no isotérmicas tendrían en la **selectividad**. Por ejemplo, si las reacciones fueran exotérmicas, sería posible tener tanta transferencia de calor como fuese posible a fin de operar **a temperaturas bajas**. Además, un reactor de flujo tubular sería preferible a un tanque con agitación (conclusión opuesta a la del Ej. 5-2) ya que posteriormente favorecería la producción de **diamina**. Esto se debe a que la concentración de monoamina sería más alta y la temperatura, probablemente, también sería más elevada.

5-4 Reactores continuos de tanque con agitación

El reactor ideal de tanque con agitación opera isotérmicamente y, por tanto, a velocidad constante. Sin embargo, se necesita un balance de energía para predecir la temperatura constante cuando el calor de reacción es suficiente (o el intercambio de calor entre el reactor y los alrededores es insuficiente) para provocar una diferencia de temperaturas entre la alimentación y el reactor. El balance de energía apropiado es la relación algebraica representada por la **Ec. (5-4)** y el balance de masa es la **Ec. (3-13)**. Algunas veces se necesita la resolución simultánea de las ecuaciones. Por ejemplo, si se va a usar un reactor de volumen conocido, el cálculo de la conversión y de la temperatura requieren una solución simultánea por tanteos de las Ecs. **(3-13)**, **(5-4)** y de la ecuación de velocidad que expresa la dependencia de r con respecto a la temperatura. En contraste, si el objetivo es el volumen del reactor necesario para obtener una determinada conversión, la **Ec. (5-4)** puede resolverse independientemente para la temperatura de salida de la unidad, T_s . La velocidad a T_s puede determinarse en base a la ecuación de velocidad y aplicarse en la **Ec. (3-13)** para obtener el volumen del reactor. Cuando se verifica más de una reacción, es necesario contar con un balance de masa para cada una.

Un tanque con agitación puede dar selectividades superiores o inferiores a las de un reactor de flujo tubular en sistemas de reacciones múltiples. Como siempre, el punto clave son los valores relativos de las energías de activación de las reacciones.

Para un conjunto de reacciones paralelas, donde el producto deseado se forma mediante la reacción de mayor energía de activación, el reactor de tanque es más aconsejable. Un caso ilustrativo es la producción de cloruro de alilo considerada en el Ej. 5-2. A continuación se discute el funcionamiento de un reactor de tanque con agitación para este sistema, y los resultados se comparan con los de la unidad de flujo tubular.

Ejemplo 5-3. Considérese el **diseño** de un reactor continuo de tanque con agitación para la producción de cloruro de alilo a partir de propileno, usando los datos de velocidad de reacción del Ej. 5-2. Se emplearán las mismas condiciones de alimentación para poder comparar los dos tipos de reactores:

$$F_1 = 0.85 \text{ moles/h (} 2.36 \times 10^{-7} \text{ mol kg/h)}$$

$$T = 200 \text{ }^\circ\text{C (473 K)}$$

$$p = 29.4 \text{ lb/pl}^2\text{abs (202 k Pa)}$$

Relación molar de propileno a cloro = 4.0.

La operación es adiabática. Además, se usarán las boquillas de entrada y deflectores apropiados, de tal forma que, aun tratándose de reactantes gaseosos, se obtenga temperatura, presión y composición constantes.

Utilizando los calores de la reacción y las capacidades caloríficas dadas en el Ej. 5-2 determine la conversión de cloro a cloruro de alilo que pueda esperarse para varios tamaños de reactores (es decir, volúmenes del reactor).

SOLUCIÓN: La velocidad de cada reacción (formación de cloruro de alilo y dicloropropano) será constante y deberá calcularse a la temperatura y composición de la corriente de salida del reactor. Para determinar esta temperatura se usa la Ec. (5-4). Los flujos de entalpía son constantes (operación de estado estable). Pueden escribirse de inmediato para las corrientes de alimentación y de salida aplicando la Ec. (5-13) a un reactor de tanque con agitación. La velocidad es igual en todo el reactor y F_i y c_p también son constantes. Por tanto, la Ec. (5-13) puede integrarse entre las corrientes de alimentación y efluente para obtener

$$H'_e - H'_f = F_i c_p (T_e - T_f) + \Delta H_R (rV) \quad (5-28)$$

Se puede usar el balance de masa, Ec. (3-13) para eliminar la velocidad de la Ec. (5-28) y expresar la variación de entalpía en términos de conversión

$$H'_e - H'_f = F_i c_p (T_e - T_f) + F \Delta H_R (x_e - x_f) \quad (5-29)$$

Sustituyendo esta expresión en la Ec. (5-4) se obtiene

$$F_i c_p (T_e - T_f) + F \Delta H_R (x_e - x_f) = h_o A_h (T_i - T) \quad (5-30)$$

donde la velocidad de transferencia de calor Q' puede expresarse en términos de la diferencia de temperatura $(T_i - T)$ como en la Ec. (5-14). La Ec. (5-30) es una expresión general para el balance de energía en un reactor de tanque con agitación con flujo continuo. Si la corriente de alimentación no tiene conversión, $x_f = 0$. Nótese además que F y F_i son las velocidades de alimentación del reactante y total. En este ejemplo hay dos reacciones y $Q' = 0$. Por consiguiente, la Ec. (5-30) se transforma en

$$F_i c_p (T_e - T_f) + F (\Delta H_{R_1} x_1 + \Delta H_{R_2} x_2) = 0$$

Si, como en el Ej. 5-2, las conversiones se basan en la velocidad total de alimentación, el balance de energía es

$$F_i c_p (T_e - T_f) + F_i (\Delta H_{R_1} x_{t_1} + \Delta H_{R_2} x_{t_2}) = 0 \quad (A)$$

Si únicamente estuviera involucrada una reacción, este balance de energía podría usarse para calcular T_e para una serie de conversiones seleccionadas en forma arbitraria. Entonces, cada valor de $(x_t)_1$ fijaría una velocidad r_1 . La sustitución de estas velocidades en el balance de masa, Ec. (3-13), daría los volúme-

nes del reactor correspondientes a las conversiones. Sin embargo, en este caso se deben satisfacer dos ecuaciones del tipo de la (3-13), una para cada reacción,

$$(x_t)_1 - 0 = r_1 \frac{V}{F_t} \quad (\text{B})$$

$$(x_t)_2 - 0 = r_2 \frac{V}{F_t} \quad (\text{C})$$

Las expresiones de velocidad se obtienen sustituyendo T_r por la temperatura en las Ecs. (F) y (G) del Ej. 5-2. De esta forma,

$$r_1 = 824000e^{-1.3 \cdot 700/T_r} \frac{[0.8 - (x_t)_1 - (x_t)_2][0.2 - (x_t)_1 - (x_t)_2]}{[1 - (x_t)_2]^2} \quad (\text{D})$$

$$r_2 = 46.8e^{-3.460/T_r} \frac{[0.8 - (x_t)_1 - (x_t)_2][0.2 - (x_t)_1 - (x_t)_2]}{[1 - (x_t)_2]^2} \quad (\text{E})$$

La esencia del problema es la solución de las ecuaciones (A) a (E) para las cinco incógnitas $(x_t)_1$, $(x_t)_2$, T_r , r_1 y r_2 a diferentes valores del volumen del reactor V . Un procedimiento que no es muy tedioso es escoger un valor de T_r . Luego, del cociente de las Ecs. (B) y (C), usando (D) y (E) para r_1 y r_2 , se obtiene la relación de conversión $(x_t)_1/(x_t)_2$. Empleando esta relación en la Ec. (A), dar8 valores separados para cada conversión. Finalmente, el volumen del reactor correspondiente puede obtenerse ya sea de la Ec. (B) o de la (C). Se ilustrará este procedimiento, incluyendo los cálculos numéricos, para una temperatura de 1302 °R (450 °C),

$$\frac{(x_t)_1}{(x_t)_2} = \frac{r_1}{r_2} = \frac{824000e^{-1.3 \cdot 700/1302}}{46.8e^{-3.460/1302}} = 6.77$$

Usando este cociente en la Ec. (A) y notando que la capacidad calorífica de alimentación, $F_t C_p$, se determinó como 18.5 Btu/(h)(°F) en el Ej. 5-2,

$$\begin{aligned} 18.5(T_f - T_r) + 0.85[6.77(x_t)_2(48000) + (x_t)_2(79200)] \\ = 18.5(852 - 1302) + 343000(x_t)_2 = 0 \\ (x_t)_2 = 0.0243 \\ (x_t)_1 = 6.77(0.0243) = 0.164 \end{aligned}$$

De la Ec. (B), el volumen del reactor requerido para estas conversiones es

$$\begin{aligned} 0.164 &= \frac{V}{0.85} (824000e^{-1.3 \cdot 700/1302}) \\ &\times \frac{(0.8 - 0.164 - 0.024)(0.2 - 0.164 - 0.024)}{(1 - 0.0243)^2} \\ V &= \frac{0.164(0.85)}{0.167} = 0.83 \text{ pie}^3 (0.023 \text{ m}^3) \end{aligned}$$

Tabla. 5-6 Conversión y volumen del reactor para una unidad **adiabática** de tanque producción de cloruro de alilo.

Temp. del reactor (o de salida)		Conversión/mol de alimentación		Conversión de cloro en la alimentación		Vol del reactor, pies ³	Selectividad $S_o = x_1/x_2$
°R	°C	(x_1)	$(x_1)h$	x_1	x_2		
960	260	0.0098	0.0237	0.049	0.119	0.12	0.41
1032	300	0.0282	0.4324	0.14	0.162	0.15	0.86
1122	350	0.0660	0.0341	0.33	0.171	0.18	1.93
1212	400	0.114	0.0298	0.57	0.149	0.24	3.82
1257	425	0.138	0.0273	0.69	0.136	0.34	5.07
1302	450	0.164	0.0243	0.82	0.121	0.83	6.78

En la Tabla 5-6 se resumen los valores correspondientes a las conversiones y volúmenes para otras temperaturas. Comparando estos resultados con los del Ej. 5-2, vemos que el reactor adiabático de tanque con agitación produce rendimientos y selectividades de cloruro de alilo mucho mas elevados que el de tipo de flujo tubular para el mismo volumen de reactor. En la unidad tubular se forman cantidades considerables de dicloropropano en las secciones iniciales del reactor, donde la temperatura es relativamente baja. Esto se evita en el reactor adiabático de tanque operando a una temperatura constante suficientemente alta para favorecer la formación de cloruro de alilo. Por ejemplo, si el reactor adiabático de tanque se opera a 450 °C, el 82% del cloro se convierte a cloruro de alilo y el 12% a dicloropropano; la conversión total es 94%. En el reactor adiabático tubular del Ej. 5-2, los productos contenían cantidades de **diclo-**ropropano mucho mayores para todos los volúmenes de reactor. Estas conclusiones se resumen en la Fig. 5-9, donde se muestra la conversión de cloro **conver-**

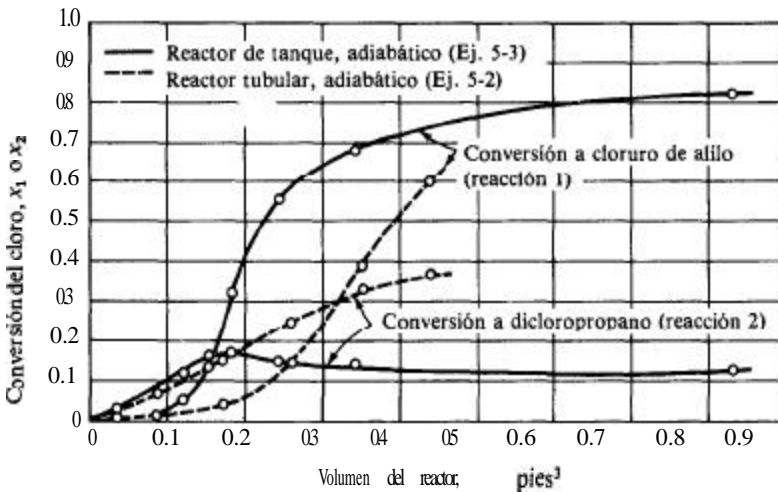


Fig. 5-9 Comparación de reactores tubular y de tanque para la producción de cloruro de alilo.

tido en cada producto, en función del volumen del reactor para los reactores tubular y de tanque.

En el reactor de flujo tubular del Ej. 5-2 fue necesario resolver simultáneamente tres ecuaciones diferenciales, mientras que para el reactor de tanque sólo se requiere una resolución simultánea de ecuaciones algebraicas.

Los Ejs. 5-2 y 5-3 corresponden a un par de reacciones exotérmicas *paralelas* en las que la reacción que forma el producto deseado tiene la mayor energía de activación. Los resultados muestran que el reactor de tanque con agitación es más aconsejable que el de flujo tubular en lo que respecta a la selectividad y a la conversión.

Los factores más importantes del análisis de selectividad en los reactores no isotérmicos son las energías de activación. Supóngase que la energía de activación de la reacción que forma el producto deseado es mayor que los valores de E para las otras reacciones; entonces, las temperaturas elevadas aumentan la selectividad. Por ejemplo, las operaciones adiabáticas de reactores exotérmicos, ya sea de tanque con agitación o de flujo tubular, producen una selectividad más alta que la operación **isotérmica**. Si se **añade** energía, la selectividad aumentará por encima de la del reactor adiabático para reacciones exotérmicas o endotérmicas. El Ej. 5-2 constituye una ilustración para reacciones exotérmicas. El punto clave es que la temperatura debe ser tan alta como resulte posible. Para reacciones paralelas o consecutivas se aplica la misma conclusión. La comparación de selectividades entre el tanque con agitación y el flujo tubular depende de las energías de activación y, en general, de la cinética de las reacciones, junto con el hecho de que sean exotérmicas o endotérmicas.

Cuando el producto deseado se forma con la reacción con la energía de activación más baja, las temperaturas bajas favorecen la selectividad (pero no la conversión). Por tanto, la operación adiabática para reacciones endotérmicas produce una mayor selectividad que un reactor isotérmico. En las reacciones exotérmicas, la transferencia de energía a los alrededores mejora la selectividad. Nótese que, si todas las temperaturas resultan demasiado bajas, las velocidades muy bajas que se obtienen resultan en volúmenes de reactor tan grandes, que quedan fuera de toda realidad práctica. Los procedimientos ilustrados en los Ejs. 5-2 y 5-3 son aplicables a la evaluación de selectividad y conversión para cualquier tipo de sistema **reaccionante**¹⁹, ya sea con reactores de tanque con agitación o de flujo tubular.

5.5 Condiciones de operación estable en reactores de tanque con **agitación**²⁰

En el Ej. 5-3, la temperatura y la conversión a la salida del reactor se obtuvieron resolviendo simultáneamente los balances de masa y de energía. Los resultados para cada temperatura que se incluyen en la Tabla 5-6, representan este tipo de resolución correspondiente a un reactor diferente, esto es, a otro volumen de reactor. Sin **em-**

¹⁹ Véase Octave Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering," 2a. Ed., Cap. 8, John Wiley & Sons, New York, 1972. También, K. G. Denbeigh, "Chemical Reactor Theory," Caps. 5 y 6, Cambridge University Press, 1956.

²⁰ Para discusiones más detalladas de este tema véase C. Van Heerden, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1242 (1953); K. G. Denbeigh, *Chem. Eng. Sci.*, 8, 125 (1958).

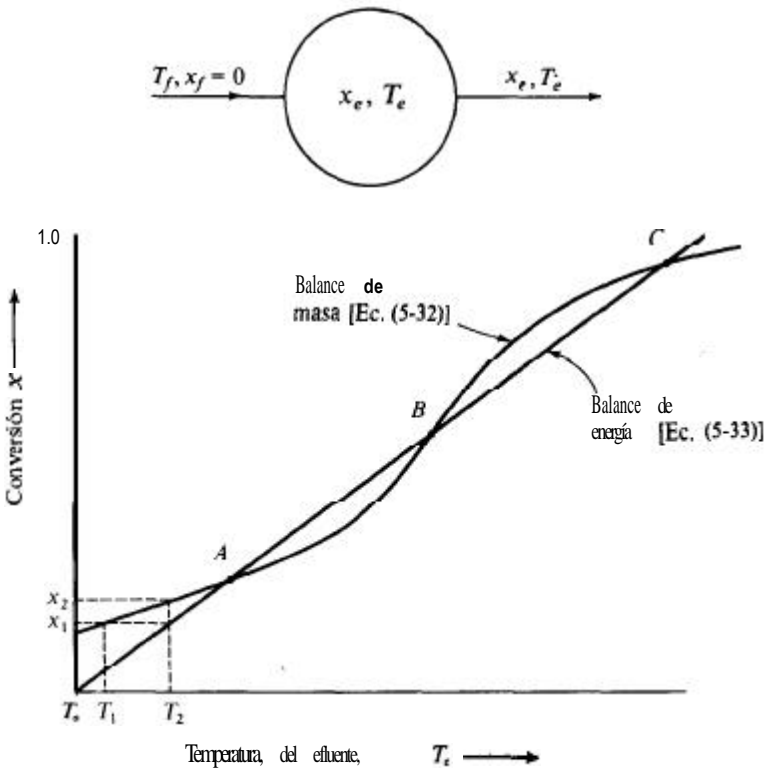


Fig. 5-10 Conversión en función de la temperatura para una reacción irreversible de primer orden, en un reactor adiabático de tanque con agitación

bargo, la solución numérica por tanteos que se requirió para este sistema de reacciones múltiples, ocultó algunas características importantes del comportamiento del reactor. Consideraremos ahora el funcionamiento en estado estable de un reactor de tanque con agitación para un sistema de una sola reacción.

Supóngase que en un reactor adiabático de tanque con agitación se verifica una reacción exotérmica irreversible de primer orden, tal como lo muestra la Fig. 5-10. Las temperaturas y conversiones de operación permisibles o estables para este sistema, pueden describirse analítica y gráficamente combinando los balances de masa y de energía. Si la densidad es constante, la Ec. (5-17) representa el balance de masa para este caso. Puesto que V/Q es el tiempo de residencia promedio, la Ec. (4-17) puede escribirse como

$$x = \frac{k\bar{\theta}}{1 + k\bar{\theta}} \tag{5-31}$$

En términos de la temperatura toma la forma

$$x = \frac{\bar{\theta}Ae^{-E/R_sT}}{1 + \bar{\theta}Ae^{-E/R_sT}} \tag{5-32}$$

donde E es la energía de activación y A es el factor de frecuencia. A un valor fijo de (esto es, para un determinado reactor), la **Ec. (5-32)** expresa el resultado de la combinación de los efectos de la temperatura y la concentración de reactivos sobre la velocidad, con referencia a la Fig. 5-2. A niveles de conversión bajos, ésta aumenta en forma prácticamente exponencial con respecto a la temperatura, pues el término exponencial del denominador es **pequeño** en comparación con la unidad. A temperaturas elevadas, la concentración de reactivos **y**, por tanto, la velocidad, tiende a cero, entonces, el término exponencial domina en el denominador y la conversión se aproxima a un valor constante. Para una reacción irreversible, la **Ec. 5-32** muestra que este valor es unitario (100% de conversión). La curva en forma de **S**, que se muestra en la Fig. 5-10, corresponde a la relación de **x** en función de **T**.

El balance de energía de estado estable [**Ec. (5-30)**], para una operación adiabática sin conversión en la alimentación es

$$x_e - 0 = - \frac{F_i c_p (T_e - T_f)}{F(\Delta H_R)}$$

Para sistemas a densidad constante, $F_i = \rho Q$ y $F = C_f Q$, por lo que

$$x_e = \frac{-\rho c_p}{C_f(\Delta H_R)} (T_e - T_f) \quad (5-33)$$

Puesto que el calor de reacción generalmente varía muy poco con la temperatura, la **Ec. (5-33)** muestra una relación lineal entre $T_e - T_f$ y la conversión, y queda representada por la línea recta de la Fig. 5-10.

Para un reactor dado y determinadas condiciones cinéticas, la temperatura y la conversión de operación en la corriente de salida quedan establecidas por la resolución simultánea de las Ecs. (5-32) y (5-33). Las intercepciones que se muestran en la Fig. 5-10 indican que dichas soluciones son posibles en tres puntos, **A**, **B** y **C**. La operación a estado estable no puede existir a otras temperaturas. Por ejemplo, supóngase que la temperatura inicial es inferior a la del punto **A**, digamos T_1 . La Fig. 5-10 muestra que la conversión requerida por el balance de masa es mayor que la que corresponde al balance de energía. De esta forma, la energía desprendida a la conversión x_1 , que corresponde a T_1 de la **Ec. (5-32)**, elevará la temperatura a T_2 . Esta es la temperatura que corresponde a x_1 , en la **Ec. (5-33)**. La conversión a T_2 es x_2 , de acuerdo con la **Ec. (5-32)**. Esto quiere decir que se presenta un calentamiento adicional de la mezcla reaccionante. Este calentamiento transitorio continuara hasta llegar al punto **A**. A temperaturas iniciales entre los puntos **A** y **B**, la velocidad de reacción es demasiado **pequeña** para justificar una operación de estado estable, y la mezcla reaccionante se enfría al punto **A**. Las temperaturas iniciales entre **B** y **C** serían similares a las inferiores al punto **A**, por lo que habrá un calentamiento transitorio hasta llegar al punto **C**. A temperaturas iniciales superiores a **C**, existirá un enfriamiento transitorio hasta que la temperatura se reduce a **C**. La relación **tiempo-temperatura** puede evaluarse estableciendo y resolviendo un balance de energía de estado inestable. Esto se hace en la **Sec. 5-6**.

El punto B es diferente a A y C . Después de los desplazamientos iniciales con respecto a B , el sistema no regresa a este punto, mientras que las desviaciones para A y C van seguidas de un retorno a estos puntos estables.

Las posiciones relativas de la curva de balance de masa y de la línea de balance de energía en la Fig. 5-10 dependen de las propiedades químicas (A , E y ΔH_R), de las características físicas (ρ y c_p) del sistema, y de las condiciones de operación (θ y C_0), de acuerdo con las Ecs. (5-32) y (5-33). Estas propiedades y condiciones determinan si las condiciones de operación estable son factibles y cuantos puntos de operación estable existen. Por ejemplo, considérese una serie de experimentos en los que la única propiedad que varía es C_f . Puesto que A y E son constantes, la relación entre x y T , determinada por la Ec. (5-32), queda fija, tal como lo muestra la curva en forma de S de la Fig. 5-11. Para el experimento 1, que tiene el valor de C_f más bajo, la línea del balance de energía tiene una gran pendiente e intercepta a la curva del balance de masa a un valor de $T_e - T_f$ bastante bajo. Este punto es la única condición estable de operación. El reactor operará a una conversión baja y a una temperatura sólo un poco superior a la de alimentación. Para el experimento 2, con un valor intermedio de C_f , habrá dos condiciones estables de operación, los puntos A y C de la Fig. 5-11, y un punto metaestable, B . Esta es la situación que describe la Fig. 5-7. El experimento 3 tiene una alta concentración de alimentación; sólo hay una intersección y ésta se presenta a una conversión casi completa. Tal como lo muestra la Fig. 5-11, el punto D corresponde a una temperatura muy superior a T_f .

El comportamiento de estabilidad en las reacciones heterogéneas es similar. Por ejemplo, la interacción de los procesos químicos y físicos (velocidades de reacción y transferencia de masa y de calor) en las reacciones entre gases y partículas sólidas, causa resultados análogos a los que se acaban de describir. Este tema volverá a discutirse en el Cap. 10.

En el siguiente ejemplo se ilustran los cálculos para condiciones estables de operación.

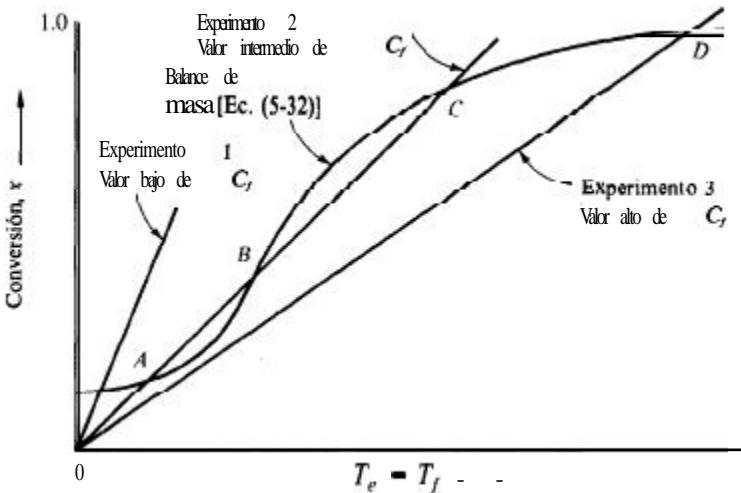


Fig. 5-11 Conversión y temperatura en función del calor de reacción en un reactor adiabático de tanque con agitación.

Ejemplo 5-4. Una reacción homogénea (en fase líquida) de primer orden se lleva a cabo en un reactor ideal de tanque con agitación. La concentración de **reactante** en la alimentación es de 3.0 moles k/m^3 y la velocidad volumétrica de flujo es $60 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{s}$. La densidad y el calor específico de la mezcla reaccionante son constantes e iguales a 10^3kg/m^3 y 4.19kJ/kg K (o 1.0cal/g K), respectivamente. El volumen del reactor es $18 \times 10^{-3} \text{m}^3$. La corriente de alimentación no contiene producto y el reactor opera **adiabáticamente**. El calor y la velocidad de la reacción irreversible son

$$\Delta H_R = -2.09 \times 10^3 \text{J/mol k (o } -50,000 \text{ cal/mol g)}$$

$$r = 4.48 \times 10^6 C \exp\left(-\frac{62\,800}{R_g T}\right), \text{ mol k/(m}^3\text{)(s)}$$

donde C es la concentración del **reactante** en mol k/m^3 ; T está en grados Kelvin y $R_g = 8.314 \text{J/(mol g)(K)}$. La **energía** de activación en estas unidades SI es $62\,800 \text{J/mol g}$. Si la corriente de **alimentación** está a 298K , **¿cuáles** son las conversiones y temperaturas de estado estable en la corriente de producto?

SOLUCIÓN: Las condiciones estables de operación corresponden a la resolución simultánea de las Ecs. (5-32) y (5-33). Puesto que $A = 4.48 \times 10^6 \text{s}^{-1}$, la cantidad adimensional $\bar{\theta}A$ es

$$\bar{\theta}A = \frac{18 \times 10^{-3}}{60 \times 10^{-6}} (4.48 \times 10^6) = 1.34 \times 10^9$$

Entonces, la **Ec.** (5-32) se transforma en

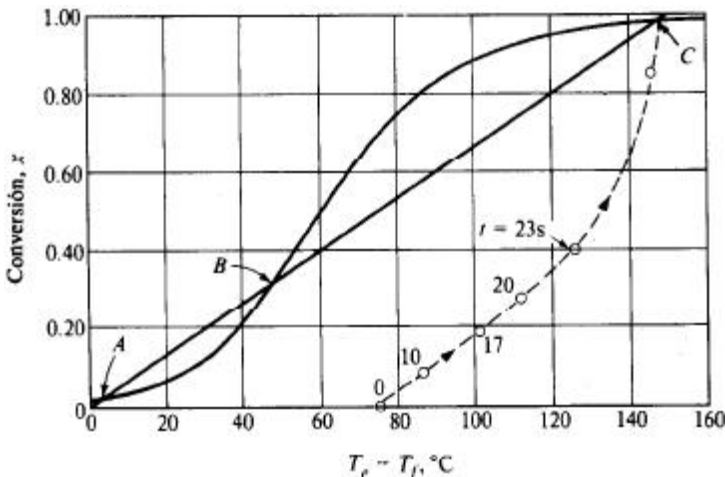


Fig. 5-12. Conversión en función de la elevación de la temperatura

$$x_e = \frac{1.34 \times 10^9 \exp(-62800/R_g T)}{1 + 1.34 \times 10^9 \exp(-62800/R_g T)} \quad (\text{A})$$

Esta relación de balance de masa entre x_e y T_e corresponde a la curva en forma de S de la Fig. 5-12. Con los valores numéricos disponibles, la Ec. (5-33) se transforma en

$$x_e = \frac{-(10^3)(4.19) \times 10^3}{3.0(-2.09 \times 10^8)} (T_e - T_f) = \frac{1}{130} (T_e - T_f) \quad (\text{B})$$

Este balance de energía es la línea recta que se muestra en la Fig. 5-12.

Las intersecciones de las dos curvas en la Fig. 5-12 dan las posibles temperaturas y conversiones de operación. Las intersecciones en ambos extremos de la curva son puntos de operación estable y dan los resultados de la Tabla 5-7. El punto B a $T = 298 + 48 = 346 \text{ K}(73^\circ\text{C})$ representa una condición metaestable, tal como se describió para la Fig. 5-10. Si la reacción se hubiera iniciado en la forma usual añadiendo la alimentación a 25°C , el punto A sería la condición de operación estable a $25 + 3 = 28^\circ\text{C}$ y la conversión sería de 1.5% solamente. Para lograr una conversión alta, la temperatura tendría que ser superior a 73°C (punto B). Entonces, la temperatura de reacción se elevaría a $25 + 146 = 172^\circ\text{C}$ y la conversión sería 98%. En el Ej. 5-5 se evalúa el comportamiento dinámico del reactor (curva punteada), que muestra la relación tiempo-temperatura a medida que se tiende al estado estable.

5-6 Reactores semicontinuos

Existen muchas formas de operación de reactores semicontinuos. Las velocidades de flujo de masa o las temperaturas de alimentación pueden variar con el tiempo. Además, las velocidades de transferencia de calor entre el reactor y los alrededores puede ser una función del tiempo. Estas condiciones dinámicas se originan involuntariamente tal como sucede en los periodos de inicio o suspensión de la operación, en reactores de flujo continuo, o pueden planearse para lograr el funcionamiento deseado del reactor. En la Sec. 48 se consideró la operación semicontinua de reactores de tanque con agitación para condiciones isotérmicas. Nos limitaremos nuevamente al tratamiento de tanques con agitación para estudiar los diferentes tipos de operaciones no isotérmicas con régimen semicontinuo.

Considérese primero un ejemplo simple del periodo de arranque para un reactor de flujo continuo (Fig. 5-13). Las velocidades de flujo de masa y la temperatura y la composición de la corriente de alimentación no varían con el tiempo, pero la

tempe-

Tabla 5-7

Intersección	$T_e - T_f, ^\circ\text{C}$	T, K	Conversión, %
A	3	301	15
c	147	445	98.0

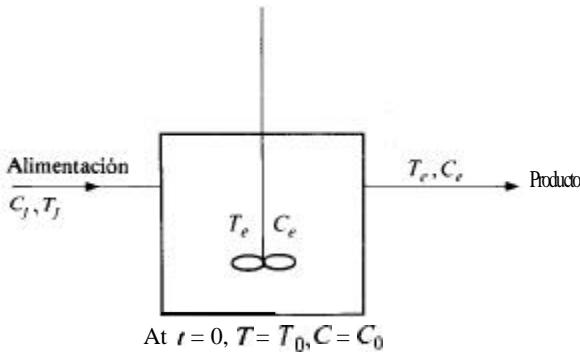


Fig. 5-13. Periodo de arranque para un reactor de tanque con agitación de flujo continuo (C = concentración del reactante)

ratura inicial, T_0 , del contenido del reactor, es diferente a la temperatura de alimentación T_f . En estas condiciones, la temperatura del reactor y la composición de la corriente de producto cambiarán con el tiempo hasta lograrse las condiciones de estado estable. Supóngase también que el reactor opera adiabáticamente. Entonces, la Ec. (5-5) se transforma en

$$(H'_f - H'_e)dt = dH \quad (5-34)$$

Ya hemos desarrollado las expresiones para la variación de entalpía. La Ec. (5-6) para un reactor *por lotes* proporciona el cambio de entalpía del contenido del reactor en el tiempo dt . La Ec. (5-29) es aplicable para la diferencia de flujos de entalpía de las corrientes de entrada y salida de un reactor *de flujo* de tanque con agitación. Por tanto, la Ec. (5-34) se puede escribir como

$$F_t c_p (T_f - T_e) + F \Delta H_R (x_f - x_e) = m_t c_p \frac{dT_e}{dt} + \Delta H_R (rV) \quad (5-35)$$

El término (rV) del lado derecho es la velocidad de *desaparición* del reactante en el recipiente. Se puede expresar en términos de la conversión usando el balance de masa para un reactor por lotes. Supóngase que el volumen de la mezcla reaccionante es constante. Entonces, se puede aplicar la Ec. (3-8), con lo que la Ec. (5-35) se transforma en

$$F_t c_p (T_f - T_e) + F \Delta H_R (x_f - x_e) = m_t c_p \frac{dT_e}{dt} + \Delta H_R V C_0 \frac{dx}{dt} \quad (5-36)$$

donde C_0 es la concentración *inicial* de reactante en el reactor. Las formas adecuadas del balance de energía para este problema de arranque son las Ecs. (5-35) o (5-36). Una de ellas, junto con el balance de masa apropiado desarrollado en el Cap. 4 [por

ejemplo, la **Ec. (4-22)]²¹** y las condiciones iniciales de concentración y temperatura del reactante, bastan para determinar la forma en que la conversión x_e y la temperatura del efluente, T_e , varían con el tiempo.

En última instancia se logra un estado estable en el que las ecuaciones dinámicas se reducen a las Ecs. (5-32) y (5-33) de la **Sec. 5-5**. Tal como se **señaló** en esta sección, es posible que exista más de un estado estable.

El Ej. 5-5 muestra el uso de las Ecs. (5-36) y (4-22) para evaluar el comportamiento dinámico que nos lleva en última instancia a las soluciones de estado estable discutidas en el Ej. 5-4.

Ejemplo 5-5. Considere el comportamiento dinámico del reactor y del sistema reaccionante del Ej. 5-4. El reactor contiene inicialmente 18 L ($18 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) de solución con una concentración de reactante de 3.0 mol/L (3.0 mol k/m^3). La temperatura inicial es 373 °C. Determine la concentración y la temperatura del efluente en función del tiempo. **¿Cuáles** son la temperatura y la conversión del **efluente** en estado estable? La temperatura de alimentación, la concentración y la velocidad de flujo son iguales a las del Ej. 5-4.

SOLUCIÓN: Puesto que la densidad es constante, Q y V son constantes. Entonces, el balance de masa del reactante **[Ec. (4-22)]** se simplifica a

$$C_f - C_e - r(V/Q) = (V/Q) \frac{dC_e}{dt}$$

donde r es la velocidad de *desaparición* del reactante. En términos de tiempo promedio de residencia, $\bar{\theta} = V/Q$ y de la ecuación de velocidad de primer orden, esta expresión se transforma en

$$k \frac{dC_e}{dt} = \frac{C_f - C_e}{\bar{\theta}} \quad e \tag{A}$$

donde k es una función de la temperatura. Puesto que la conversión en la alimentación es cero, la relación entre C_e y x_e es

$$x_e = \frac{C_f - C_e}{C_f} \tag{B}$$

Y

$$\frac{dC_e}{dt} = -C_f \frac{dx_e}{dt} \tag{C}$$

Sustituyendo las Ecs. (B) y (C) en la **Ec. (A)** se obtiene,

$$\frac{dx_e}{dt} = f_1(x_e, T_e) = -\frac{x_e}{\bar{\theta}} + k(1 - x_e) \tag{D}$$

²¹ Para el caso de flujos de masa constantes que se considera en esta sección, sólo se requiere (4-22), esto es, el balance de masa de la especie, y no se necesita el balance total,

En este ejemplo, $C_0 = C_1$, por lo que $C_0 dx$ en la Ec. (5-36) es igual a $C_f dx_e$. Con esta igualdad, la Ec. (5-36) se transforma en

$$F_1 c_p (T_f - T_e) - F(\Delta H_R) x_e = m_1 c_p \frac{dT_e}{dt} + \Delta H, V C_f \frac{dx_e}{dt} \quad (\text{E})$$

Para densidad constante, $F_1 = Q\rho$, $F = QC$, y $m_1 = V\rho$. Por tanto, la Ec. (E) puede escribirse como

$$\frac{dT_e}{dt} = f_2(x_e, T_e) = \frac{T_f - T_e}{\theta} - C_f \frac{(\Delta H_R)}{\rho c_p} \left[\frac{x_e}{\theta} + \frac{dx_e}{dt} \right] \quad (\text{F})$$

Sustituyendo dx_e/dt por la Ec. (D), la Ec. (F) toma la forma

$$\frac{dT_e}{dt} = \frac{T_f - T_e}{\theta} - \frac{\Delta H_R}{\rho c_p} k C_f (1 - x_e) \quad (\text{G})$$

con las condiciones iniciales

$$T_e = T_0 \quad \text{y} \quad C_e = C_0 = C_f \quad \text{cuando} \quad t = 0 \quad \cup\cup$$

Las Ecs. (D) y (F) pueden resolverse numéricamente con (H). Si usamos el método de Runge-Kutta para dos variables dependientes, x_e y T_e , las ecuaciones de trabajo para el elemento n de tiempo Δt son (siguiendo el procedimiento del Ej. 4-7):

$$k_0 = (\Delta t) f_1(x_{e_n}, T_{e_n})$$

$$m_0 = (\Delta t) f_2(x_{e_n}, T_{e_n})$$

etc., para k_1, k_2, k_3 y m_1, m_2, m_3 , como en el Ej. 4-7. Entonces,

$$x_{e_{n+1}} = x_{e_n} + \frac{1}{6}(k_0 + 2k_1 + 2k_2 + k_3)$$

$$T_{e_{n+1}} = T_{e_n} + \frac{1}{6}(m_0 + 2m_1 + 2m_2 + m_3)$$

Los valores numéricos de las constantes son:

$$C_f = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol g/cm}^3 (3.0 \text{ mol k/m}^3)$$

$$T_0 = 373 \text{ K}$$

$$T_f = 298 \text{ K}$$

$$\frac{(C_f) \Delta H_R}{\rho C_p} = \frac{(3 \times 10^{-3})(-5 \times 10^4)}{1.0(1.0)} = -150 \text{ K}$$

$$\theta = V/Q = \frac{18000}{60} = 300 \text{ s}$$

Además,

$$k = 4.48 \times 10^6 \exp\left(-\frac{62\,800}{R_g T_e}\right) \text{ s}^{-1}$$

donde $R_g = 8.314 \text{ J}/(\text{mol g})(\text{K})$.

Usando estos valores y seleccionando $\Delta t = 10 \text{ s}$, la **Ec. (D)** indica que el primer incremento es

$$k_0 = 10 f_1(x_{e0}, T_{e0}) = 10 \left[0 + 4.48 \times 10^6 \exp\left(\frac{-62\,800}{R_g(373)}\right)(1 - 0) \right] = 0.071$$

y de la **Ec. (F)**,

$$\begin{aligned} m_0 &= 10 f_2(x_{e0}, T_{e0}) = 10 \left[\frac{T_f - T_e}{\theta} - \frac{C_f \Delta H}{\rho c_p} \left(\frac{x_e}{\theta} + \frac{dx_e}{dt} \right) \right] \\ &= 10 \left[\frac{209 - 373}{300} + 150(0 + 0.0071) \right] \\ m_0 &= 10 \left[\frac{-75}{300} + 1.07 \right] = 8.2 \text{ K} \end{aligned}$$

Continuando los **cálculos** para obtener k_1, k_2 y k_3 y m_1, m_2 y m_3 [usando ecuaciones análogas a las Ecs. (4-12) a (4-15)] se obtienen los siguientes resultados para el primer incremento de tiempo:

$$x_{e1} = 0 + \frac{1}{6}[0.071 + 2(0.084) + 2(0.088) + 0.1121] = 0.088$$

Por tanto, la conversión después de 10 s será 8.8% y la temperatura es

$$T_{e1} = 373 + \frac{1}{6}[8.2 + 2(10.3) + 2(10.8) + 14.41] = 373 + 11 = 386 \text{ K}$$

Aplicando **cálculos** más precisos, tomando $\Delta t = 0.1 \text{ s}$, dan valores de $x_e = 0.091$ y $T_e = 384 \text{ K}$ después de 10 s. Cálculos similares para incrementos de tiempo adicionales dan los resultados que se muestran en la Fig. 5-12 por medio de la curva punteada. Esta curva sugiere una conversión de estado estable que corresponde al punto **C**, tal como se determinó en el Ej. 5-4. Estos valores pueden comprobarse considerando las formas de estado estable de los balances de masa y energía, Ecs. (D) y (F). Las derivadas con **respecto** al tiempo serán cero, por lo que las dos ecuaciones se reducen a

$$x_e = \frac{k\theta}{1 + k\theta} \quad (\text{I})$$

y

$$x_e = \frac{\rho c_p}{C_f \Delta H_R} (T_f - T_e) \quad (\text{J})$$

Estas expresiones son iguales a las Ecs. (5-31) y (5-33) desarrolladas en la **Sec.** 5-5 para la solución de estado estable. Por consiguiente, la resolución simultánea en términos de T_r y x_r dará 445 K (172 °C) y 98% de conversión, tal como se calculó en el Ej. 5-4. El estado estable corresponde al caso en el que la energía desprendida por la reacción balancea exactamente la energía requerida para calentar la alimentación a la temperatura T_r de la reacción. En este ejemplo empezamos con $T_r = T_0 = 373$ K, por lo que la temperatura de estado estable de 445 K es mayor que T_0 . Si T_0 hubiera sido inferior a $73 + 273 = 344$ K, el valor de estado estable hubiera sido menor (301 K), tal como lo muestra el Ej. 5-4.

Como una segunda ilustración de la operación semicontinua, considérese un tanque con agitación en el que la carga inicial contiene uno de los reactantes y el segundo se alimenta continuamente a la unidad. Este sistema permite tener flexibilidad en el control de la temperatura. Es muy útil cuando el calor de reacción es alto y resulta necesario controlar las temperaturas en límites muy estrechos. Al reducir la velocidad de alimentación, la variación de temperatura en el reactor puede mantenerse a cualquier valor deseado. Supóngase que no hay corriente de producto. Entonces, la descripción del reactor corresponde a la Fig. 4-18 y el Ej. 4-15 corresponde a los cálculos de diseño para condiciones isotérmicas. Aquí estamos considerando un caso especial de operación no isotérmica. La Ec. (5-5) resulta aplicable con $H'_f = 0$. La Ec. (5-6) nos da dh . Para evaluar H'_f es conveniente tomar como referencia de la entalpía una conversión de cero y la temperatura del reactor T_r (variable). Supóngase que la conversión en la corriente de alimentación es cero. Entonces, el valor de H'_f por encima del estado de referencia es

$$H'_f = F_r c_p (T_f - T_r) \quad (5-37)$$

Sustituyendo estos resultados en la Ec. (5-5) se obtiene

$$F_r c_p (T_f - T_r) dt + U A_h (T_s - T_r) dt = m_r c_p dT + \Delta H_R (rV) dt$$

$$F_r c_p (T_f - T_r) + U A_h (T_s - T_r) = m_r c_p \frac{dT}{dt} + \Delta H_R (rV) \quad (5-38)$$

donde el calor transferido de los alrededores al reactor está expresado en términos de un coeficiente total de transferencia de calor U y del área de transferencia A_h .

Cuando el control de temperatura es crítico, la velocidad de reacción suele ser alta con respecto a la velocidad de transferencia de calor. Entonces, los factores que determinan el diseño son la velocidad de intercambio de energía con los alrededores, la temperatura de alimentación y la velocidad de alimentación. Bajo estas circunstancias, solamente se requiere el balance de energía. Se puede suponer que la reacción está en equilibrio termodinámico, por lo que no se necesitan ni la ecuación de velocidad ni el balance de masa. La velocidad de reacción en la totalidad del reactor es igual a la velocidad de adición del reactante en la corriente de alimentación. La cantidad rV es igual a $C_f Q_f$, y la Ec. (5-38) se transforma en

$$m_i c_p \frac{dT_c}{dt} = F_i c_p (T_f - T_c) + U A_h (T_s - T_c) - \Delta H_R (Q_f C_f) \quad (5-39)$$

La solución de esta expresión muestra cómo varía la temperatura con el tiempo para varias combinaciones de velocidades y temperaturas de alimentación, y velocidades de intercambio térmico. La conversión **obtenida** bajo estas condiciones es siempre el valor de equilibrio correspondiente a las condiciones al final del proceso. Esta aplicación se ilustra en el Ej. 5-6 con un problema práctico.

Ejemplo 5-6. Debe producirse hexametilentetramina (HMT) en un reactor **semi-**continuo, **añadiendo** una solución amoniacal (**25%**, en peso, de NH_3) a una velocidad de 2 gpm ($1.26 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$), a una carga inicial de 238 gal (0.901 m^3) a 25°C de una solución de formalina que contiene **42%**, en peso, de formaldehído. La temperatura de la solución original de formaldehído se aumenta a 50°C para iniciar la reacción. La temperatura del NH_4OH es de 25°C . El calor de la reacción en fase líquida puede suponerse independiente de la temperatura y de la concentración y tomarse como -960 Btu/lb ($-2.23 \times 10^6 \text{ J/kg}$) de hexametilentetramina (HMT). Si el reactor puede operarse a una **tem-**peratura de 100°C , la velocidad de la reacción es muy rápida, en comparación con la velocidad de la transferencia térmica al exterior. Las **temperaturas mayo-**res de 100°C no son deseables, debido a la vaporización y **ali-**queamiento de la presión.

Se ha propuesto enfriar el reactor mediante serpentines internos por los cuales circule agua. El coeficiente total de transferencia entre la mezcla **reac-**cionante y el agua de enfriamiento será de $85 \text{ Btu/(h)(pie}^2)(^\circ\text{F)}$ [$483 \text{ J/(s)(m}^2)(\text{K})$] o $0.483 \text{ kJ/(s)(m}^2)(\text{K})$. La velocidad del agua en el serpentín es tal que su temperatura no varía, utilizándose un valor promedio de 25°C . Considerando los siguientes datos, calcule la longitud de un tubo de 1 plg de DE requerido para los serpentines.

Densidad de la solución amoniacal = 0.91 g/cm^3 ($0.91 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$)

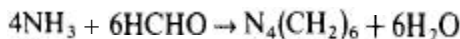
Densidad de la formalina (42%) a 25°C = 1.10 g/cm^3 ($1.10 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$)

Calor específico de la mezcla (supuesto constante), $c_p = 1.0 \text{ Btu/(lb)(}^\circ\text{F)}$ [4.19 kJ/(kg)(K)]

Calor específico de la solución amoniacal al 25% de concentración, $c_p = 1.0 \text{ Btu/(lb)(}^\circ\text{F)}$ [4.19 kJ/(kg)(K)]

La velocidad de la reacción inversa es insignificante.

SOLUCIÓN: Puesto que la velocidad de la reacción es muy rápida y la reacción es irreversible, el amoníaco en la corriente de entrada se convertirá completamente a HMT tan pronto como se **añada** al reactor, de acuerdo con la siguiente reacción



Puesto que se necesitan 4 moles de amoníaco por 6 moles de formaldehído, la cantidad total de amoníaco requerido para reaccionar con toda la carga de **solu-**ción de formalina será

$$(\text{NH}_3)_t = \frac{238(8.33)(1.10)(0.42)}{30} \frac{4}{6} (17) = 346 \text{ lb (157 kg)}$$

A partir de la velocidad de alimentación de amoníaco igual a 2 gpm, el tiempo total de la reacción será

$$t_r = \frac{346}{2(8.33)(0.91)(0.25)} = 91.3 \text{ min}$$

La superficie de transferencia **térmica** deberá ser suficiente para evitar que la temperatura exceda 100 °C. Por tanto, a 100 °C, dT/dt en la **Ec. (5-39)** será cero. A temperaturas inferiores a 100 °C, la fuerza **motriz** ($T_s - T_r$) será insuficiente para transferir la energía necesaria al serpentín para mantener constante la temperatura. Así, al iniciarse la adición de amoníaco, el primer término en el numerador de la **Ec. (5-39)**, que es positivo para una reacción exotérmica, será mayor que la suma del segundo a tercer términos, y, por tanto, la temperatura de la reacción aumentará. Desde un punto de vista práctico, este periodo de calentamiento deberá reducirse a un mínimo, mediante la suspensión de flujo de agua de enfriamiento hasta que la temperatura llegue a 100 °C.

Para **determinar** el área de transferencia requerida, debe usarse la **Ec. (5-39)** cuando la **temperatura** es 100 °C y $dT_r/dt = 0$. De esta forma,

$$UA_h(T_s - T_r) = -\Delta H_R(Q_C C_f)_{\text{NH}_3} + F_t c_p(T_f - T_r)$$

$$85A_h(100 - 25)1.8 = -\Delta H_R(Q_f C_f)_{\text{NH}_3} + F_t(1.0)(25 - 100)1.8 \quad (\text{A})$$

El calor de reacción es -960 Btu/(lb de HMT). En base al NH₃, sabiendo que el peso molecular del HMT es 140,

$$\Delta H = -\frac{960(140)}{4} = -33\,600 \text{ Btu/(mol lb de NH}_3\text{)}$$

o -78\,000 kJ/mol k

Las velocidades de alimentación total y de NH₃ son

$$F_t = 2(60)(8.33)(0.91) = 910 \text{ lb/h (0.114 kg/s)}$$

$$Q_f C_f = F_t w_t / 17 = 910(0.25) / 17$$

$$= 13.3 \text{ mol lb de NH}_3\text{/h (0.00168 mol k/s)}$$

donde w_t es la fracción de NH₃ en peso en la alimentación.

Sustituyendo estos valores en la **Ec. (A)** y calculando el área de transferencia, se obtiene

$$A_h = \frac{-(-33\,600)13.3 + 910(1.0)(-75)1.8}{85(75)1.8} = 28.3 \text{ pie}^2$$

En unidades SI,

$$A_i = \frac{-(-78000)(0.00168) + 0.114(4.19)(-75)}{0.483(75)} = 262 \text{ m}^2$$

Si el coeficiente de transferencia de calor es de 85, basado en el área exterior de los tubos, la longitud L de un serpentín de 1 plg de DE será

$$L = \frac{28.3}{\pi D} = \frac{28.3(12)}{\pi} = \text{pies}$$

Se puede determinar el tamaño aproximado del reactor observando que la masa total de la mezcla del proceso será

$$910 \left(\frac{91.3}{60} \right) + 238(8.33)(1.10) = 3560 \text{ lb}$$

Suponiendo que la densidad de la solución de HMT sea de 72 lb/pie^3 , el volumen mínimo del reactor será de 50 pies^3 . Un recipiente cilíndrico de 4 pies de diámetro y 6 de altura tendría un volumen con un 33% de capacidad en exceso. Si con el tubo de 1 plg se hiciera un serpentín de 3 pies de diámetro, se necesitarían aproximadamente 12 vueltas.

El tiempo necesario para aumentar la temperatura de la reacción de su valor inicial de 50°C a 100°C , puede obtenerse mediante la integración de la Ec. (5-39). Teniendo al agua cerrada, $UA_h(T_e - T_i)$ será despreciable, y la expresión se transforma en

$$\int_{T_0}^T \frac{dT_e}{F_t c_p (T_f - T_e) \Delta H_R (Q_f C_f)} = \int_0^t \frac{dt}{(m_0 + F_t t) c_p}$$

en donde m_t ha sido reemplazado por $m_0 + F_t t$. La condición inicial es $m_t = m_0$ y $T_i = T$. Si ΔH_R y c_p no varían con la temperatura, la ecuación puede integrarse para obtener

$$-\frac{1}{F_t c_p} \ln \frac{-\Delta H_R (Q_f C_f) + F_t c_p (T_f - T_e)}{-\Delta H_R (Q_f C_f) + F_t c_p (T_f - T_0)} \Big|_{T_0}^T = \frac{1}{F_t c_p} \ln \frac{m_0}{m_0 + F_t t} + \frac{F_t t}{m_0} \quad (B)$$

La Ec. (B) relaciona la temperatura y el tiempo durante el periodo de calentamiento. Sabemos que $T_0 = 50^\circ + 253^\circ$ y que $T_f = 25^\circ + 273^\circ$. Además,

$$\Delta H_R (Q_f C_f) = -33600(13.3) = -449000 \text{ Btu/h}$$

$$m_0 = 238(8.33)(1.10) = 2180 \text{ lb}$$

Usando estos valores en la Ec. (B), el tiempo requerido para que T_e llegue a 100°C es

$$\frac{1}{1(910)} \ln \frac{449\,000 + (910)(1)(25 - 100)(1.8)}{449\,000 + (910)(1)(25 - 50)(1.8)} = \frac{1}{910(1)} \ln \frac{2 \cdot 180 + 910t}{2 \cdot 180}$$

$$\ln(1 + 0.418t) = -\ln \frac{326\,000}{408\,000}$$

$$1 + 0.418t = 1.25$$

o bien

$$t = 0.60 \text{ h} \quad \text{o} \quad 36 \text{ min}$$

En resumen, la temperatura de la reacción aumentaría de **50 °C** en **36 min** después que se iniciara la adición de amoníaco, siempre que no se haga pasar agua por el serpentín de enfriamiento. Después de **36 min** deberá iniciarse la circulación del agua por el serpentín para mantener la temperatura a **100 °C**. Después de un tiempo total de **91 min** se habrá agregado suficiente amoníaco para convertir todo el formaldehído en HMT.

5-7 Perfiles óptimos de temperatura

En las secciones anteriores calculamos la conversión, la selectividad y las temperaturas de diversos reactores en condiciones de una secuencia de temperaturas fija. Es decir, estas cantidades se determinaron por medio de los balances de energía y de masa aplicables a condiciones de operación *especificadas*. Otro tipo de problema en los reactores no **isotérmicos** es el cálculo de la secuencia de temperaturas que se requiere para un funcionamiento óptimo del reactor. Para sistemas de reacciones múltiples, esto significa generalmente que la secuencia de temperaturas debe producir una selectividad máxima para el compuesto deseado. Al final de la **Sec. 5-4** se ofrecieron algunas conclusiones relativas a estas temperaturas óptimas. Para reacciones únicas (en la práctica, esto corresponde a una situación en la que las reacciones secundarias no son importantes), el problema consiste en determinar la secuencia de temperaturas que reduzca al mínimo el volumen de reactor (en un reactor de flujo) para una cierta conversión. Aunque discutiremos aquí los reactores de flujo, el problema análogo en un reactor por lotes consiste en reducir al mínimo el tiempo para una conversión dada.

El volumen mínimo se logrará cuando la velocidad de reacción sea máxima en cualquier posición del reactor [por ejemplo, véase la **Ec. (3-18)**]. La temperatura óptima en cualquier posición será aquella para la cual la velocidad sea máxima a cualquier nivel de conversión. Por tanto, la información básica para determinar las temperaturas óptimas es la relación $r(T, x)$. Esta relación depende del orden de la reacción (cinética) y de la energía de activación.

Para una reacción *irreversible*, la **Ec. (2-17)** proporciona la velocidad de *desaparición* del reactante

$$r(T, x) = A(e^{-E/RT})f(x) \quad (5-40)$$

donde $f(x)$ suele ser una función decreciente de x . ²² Puesto que E es positiva, la velocidad aumenta con la temperatura para cualquier composición. Por tanto, la secuencia óptima de temperaturas corresponderá a la temperatura más alta posible en la práctica. Esta conclusión es aplicable tanto a reacciones exotérmicas como endotérmicas. Las propiedades de los materiales de construcción y la posible importancia de las reacciones secundarias pueden limitar la temperatura.

Para una reacción reversible, la Ec. (5-40) se transforma en

$$r(T, x) = A(e^{-E/R_s T})f(x) - A'(e^{-E'/R_s T})g(x) \tag{5-41}$$

donde E' y $g(x)$ son aplicables para la reacción inversa. La función $g(x)$ es una función creciente de x , pues las concentraciones de los productos aumentan con la conversión. Para una reacción endotérmica, $E > E'$ (véase la Fig. 2-1). Nuevamente, la velocidad aumenta con la temperatura para cualquier conversión. Podemos establecer la conclusión de que, para reacciones *endotérmicas reversibles*, la secuencia óptima de temperaturas también corresponde a la temperatura máxima permisible.

Para una reacción *exotérmica reversible*,²³ E' debe ser mayor que E . Por tanto, la velocidad de la reacción inversa aumenta más rápidamente con la temperatura que la de la reacción directa. La Ec. (5-41) también muestra que la reacción inversa será lenta a conversiones bajas, mientras que la velocidad de la reacción directa será rápida. Para que la velocidad sea máxima a cualquier conversión, la temperatura debe ser alta con conversiones bajas, para utilizar la ventaja de la velocidad predominante de la reacción directa, y más baja con conversiones altas, cuando la velocidad de la reacción inversa es considerable. Por consiguiente, para reacciones exotérmicas reversibles, la secuencia óptima de temperaturas será aquella en la que la temperatura disminuye constantemente. Esto se ilustra en la Fig. 5-14, donde se grafica la velocidad *net*a de la Ec. (5-41) en función de la temperatura, con cada curva correspondiendo a una conversión constante. El programa de temperaturas óptimas se determina conectando los máximos de las curvas de velocidad y temperatura de la Fig. 5-14, que se muestra como línea punteada.

Supóngase que la corriente de alimentación a un reactor de flujo tubular no tiene conversión ($x = 0$) y que su temperatura máxima es T_A . La velocidad a la entrada del reactor corresponde al punto A de la Fig. 5-14. Si se requiere una conversión x_5 , la velocidad a la salida del reactor correspondería al punto B. El requerimiento de un máximo en las curvas de velocidad-temperatura no puede lograrse en la primera parte del reactor debido a que la temperatura máxima es T_A . Por tanto, lo mejor que puede hacerse es operar isotérmicamente a T_A hasta llegar a la conversión del punto C, para después seguir la línea punteada hasta la conversión deseada. La trayectoria *óptima* de temperaturas es ACB en la Fig. 5-14. Si en lugar de usar la secuencia óptima de temperaturas, el reactor se opera isotérmicamente a la temperatura de la alimentación, la secuencia de velocidades de reacción sería la correspondien-

²² Por ejemplo, para una reacción de primer orden con una concentración de alimentación de C_0 , $f(x) = C_0(1 - x)$.

²³ Esta descripción de las reacciones exotérmicas reversibles está basada en K. G. Denbigh en "Chemical Reactor Theory," Cambridge University Press, 1965.

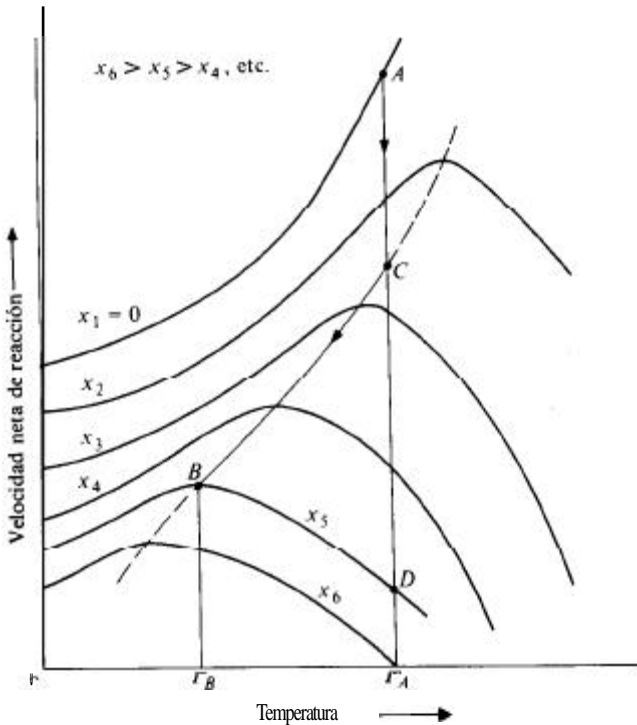


Fig. 5-14 Secuencia óptima de temperaturas para una reacción exotérmica reversible.

te a la línea vertical **ACD**. Estas velocidades serían más bajas que las de la secuencia óptima para cualquier conversión, excepto desde $x = 0$ a x en el punto C. Por tanto, el volumen de reactor sería mayor.²⁴

Un reactor de tanque con agitación opera a temperatura y conversión constantes. Si la conversión requerida es x_5 , la condición óptima, esto es, la velocidad máxima, requeriría que se operara a una temperatura T_B . Puesto que la velocidad en el punto B es inferior a la del punto A, el volumen del reactor de tanque con agitación sería mayor que el de tipo de flujo tapón. Estas conclusiones se demuestran en el Ej. 5-7.

Ejemplo 5-7. Existen muchas reacciones industrialmente importantes que son del tipo exotérmico reversible: la oxidación del SO_2 , la hidratación del etileno para producir alcohol etílico y las síntesis del amoníaco y del metanol. Todas estas reacciones requieren un catalizador y la cinética de las reacciones catalíticas no se discuten sino hasta el Cap. 9. Sin embargo, podemos ilustrar el problema de temperaturas óptimas considerando una reacción gaseosa reversible de primer orden de la siguiente forma:

²⁴ El problema de temperaturas óptimas en diversos tipos de reactores ha sido estudiado con gran detalle; véase por ejemplo R. Aris, "The Optimal Design of Chemical Reactors,"



$$r = kC_A - k' C_B, \text{ mol k}/(\text{m}^3)(\text{s})$$

donde

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{R_g T}\right) = 0.02 \exp\left(-\frac{29\,300}{R_g T}\right), (\text{s})^{-1}$$

$$k' = A' \exp\left(-\frac{E'}{R_g T}\right) = 0.33 \exp\left(-\frac{46\,000}{R_g T}\right), (\text{s})^{-1}$$

Si la constante de equilibrio K es igual a k/k' (véase la Sec. 2-7),

$$K = \frac{k}{k'} = 0.061 \exp\left(-\frac{E - E'}{R_g T}\right) = 0.061 \left(\exp \frac{16\,700}{R_g T}\right)$$

A 873 K, $K = 0.61$, mientras que a 473 K, $K = 4.3$. Para una temperatura máxima permisible de 873 K para la alimentación y una velocidad de la misma de F_A (mol k/s) de reactante con una concentración C_{A_f} , ¿cuál es el perfil óptimo de temperaturas en un reactor de flujo tapón? Se requiere una conversión de 60% y la concentración de alimentación de A es C_{A_f} y $C_{B_f} = 0$. ¿Cuál sería el volumen de reactor requerido? Si el reactor operara isotérmicamente a 873 K, ¿cuál es el valor de V/F_A que se requiere para una conversión de 60%? Para simplificar los cálculos, desprecie el efecto de la temperatura sobre la concentración (esto es, suponga densidad constante).

SOLUCIÓN: Primero expresamos la velocidad en términos de la conversión (de A) observando que

$$x = \frac{C_{A_f} - C_A}{C_{A_f}} = \frac{C_B}{C_{A_f}}$$

Por lo que,

$$r = C_{A_f} \left[A(1-x) \exp\left(-\frac{E}{R_g T}\right) - A'x \exp\left(-\frac{E'}{R_g T}\right) \right] \quad (\text{A})$$

Si se diferencia la Ec. (A) con respecto a T (a conversión constante) y se establece que la derivada es igual a cero, se obtiene el siguiente requerimiento para la velocidad máxima:

$$\frac{x}{(1-x)} = \frac{EA}{E'A'} \exp[-(E - E')/R_g T] \quad (\text{B})$$

o bien,

$$T, \text{ K} = \frac{(E' - E)/R_g}{\ln \left(\frac{A'E}{AE} \frac{x}{1-x} \right)} = \frac{2010}{\ln \left(20.2 \frac{x}{1-x} \right)} \quad (\text{C})$$

Tabla 5-8 Secuencia óptima de temperaturas para el Ej. 5-7.

Conversión x	Temperatura °C	Velocidad máxima $r/C_{A_f}, (s)^{-1}$	Velocidad a 873 K $r/C_{A_f}, (s)^{-1}$
0		3.52×10^{-4}	3.52×10^{-4}
0.1	2250	2.59×10^{-4}	2.59×10^{-4}
0.2	979	1.82×10^{-4}	1.82×10^{-4}
0.3	664	0.73×10^{-4}	0.73×10^{-4}
0.33	600	0.45×10^{-4}	0.45×10^{-4}
0.38		..	0
0.4	505	0.23×10^{-4}	
0.5	399	0.18×10^{-4}	
0.6	319	0.037×10^{-4}	

Resolviendo esta ecuación en términos de T para diferentes valores de x , se obtienen los resultados que se muestran en las dos primeras columnas de la Tabla 5-8. La temperatura óptima excede el límite de 873 K hasta llegar a una conversión de 0.33. Por tanto, la secuencia de temperaturas será una trayectoria isotérmica a 873 K hasta 33% de conversión, seguida de temperaturas decrecientes de la Tabla 5-8 hasta $x = 0.60$.

El volumen de reacción está dado por la Ec. (3-18). Para $x = 0.33$, la velocidad se obtiene con la Ec. (A) sustituyendo $T = 873$ K:

$$r = C_{A_f} \left[0.02 \exp \left(-\frac{29\,300}{R_g(873)} \right) (1-x) - 0.33 \exp \left(-\frac{46\,000}{R_g T} \right) (x) \right] \quad (D)$$

$$r = C_{A_f} [3.52 \times 10^{-4}(1-x) - 5.78 \times 10^{-4}x] \quad (E)$$

Para $x \geq 0.33$, los valores correspondientes de x y T aparecen en las dos primeras columnas de la Tabla 5-8, que se usan en la Ec. (D) para calcular r . Todas estas velocidades se muestran en la tercera columna de la tabla. Entonces, V/F_A puede obtenerse integrando la Ec. (3-18) con métodos gráficos, trazando $1/r$ en función de x_A de acuerdo con la ecuación

$$\frac{V}{F_A} = \int_0^{0.6} \frac{dx_f}{r} \quad (F)$$

Los resultados indican que V/F_A es igual a $0.23 \times 10^4/C_{A_f}$ para $x = 0$ hasta 0.33, y $2.35 \times 10^4/C_{A_f}$ para $x = 0.33$ a 0.6. El valor total es

$$\frac{V}{F_A} = 2.58 \times 10^4/C_{A_f}, \text{ m}^3/(\text{mol k/s})$$

Para un reactor isotérmico operando a 873 K, se puede aplicar la Ec. (F) con los valores de velocidades determinados a 873 K con la Ec. (E). Estas veloci-

dades se tabulan en la cuarta columna de la Tabla 5-8 y muestran un valor de cero en el momento en que la conversión llega a 0.38. En otras palabras, la conversión de equilibrio a 873 K es 38%. Independientemente del volumen del reactor, no es posible lograr la conversión de 60% requerida. Esta situación correspondería a una conversión x_{e1} en la Fig. 5-14. Se podría lograr una mayor conversión operando isotérmicamente a una temperatura más baja que 873 K. Sin embargo, el valor de V/F_A requerido para 60% de conversión, siempre sería mayor de $2.58 \times 10^5 / C_{A1}$.

Una variación continua de la temperatura como la que indica el Ej. 5-7 no es práctica. No obstante, se puede tender hacia el punto óptimo operando diferentes partes del reactor a diferentes niveles de temperatura (esto es, con cambios de temperatura discontinuos). Una de las formas de lograr esto consiste en dividir el reactor en secciones con interenfriadores entre las mismas (véase la Fig. 1-7f). Un aspecto importante de los cálculos óptimos es que, de esta manera, se conoce el volumen *mínimo* del reactor para una serie de condiciones específicas. Estos resultados pueden ser muy útiles para comparaciones de los funcionamientos reales.

PROBLEMAS

51. La hidrólisis en fase líquida de soluciones acuosas diluidas de anhídrido acético es un proceso de segundo orden (e irreversible) indicado por la reacción



Un reactor intermitente para efectuar la hidrólisis se carga con 200 L de solución de anhídrido a 15 °C y a una concentración de $2.16 \times 10^{-4} \text{ mol g/cm}^3$. El calor específico y la densidad de la mezcla reaccionante son esencialmente constantes e iguales a 0.9 cal/(g)(°C) y 1.05 g/cm³. El calor de reacción puede suponerse constante e igual a -50 000 cal/mol g. La velocidad de la reacción ha sido investigada en cierto intervalo de temperaturas; los siguientes son algunos resultados típicos:

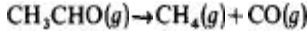
$t, \text{ }^\circ\text{C}$	10	15	25	40
$r, \text{ mol g/(cm}^3\text{)(min)}$	0.0567C	0.0806C	0.1580C	0.380C

donde C es la concentración de anhídrido acético, en moles g por centímetro cúbico. (a) Explique por qué la expresión de velocidad puede escribirse como se muestra en la tabla, aun siendo la reacción de segundo orden. (b) Si el reactor se enfría de manera que la operación sea isotérmica a 15 °C, ¿qué tiempo se necesitaría para obtener una conversión de 70% del anhídrido? (c) Determine una expresión analítica para la velocidad de la reacción en términos de temperatura y concentración. (d) ¿Qué tiempo se requiere para una conversión del 70% si el reactor se opera adiabáticamente?

52. Se desea diseñar un reactor para la producción de aceites secantes por medio de la descomposición de aceite de ricino acetilado; se desea una conversión del 70%. La carga inicial será de 500 lb y la temperatura inicial de 340 °C como en el Ej. 5-1. De hecho, se seguirán todas las condiciones del Ej. 5-1, excepto que en lugar de operar en forma adiabática, se suministrara calor eléctricamente, mediante una bobina "Cal-red" de 1 plg de DE, sumergida en la

mezcla reaccionante. El suministro de potencia y la agitación en el reactor será de tal tipo, que la temperatura de la superficie del calentador se mantendrá constante a 700 K. El coeficiente de transferencia de calor se puede tomar como igual a 60 **Btu/(h)(pie²)(°F)**. ¿Qué longitud deberá tener el calentador si la conversión deseada de 70% debe obtenerse en 20 **min**?

53. Se estudia la descomposición térmica (no catalítica) de acetaldehído,



en un reactor ideal de flujo tubular a una presión total constante de p_t atm. Suponga que al reactor entra vapor de acetaldehído puro a T_0 K y un estado estable de F g/s. El calor de reacción y el calor específico de la mezcla reaccionante pueden suponerse constantes e iguales a ΔH cal/mol gy c_p cal/(mol g)(°C). La velocidad de la reacción está dada por la ecuación de segundo orden

$$r = A(e^{-E/R_*T})p_A^2 \quad \text{g mol/(s)(cm}^3) \quad (A)$$

donde E es la energía de activación en calorías por mol gramo y p_A es la presión parcial del acetaldehído en atmósferas. Si el reactor opera adiabáticamente, exprese la velocidad de reacción en términos de la conversión como única variable.

54. Se desea **diseñar** un reactor de flujo tubular para la producción de butadieno a partir de buteno por medio de la reacción de fase gaseosa



La composición de la alimentación es 10 moles de vapor por mol de buteno sin butadieno ni hidrógeno. El reactor opera a 2 atmósferas de presión con una temperatura de entrada (alimentación) de 1200 °F. La velocidad de reacción corresponde a una ecuación irreversible de primer orden, para la que la constante de velocidad K en función de la temperatura es:

T, K	922 (1200°F)	900	877	855	832
k	110	4.90	2.04	0.85	0.32

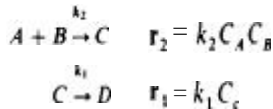
[[k = mol g de buteno que ha reaccionado/(h)(L)(atm)].

El calor de reacción puede considerarse constante e igual a $\Delta H_R = 23\,360$ cal/mol g. Análogamente, el calor específico de la corriente es constante e igual a 0.5 **Btu/lb °R**.

- A. ¿Cuál será el volumen requerido para una conversión (de **butenos**) de 20% si el reactor opera isotérmicamente a 1200 °F con una velocidad de alimentación de la corriente de buteno más vapor de agua de 22 mol **lb/h**?
 - B. Se desea determinar la conversión en función del volumen de reactor (**pie³**) para operación adiabática cuando la velocidad de alimentación es 2.0 mol lb de buteno por hora y 20 mol lb de vapor de agua por hora. Demuestre su habilidad para resolver este tipo de problema, calculando el volumen de reactor para conversiones (de **butenos**) de 10 y 20%. ¿Qué cambios se deben hacer en las condiciones de operación y así reducir el volumen requerido para una conversión dada?
55. Reconsidérese la planta piloto discutida en el Ej. 5-2 para la producción de cloruro de alilo. Se ha propuesto reducir el grado de verificación de la reacción **secundaria** que forma dicloropropano, por medio de un **precalentamiento** de la alimentación a 300 °C. Para obtener

un perfil de temperaturas axiales mas uniforme se **añade nitrógeno**, que es un gas inerte, a la alimentación, para obtener una composición que corresponde a 5 moles de N_2 , 4 moles de C_3H_6 y 1 mol de Cl_2 . La velocidad total de alimentación será 0.85 mol **lb/h**. Si todas las demás condiciones permanecen iguales, calcule los perfiles de temperatura y conversión para un tubo de 20 pies de longitud. Coméntese este método de operación en comparación con el del Ej. 5-2, con respecto a la selectividad y a la velocidad de producción del cloruro de alilo.

5-6. Considérese la secuencia de reacciones irreversibles a densidad constante



Las constantes de velocidad son

$$k_2 = A_2 e^{-E_2/R_p T}$$

$$k_1 = A_1 e^{-E_1/R_p T}$$

El componente C es el producto deseado. La alimentación no contiene C o D y $C_A = C_{A_1}, C_B = C_{B_1}$.

(a) Si se emplea un reactor **tubular isotérmico**, desarrolle las ecuaciones para calcular la conversión de A para la cual se obtenga un rendimiento máximo de C, y para la temperatura constante a la que debe operar el reactor para lograr el valor mas alto posible del rendimiento máximo de C. (b) Desarrolle ecuaciones para predecir la conversión de A para la que se obtenga una selectividad **máxima** de C con respecto a D.

57. Repita el Prob. 5-6 para un reactor de tanque con agitación.

58. La descomposición de fosfina en fase gaseosa, que es irreversible y de primer orden, corresponde a la reacción



A un reactor de flujo tubular se alimenta fosfina pura a 1 atm y adiabáticamente con una temperatura de alimentación de 953 K. La reacción es endotérmica, $\Delta H_R = 23\,900 \text{ J/mol}$ de fosfina a 25 °C. Las capacidades caloríficas molares $[J/(mol)(K)]$ son

$$P_4(g) \quad C_p = 25.1 + 0.0040T$$

$$PH_3(g) \quad C_p = 28.0 + 0.027T$$

$$H_2(g) \quad C_p = 30.1$$

La constante de velocidad k, s^{-1} , es la siguiente función de la temperatura:

$$\ln k = -27.94 + 2 \ln T \quad \text{---} 672$$

¿Qué relación volumen a velocidad **molal** de alimentación (V/F) se requiere para obtener una conversión de 10% en una pasada por el reactor? ¿Cuál sería la conversión para el mismo valor de V/F si el reactor se operara isotérmicamente a 953 K?

5-9. El cracking en fase gaseosa de hidrocarburos ligeros es un proceso térmico (no catalítico) que requiere altas temperaturas. Puesto que las reacciones son endotérmicas, se debe suministrar energía para mantener estas temperaturas altas. Esto puede lograrse en parte **añadien-**

do vapor de agua a la alimentación pero, además, es aconsejable adicionar calor de los alrededores. Esto se lleva a cabo comercialmente construyendo el reactor en forma de una serie de tubos instalados en un horno (alambique de tubos).

Un estudio de laboratorio de este proceso de cracking indica que la conversión requerida puede obtenerse con un tubo de longitud L , diámetro d_i para una velocidad de alimentación de hidrocarburo F_L y una media diferencia de temperaturas $(T_w - T)$. T_w es la temperatura de la pared del tubo y T es la temperatura global de la mezcla reaccionante.

Es necesario ampliar el **diseño** de laboratorio a **tamaño** de planta piloto. Una ampliación exacta requeriría que los perfiles de temperatura radiales y axiales, que son adimensionales, fueran iguales en el laboratorio y la planta piloto. En forma aproximada, suponga que esta similitud es suficiente para que los balances adimensionales de energía del Cap. 5 sean los mismos.

¿Qué relaciones se requieren entre el diámetro del reactor, su longitud y la velocidad de alimentación, para que se obtenga la misma **conversión** en el reactor de la planta piloto y en el del laboratorio? Base la ampliación del **diseño** en los balances de masa y energía. No considere la caída de presión en la ampliación y desprecie el efecto de la presión sobre la velocidad de reacción.

5-10. Reconsidere el Ej. 5-3 para el caso en el que la composición de la alimentación sea $N_2 = 50$ mol %, $C_3H_8 = 40$ mol %, $Cl_2 = 10$ mol %. La temperatura de la alimentación será $300^\circ C$, con todas las demás condiciones iguales a las del Ej. 5-3. Determine conversiones y temperaturas para volúmenes del reactor hasta de 0.5 pie³.

5-11. Una reacción irreversible de primer orden (en fase líquida) se lleva a cabo en un reactor continuo de tanque con agitación. La densidad es 1.2 g/cm³ y el calor específico es 0.9 cal/(g)(°C). La velocidad volumétrica de flujo es 200 cm³/s, y el volumen del reactor es 10 L. La constante de velocidad es

$$k = 1.8 \times 10^5 e^{-12\,000/RT} \quad s^{-1}$$

donde T está en grados Kelvin. Si el calor de reacción es $\Delta H_R = 46\,000$ cal/mol g y la temperatura de la alimentación corresponde a $20^\circ C$, ¿cuáles son las temperaturas y conversiones posibles para una operación adiabática estable a una concentración de la alimentación igual a 4.0 mol g/L?

5-12. La reacción entre el tiosulfato de sodio y el peróxido de hidrógeno en solución acuosa diluida es irreversible y de segundo orden con respecto al tiosulfato.²³ La constante de velocidad es la siguiente función de la temperatura:

$$k = 6.85 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{18300}{R_p T}\right), \text{ cm}^3/\text{mol}(s)$$

La estequiometría de la reacción indica que 2 moles de H_2O_2 reaccionan con una mol de $Na_2S_2O_3$. El calor de la reacción a $25^\circ C$ es $\Delta H_R = -131\,000$ cal/mol g.

Los estudios experimentales de Kearns y Manning en un reactor de tanque con agitación se basan en las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} \text{Volumen del reactor} &= 2790 \text{ cm}^3 \\ \text{Temperatura de alimentación} &= 25^\circ C \\ \text{Velocidad de alimentación} &= 14.2 \text{ cm}^3/s \end{aligned}$$

²³ Kearns, D. L. y Manning, F. S.

Considere una operación adiabática y concentraciones de alimentación de 2.04×10^{-3} mol g/cm^3 y 4.08×10^{-4} mol g/cm^3 de tiosulfato y peróxido de hidrógeno, respectivamente. ¿Cuáles serían la conversión y la temperatura del **efluente** del reactor?

5-13 Los gases de escape de un motor de combustión interna contienen algo de combustible sin quemar y monóxido de carbono. La combustión puede continuarse si se instala un **postquemador** en la línea de escape. Suponga que dicho postquemador opera como un reactor de tanque con agitación en forma adiabática con un tiempo promedio de residencia de 9 s. Considere solamente la oxidación del CO y suponga que, con un exceso de aire, la oxidación es de primer orden e irreversible con la siguiente constante de velocidad:

$$k(\text{s}^{-1}) = 1.5 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{272}{R_p T}\right)$$

$$E = 272 \text{ kJ/mol}$$

Si los gases de combustión (considere que sus propiedades corresponden a las del aire) entran a 1073 K, ¿cuáles son los valores de estado estable de la temperatura y la conversión de CO en el **efluente** del postquemador?

5-14 Se desea evaluar el comportamiento **dinámico** de la reacción y del sistema de reactor del Ej. 5-4, con una condición inicial diferente a la del Ej. 5-5. Suponga inicialmente que el reactor contiene $18 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ de solución, con una concentración de reactante de 3.0 mol k/m^3 a una temperatura de 308 K. Determine las curvas de temperatura **delefluente** y conversión en función del tiempo. Calcúlense **además** la temperatura y conversión de estado estable.

5-15. Tal como se **señaló** en la **Sec.** 5-7, para reacciones reversibles exotérmicas, la elevación de la temperatura reduce la conversión máxima (de equilibrio), pero aumenta la velocidad directa. Para obtener la conversión máxima se necesita una temperatura alta a conversiones bajas (cuando la reacción inversa no es importante) y una temperatura **baja** a conversiones altas.

Considérese la reacción reversible de primer orden $A \rightleftharpoons B$, para la cual, a 298 K,

$$\Delta F_{298}^\circ = -2500 \text{ cal/mol g}$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -20000 \text{ cal/mol g}$$

La mezcla reaccionante es una solución líquida ideal (densidad constante) a cualquier temperatura. **(a)** Suponiendo que ΔH° sea constante, trace una curva de la conversión de equilibrio en función de la temperatura desde 0 hasta 100 °C. **(b)** Si la constante de la velocidad directa es

$$k = 5 \times 10^4 e^{-12,500/R_p T} \text{ min}^{-1}$$

determine la conversión en el **efluente** de un reactor isotérmico de flujo tubular, para el que la velocidad volumétrica de flujo es 10^6 L/min y el volumen corresponde a 1500 L. Calcule la conversión para una serie de temperaturas de 0 a 100 °C y grafique los resultados en la figura preparada para la parte **(a)**. **(c)** Suponga que la temperatura máxima permisible es 100 °C, y que la concentración de **A** en la corriente de alimentación es 2 moles g/L (la alimentación no contiene B). Determine la conversión máxima que se puede lograr en el reactor de la parte **(b)**, suponiendo que la temperatura puede variarse a lo largo de la unidad. Prepare primero las curvas (similares a la Fig. 5-14) de la velocidad neta en función de la temperatura a conversión **constante** para varios niveles de conversión. Después grafique el perfil de temperaturas óptimas, primero en forma de temperatura en función de la conversión y después como temperatura en función de V/Q

5-16. Considérense el mismo sistema reaccionante, la misma **ecuación** de velocidad, y la misma velocidad de **alimentación** y composición del Prob. 5-15. La reacción se va a llevar a cabo en dos reactores de tanque con agitación, cada uno con un volumen de 750 L. **¿Cuál** deberá ser la temperatura (dentro del intervalo de 0 a 100 °C) en cada reactor, para obtener la conversión **máxima** en el **efluente** del segundo reactor? Puede ser útil usar el método gráfico (descrito en la **Sec.** 4-6) para reactores múltiples de tanque con agitación.

5-17. El reactor de HMT descrito en el Ej. 5-6 tiene que **rediseñarse** para que la temperatura aumente de 50 a 100 °C tan uniformemente como sea posible, a medida que se **añade la solución** de amoníaco. Para lograr esto será necesario variar la velocidad de adición de amoníaco. El agua de enfriamiento fluirá a través de los serpentines durante todo el curso de la reacción. Determine la velocidad de alimentación **en** función del tiempo, y el tiempo requerido para **añadir** todo el amoníaco, de tal manera que se cumplan estos requerimientos operativos. Todas las demás condiciones son iguales a las del Ej. 5-6.

DESVIACIONES CON RESPECTO AL COMPORTAMIENTO IDEAL DE LOS REACTORES

En el Cap. 3 se desarrollaron las ecuaciones para calcular la conversión de dos casos extremos de mezclado: el reactor ideal de tanque con agitación, que equivale a un mezclado completo, y el reactor ideal de flujo tubular, que corresponde a una situación en la que no hay mezclado axial y a una velocidad uniforme en la dirección de flujo. También se **señalaron** las razones de las desviaciones con respecto al comportamiento ideal (véanse las Figs. 3-3 y 3-4). El objetivo de este capítulo es el de evaluar cuantitativamente el efecto de las desviaciones sobre la conversión. Si la velocidad y la velocidad local de mezclado (micromezclado) son valores conocidos y se puede integrar el balance diferencial de masa, es posible obtener una solución exacta para la conversión. Puesto que en los reactores reales no se dispone de una información tan completa, se hace necesario aplicar métodos aproximados, usando datos fácilmente obtenibles y modelos de mezclado. Es difícil medir velocidades y concentraciones dentro de un reactor, pero se pueden obtener datos en las corrientes de alimentación y de salida. Este tipo de datos finales o de respuesta consiste en medir el efecto observado en la corriente **efluente** cuando se varía la concentración de un componente inerte en la alimentación. En este capítulo, el tratamiento quedará restringido a una sola reacción en un reactor homogéneo operado isotérmicamente. El comportamiento no ideal en reactores heterogéneos se discutirá en el Cap. 13.

6-1 Conceptos y modelos de mezclado

Las desviaciones con respecto al flujo ideal pueden clasificarse en dos tipos. En uno de ellos, los elementos del fluido pueden moverse a través del reactor a diferentes velocidades causando canalizaciones y “zonas muertas”. Para que ocurra este comportamiento, los elementos del fluido no deben mezclarse por completo localmente, sino que tienen que permanecer *segregados*, cuando menos en forma parcial, a medida que se mueven en el reactor. El otro tipo de desviación se refiere al grado de mezclado local o micromezclado. Por ejemplo, puede haber algo de mezclado o difusión en la dirección del flujo en un reactor tubular.

En la **Sec. 6-3** se verá que las mediciones de respuestas pueden usarse para determinar la distribución del tiempo de residencia (DTR) de los elementos del fluido en un reactor. Sin embargo, la DTR no es suficiente para calcular tanto el grado de flujo segregado como la cantidad de micromezclado en el reactor. Por consiguiente, la información de tiempo de residencia no es suficiente, por lo general, para evaluar la conversión en un reactor no ideal. Dicho de otra forma, la DTR es afectada por ambos tipos de desviaciones. Puede haber un gran número de diferentes estados de mezclado, esto es, de diversos grados de flujo segregado, que **den** la misma DTR **1.2** sin embargo, para cinéticas de primer orden, la diferencia entre los estados de mezclado no afecta a la conversión **(Sec. 6-7)**. En este caso, la DTR proporciona toda la información necesaria para calcular una conversión correcta. Se puede usar cualquier modelo de mezclado que dé la DTR real, para calcular la conversión con una cinética de primer orden.

Se considerarán cuatro métodos para estimar las desviaciones con respecto al comportamiento ideal de los reactores. El primero consiste en determinar la DTR real en base a datos experimentales de respuesta, para calcular después la conversión suponiendo que el flujo está totalmente segregado **(Sec. 6-8)**. Este modelo debe ser una buena aproximación para, por ejemplo, un reactor de flujo tubular, donde el flujo es laminar. No describiría un reactor de tanque con agitación casi ideal, pues en este caso el fluido está casi completamente mezclado cuando entra al reactor. En estas circunstancias no se introduce un error con la aproximación de la DTR, pues se usa la distribución real. El error puede originarse en la suposición de flujo segregado cuando hay algún micromezclado; tal como se **señaló**, este error desaparece para cinéticas de primer orden.

Los otros tres métodos están sujetos a estos dos tipos de errores, puesto que se suponen tanto la DTR como el grado de micromezclado. Su ventaja consiste en que permiten una solución analítica para la conversión. En el **modelo de dispersión axial** el reactor se representa considerando que hay una difusión axial en un reactor de flujo tubular que, por lo demás, se comporta idealmente. En este caso se usa la DTR para el reactor real para calcular la mejor difusividad axial para el modelo **(Sec. 6-5)**, y esta difusividad se utiliza para predecir la conversión **(Sec. 6-9)**. Esta es una buena aproximación para la mayoría de los reactores tubulares con flujo turbulento, puesto que las desviaciones con respecto al funcionamiento de flujo tapón son pequeñas. En el tercer modelo, el reactor se representa por medio de una serie de tanques con agitación ideales del mismo volumen. Los datos de respuesta del reactor real se usan para determinar el número de tanques en serie **(Sec. 6-6)**. Con esto se puede proceder

¹ Una buena parte del desarrollo de los conceptos de mezclado y tiempo de residencia en los reactores se debe a P. V. Danckwerts, *Chem. Eng. Sci.*, 8, 93 (1958), y T. N. Zwietering, *Chem. Eng. Sci.*, 11, (1959).

² Aun cuando el flujo esté completamente segregado dentro del reactor, existirá **un** micromezclado completo en la salida. La conversión y otras propiedades del **efluente** de salida son valores promedio, basados en una corriente de mezclado completo. Zwietering ha usado el concepto de la **localización** en un reactor en el **que** hay **mezclado** completo, como parámetros para describir el estado de mezclado. Por ejemplo, en un reactor ideal de tanque con agitación se presenta un micromezclado completo a medida que entra la **alimentación**. En el caso extremo, cuando hay un flujo completamente segregado, existe micromezclado a la salida del reactor.

a evaluar la conversión con el método para tanques con agitación múltiples en serie (Sec. 6-10).

El modelo final es el reactor de flujo tapón con recirculación que se muestra en la Fig. 4-19 y se analizó en el Cap. 4 (Sec. 4-10). El reactor se comporta en sí mismo como de tipo tubular ideal, pero la corriente de recirculación produce mezclado. Cuando la velocidad de recirculación es alta, se logra un funcionamiento ideal de tanque con agitación y cuando la recirculación es cero resulta una operación de flujo tapón. Los datos de respuesta en el reactor real se usan para evaluar la velocidad de **recirculación**, para después estimar la conversión para un reactor de flujo tapón con esta velocidad de recirculación. Los **cálculos** de conversión para un reactor no ideal usando este modelo se ilustran en la **Sec. 6-11**.

En todos estos modelos, a excepción del de flujo segregado, que utiliza los datos de respuesta reales, esto es, experimentales, se usa un solo parámetro para describir los datos. Un parámetro no siempre proporciona una descripción adecuada. Si no es posible describir los datos experimentales de respuesta, por ejemplo, por medio de una sola difusividad axial, el modelo de dispersión puede no dar una conversión exacta. Se han propuesto³ muchos otros modelos que, por lo general, son más complicados. Algunos emplean más de un parámetro para describir con más exactitud tanto la DTR como el grado de micromezclado en el reactor.

En la siguiente sección se discuten las funciones de la DTR, y en las **Secs. 6-3 y 6-4** se evalúa la DTR en base a datos de respuesta con ilustraciones para reactores ideales.

6-2 Función de distribución de tiempos de residencia

El tiempo que transcurre para que una molécula pase por un reactor recibe el nombre de *tiempo de residencia* t . Son dos las propiedades importantes de t : el tiempo transcurrido desde que la molécula entró al reactor (su edad) y el resto del tiempo que estará en el reactor (su vida residual). Interesa principalmente la suma de estos dos tiempos, que es θ , pero es importante observar que el micromezclado sólo puede verificarse entre moléculas que tengan la misma vida residual; no es posible que las moléculas se mezclen en un cierto punto del reactor para después volverse a separar en un punto posterior y tener vidas residuales diferentes. La definición más conveniente de la *función de distribución de tiempos de residencia* es la fracción $J(\theta)$ de la corriente **efluente** que tiene un tiempo de residencia inferior a θ . Ninguna parte del fluido puede haber pasado por el reactor en un tiempo cero, por lo que, cuando $\theta = 0$, $J = 0$. **Análogamente**, ninguna parte del fluido puede permanecer indefinidamente en el reactor, por lo que J tiende a 1 a medida que θ tiende a infinito. Una gráfica de $J(\theta)$ en función de θ tiene las **características** que se muestran en la Fig. 6.1a.

Las variaciones de densidad, **tales** como las causadas por los gradientes de temperatura y presión, pueden afectar al tiempo de residencia y se adicionan a los efectos debidos a las variaciones de velocidad y micromezclado. En este capítulo se **dis-**

³L. A. Spillman y O. Levenspiel, *Chem. Sci.*, 20, 247 (1965); R. L. Curl, *AIChE J.*, 9, 175 (1963); S. A. Shain, *AIChE J.*, 12, 806 (1966); H. Weinstein y R. J. Adler, *Chem. Eng. Sci.*, 22, 65 (1967); D. Y. Ng y D. W. T. Rippin, *Chem. Eng. Sci.*, 22, 3, 247 (1967).

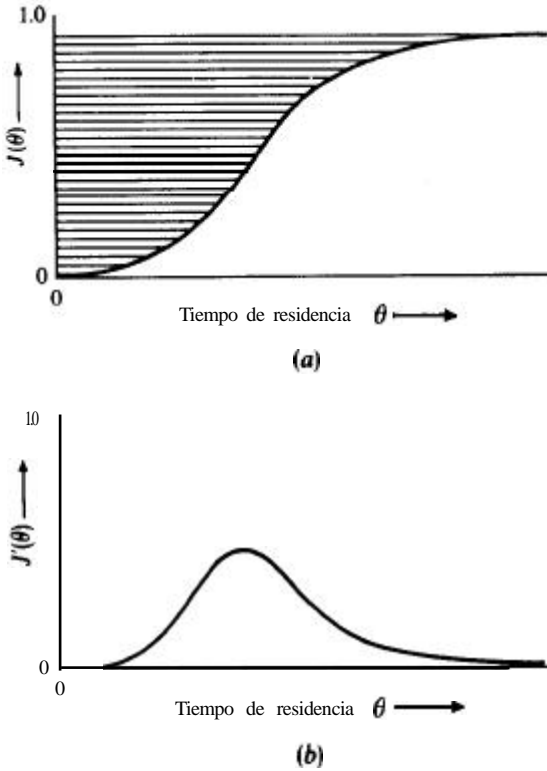


Fig. 6-1 Funciones de distribución del tiempo de residencia.

cutirá el **micromezclado**, por lo que se supondrá que la densidad de cada elemento del fluido permanece constante a medida que pasa por el reactor. Bajo estas condiciones, el *tiempo medio de residencia*, promediado para todos los elementos del fluido, está dado por

$$\bar{\theta} = \frac{V}{Q}$$

donde Q es la velocidad volumétrica de flujo. Para densidad constante, Q es igual para las corrientes de **alimentación** y de salida. En base a la **definición** de $J(\theta)$ podemos decir también que $dJ(\theta)$ es la fracción de volumen de la corriente **efluente** que tiene un tiempo de residencia entre θ y $\theta + d\theta$. Por consiguiente, el tiempo medio de residencia también se puede expresar como

$$\bar{\theta} = \frac{\int_0^1 \theta dJ(\theta)}{\int_0^1 dJ(\theta)} = \int_0^1 \theta dJ(\theta) = \frac{V}{Q} \tag{6-1}$$

El área sombreada de la Fig. 6-1a representa a $\bar{\theta}$.

La DTR también puede describirse en términos de la pendiente de la curva en la Fig. 6-1a. Esta función $J'(\theta) = dJ(\theta)/d\theta$, tendrá la forma típica de las curvas de distribución, tal como se muestra en la Fig. 6-1b. La cantidad $J'(\theta)d\theta$ representa la fracción de la corriente efluente con un tiempo de residencia entre θ y $\theta + d\theta$. Sustituyendo $dJ(\theta)$ por $J'(\theta)d\theta$ en la Ec.(6-1), se obtiene una expresión para $\bar{\theta}$ en términos de $J'(\theta)$,

$$\bar{\theta} = \int_0^{\infty} \theta J'(\theta) d\theta \quad (6-2)$$

6-3 Distribuciones de tiempos de residencia a partir de mediciones de respuesta

La DTR de un determinado reactor y una cierta velocidad de flujo puede establecerse a partir de experimentos de respuesta. En estos experimentos se perturba la concentración de un trazador inerte en la corriente de alimentación y se mide su efecto en la corriente efluente. Las tres perturbaciones o variaciones más comunes son una función escalonada, una pulsación (onda cuadrada) y una onda sinusoidal. Se procederá a analizar las relaciones entre las curvas de tiempo-concentración y la DTR para las funciones escalonadas y las pulsaciones. El análisis de las perturbaciones sinusoidales es más complicado, aunque puede estudiarse en la literatura.⁴

Entrada de función escalonada. Supóngase que una corriente con una concentración molecular C_0 fluye por un reactor a una velocidad volumétrica Q constante. Imagine que a $\theta = 0$, todas las moléculas que entran a la alimentación están marcadas para distinguirlas de las moléculas que entraron antes de $\theta = 0$. Puesto que este proceso de identificación no cambia la concentración total, su valor será C_0 a cualquier nivel de θ . No obstante, la concentración C de las moléculas marcadas en el efluente sí variará con θ , pues algunas de ellas permanecerán más tiempo en el reactor. En la Fig. 6-2b y c se muestran las relaciones generales de concentración C/C_0 de entrada y salida (respuesta) para esta situación. La forma exacta de la curva de respuesta depende del estado de mezclado del sistema.

A un tiempo θ , cuando la concentración de las moléculas marcadas en el efluente es C , la velocidad de flujo de estas moléculas será CQ . Todas las moléculas marcadas habrán entrado al reactor en un tiempo inferior a θ . Por definición, $J(\theta)$ es la fracción del total de moléculas que tienen este intervalo de tiempo de residencia. Puesto que la velocidad total de flujo de las moléculas es C_0Q , el producto $C_0QJ(\theta)$ también describirá la velocidad de flujo de las moléculas marcadas. Igualando estas dos expresiones se obtiene

$$CQ = C_0QJ(\theta)$$

$$J(\theta) = \left(\frac{C}{C_0}\right)_{\text{esc}} \quad (6-3)$$

⁴H. Kramers y G. Alberda, *Chem. Eng. Sci.*, 2, 173 (1953).

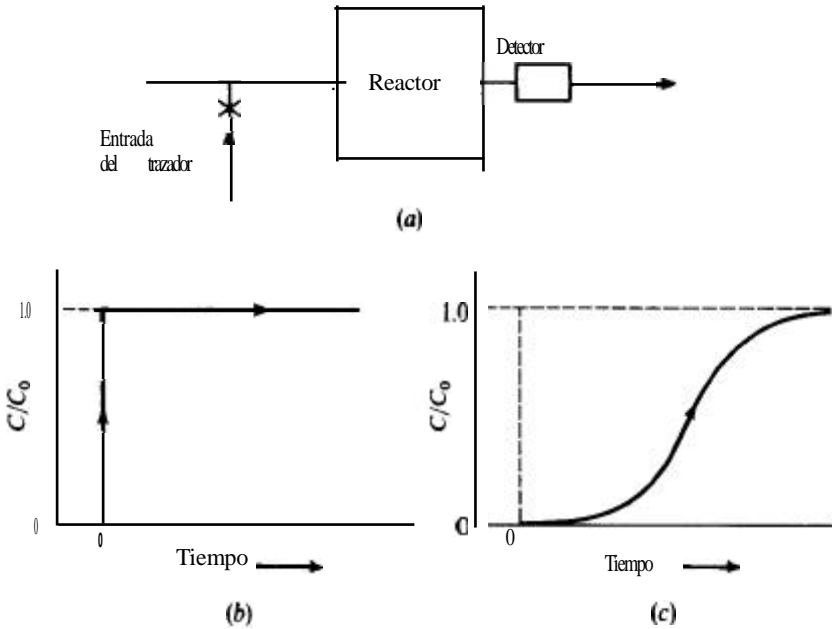


Fig. 6-2 Respuesta a una entrada de función escalonada: (a) aparato para estudios de entrada-respuesta, (b) entrada de función escalonada, (c) respuesta en el efluente.

En la práctica no es posible empezar a marcar en el instante en que las moléculas empiezan a entrar al reactor. Lo que se hace entonces es **añadir** una cantidad de una sustancia inerte miscible en la corriente de alimentación, utilizando un aparato como el de la Fig. 6-2a. Suponiendo que el trazador puede añadirse rápidamente, las moléculas trazadoras se mueven en el reactor en la misma forma que la corriente de alimentación, y cuando la detección del trazador en el **efluente** es **rápida**, los resultados experimentales son satisfactorios. En este tipo de experimento, la **concentración** del trazador en la alimentación toma el lugar de C_0 en la Ec.(6-3), y C es la concentración de moléculas trazadoras en un efluente. La descripción matemática de esta entrada de función escalonada es

$$C = \begin{cases} 0 & \text{para } t < 0 \\ C_0 & \text{para } t > 0 \end{cases} \quad \text{a } z = 0 \quad (6-4)$$

La Ec. (6-3) muestra que la respuesta de C/C_0 a una entrada de función escalonada proporciona directamente la función $J(\theta)$. Este enfoque constituye un procedimiento experimental simple para medir la DTR para un reactor real.

Entrada de pulsación (onda cuadrada). Supóngase que el experimento de marcado se lleva a cabo en una forma diferente. En este caso, todas las moléculas estarán marcadas solamente para un intervalo de tiempo muy corto a $\theta = 0$. El total de moléculas marcadas sería

$$M = C_0 Q \Delta t, \tag{6-5}$$

donde Δt , es el intervalo de marcado y C_0 es nuevamente la **concentración** total de moléculas. Esta entrada se muestra en forma **gráfica** en la Fig. 6-3 y se define matemáticamente como

$$C = \begin{cases} 0 & \text{para } t < 0 \\ C_0 & \text{para } 0 < t < \Delta t, \\ 0 & \text{para } t > \Delta t, \end{cases} \quad \text{a } z = 0 \tag{6-6}$$

La variación de tiempos de residencia de las moléculas en el reactor dispersará la **pulsación** de entrada, dando una curva de respuesta como la que muestra la Fig. 6-3b. Para evaluar la DTR se procede como antes y se formulan dos expresiones para las moléculas marcadas a un cierto tiempo θ . Puesto que C es la concentración de las moléculas a θ , el número de dichas moléculas que salen del reactor en el periodo de θ a $\theta + d\theta$ será $CQd\theta$. Todas las moléculas marcadas en el **efluente tendrán** un tiempo de residencia θ a $\theta + d\theta$, pues solamente se introdujeron a $\theta = 0$. Por definición, la fracción de la corriente de salida que consta de dichas moléculas será $dJ(\theta) / J'(\theta)d\theta$. El número de estas moléculas será $MJ'(\theta)d\theta$. Igualando las dos expresiones para el número de moléculas marcadas, se obtiene

$$CQ d\theta = MJ'(\theta)d\theta$$

$$J'(\theta) = \frac{(C)_{\text{puls}} Q}{M} \tag{6-7}$$

La Ec. 6-7 muestra que $J'(\theta)$ puede obtenerse a partir de la curva de respuesta medida para una entrada de pulsación. En la practica, en lugar de marcar las moléculas, esta curva se obtiene introduciendo en la **alimentación**, tan rápidamente como sea

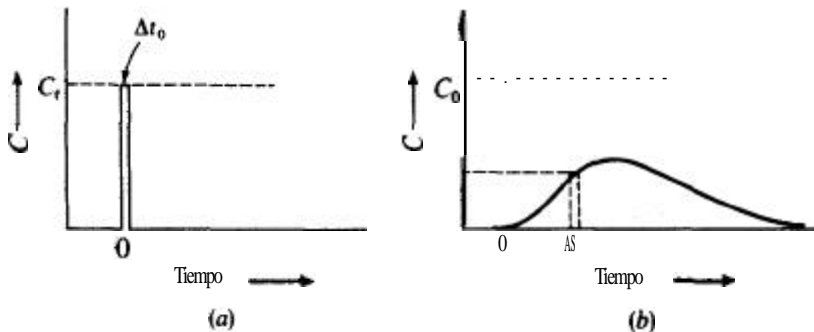


Fig. 6-3 Respuesta a una entrada de **pulsación**: (a) entrada de pulsación a la alimentación, (b) respuesta en el efluente.

posible, una pulsación de un trazador miscible, para detectar su concentración en el **efluente** (véase la Fig. 6-2a). La velocidad volumétrica de flujo sería conocida y puede calcularse M . Puesto que es difícil medir Δt , y C_0 con precisión, es preferible determinar M en base al área de la curva de respuesta; esto es,

$$M = Q \int_0^{\infty} C_{\text{puls}} d\theta \quad (6-8)$$

Esto se basa en el hecho de que, en última instancia, todas las moléculas trazadoras **aparecerán** en la corriente de salida. Con esta expresión para M , la Ec. (6-7) se **transforma** en

$$J'(\theta) = \frac{C_{\text{puls}}}{\int_0^{\infty} C_{\text{puls}} d\theta} \quad (6-9)$$

Con este resultado podemos evaluar $J'(\theta)$ para cualquier reactor, usando únicamente la curva de respuesta a una entrada de pulsación. Puesto que $dJ(\theta) = J'(\theta)d\theta$, la Ec. (6-9) puede integrarse desde 0 hasta θ para obtener $J(\theta)$ en términos de C_{puls} . De esta forma,

$$J(\theta) = \int_0^{\theta} dJ'(\theta) d\theta = \frac{\int_0^{\theta} C_{\text{puls}} d\theta}{\int_0^{\infty} C_{\text{puls}} d\theta} \quad (6-10)$$

La relación entre C_{esc} en función de θ y C_{puls} en función de θ puede obtenerse con las curvas de las Ecs. (6-3) y (6-7). La diferenciación de la Ec. (6-3) nos da

$$\frac{dJ(\theta)}{d\theta} = J'(\theta) = d(C/C_0)_{\text{esc}}/d\theta$$

Sustituyendo el valor de $J'(\theta)$ de la Ec. (6-7) se obtiene

$$C_{\text{puls}} = \frac{M}{Q} [d(C/C_0)/d\theta]$$

Reemplazando M en términos de Q y C_0 de la Ec. (6-5),

$$C_{\text{puls}}/C_0 = \Delta t_0 [d(C/C_0)_{\text{esc}}/d\theta] \quad (6-11)$$

Por tanto, la curva de respuesta a una entrada de pulsación es proporcional a la **derivada** de la curva de respuesta a una entrada escalonada.

6-4 Distribuciones de tiempos de residencia para reactores con estados de mezclado conocidos

La curva de respuesta y la DTR para reactores con características de mezclado conocidas pueden predecirse sin necesidad de experimentos. Como ilustración, se desarrollará la DTR para un reactor de flujo tapón, un reactor ideal de tanque con agitación y un reactor tubular con flujo laminar.

Las características de un perfil uniforme de velocidades y la ausencia de mezcla axial en un *reactor de flujo tapón* requieren que el tiempo de residencia sea constante, $\theta = V/Q$. La curva de respuesta a una entrada de función escalonada corresponde a las curvas continuas de la Fig. 6-4. En base a la **Ec. (6-3)** se sabe que la curva de respuesta es igual a $J(\theta)$. Entonces, para $\theta < V/Q, J(\theta) = 0$ y para $\theta \geq V/Q, J(\theta) = 1$. La curva de entrada y respuesta para una entrada de pulsación correspondería a picos estrechos a $\theta = 0$ y $\theta = V/Q$, tal como lo muestra la Fig. 6-5 (líneas continuas). De acuerdo con la **Ec. (6-7)**, la curva de respuesta es proporcional a $J'(\theta)$.

Para un *reactor ideal de tanque con agitación*, $(C/C_0)_{esc}$ puede calcularse aplicando el balance de masa, **Ec. (3-1)**, para una entrada de función escalonada. El tercer término es cero, pues no hay reacción. A un tiempo θ después de que la concentración de trazador en la alimentación se aumenta a C_0 , los otros términos de la **Ec. (3-1)** dan

$$C_0 Q \Delta\theta - C Q \Delta\theta = V \Delta C$$

donde C es la concentración del efluente a θ y ΔC es el cambio de concentración del trazador en el reactor durante $\Delta\theta$. Dividiendo entre $\Delta\theta$ y tomando el límite como $\Delta\theta \rightarrow 0$ se obtiene

$$\frac{dC}{d\theta} = \frac{Q}{V}(C_0 - C) = \frac{1}{\theta}(C_0 - C) \tag{6-12}$$

Con la condición inicial $C = 0$ a $\theta \leq 0$, la solución de la **Ec. (6-12)** es

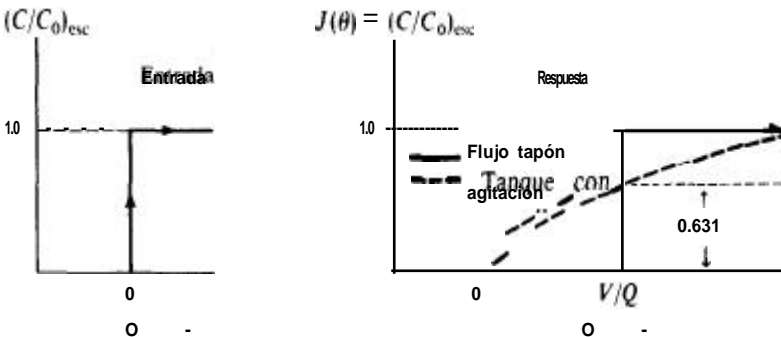


Fig. 6-4 Curva de respuesta a una entrada escalonada para reactores ideales.

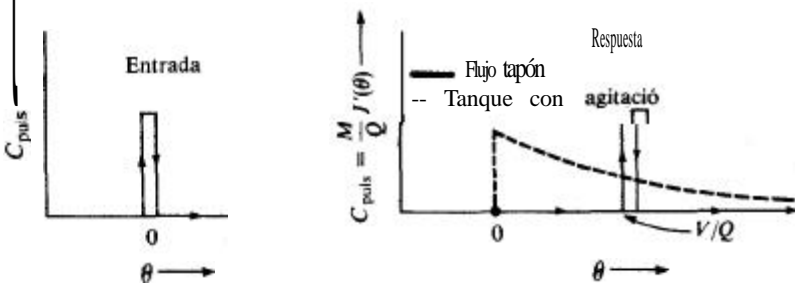


Fig. 6-5 Curvas de respuesta a una entrada de pulsación para reactores ideales.

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)_{esc} = J(\theta) = 1 - e^{-(\theta/\bar{\theta})} \tag{6-13}$$

La curva descrita por la **Ec. (6-13)**, que corresponde a la línea punteada en la Fig. 6-4, indica una amplia dispersión en los tiempos de residencia. El extremo asintótico muestra que unas cuantas moléculas permanecen en el reactor por un tiempo prolongado. A un tiempo medio de residencia de $\theta = V/Q$, $J(\theta) = 0.631$; es decir, el **63.1%** de la corriente de salida tiene un tiempo de residencia inferior al valor medio.

Un **análisis** similar para una entrada de pulsación daría una curva de respuesta de C_{puls} en función de θ , pero es más fácil obtenerla diferenciando la curva $J(\theta)$ de la Fig. 6-4, o su equivalente, la **Ec. (6-13)**. De esta forma, y en base a la **Ec. (6-13)**,

$$J'(\theta) = \frac{1}{\bar{\theta}} e^{-(\theta/\bar{\theta})} \tag{6-14}$$

Sustituyendo esta expresión en la **Ec. (6-7)** se obtiene la respuesta para una entrada de pulsación:

$$C_{puls} = \frac{M}{Q} \frac{1}{\bar{\theta}} e^{-(\theta/\bar{\theta})} = C_0(\Delta t_0) \frac{1}{\bar{\theta}} e^{-(\theta/\bar{\theta})}$$

Esta ecuación muestra que C_{puls} será máxima cuando $\theta = 0$, y disminuirá continuamente hasta cero a medida que aumente θ . Esta curva de distribución, que se representa por medio de la línea punteada de la Fig. 6-5, indica que, **para un** reactor de tanque con agitación, el tiempo de residencia **más probable** [el mayor valor de $J'(\theta)d\theta$] está situado a $\theta = 0$.

La Fig. 6-4 es útil para determinar qué tan cercanamente concuerda un reactor real con una de las dos formas ideales. La curva de respuesta medida puede superponerse en la Fig. 6-4 para mostrar el grado de desviaciones con respecto al comportamiento de flujo tapón o de tanque con agitación.

Se ha mencionado que un reactor tubular con flujo *laminar* es una buena aproximación de flujo segregado. Si se desprecia la dispersión debida a la difusión molecular, la aproximación es exacta. Puesto que el flujo es segregado y se conoce el perfil de velocidades, es posible calcular la **DTR**.⁵ Resulta instructivo comparar los

⁵ El comportamiento de este tipo de reactor fue considerado por primera vez por K. G. *Appl. Chem.*, 1, 227 (1951), y H. Kramers y K. R. Westerter and *Operation*, "Pág. 85, Academic Press, Inc., New York, 1963.

datos calculados con los de las formas ideales que se dan en la Fig. 64. La velocidad en dirección axial para flujo laminar es parabólica,

$$u(r) = 2 \frac{Q}{\pi r_0^2} \left[1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right] \quad (6-15)$$

donde r es la **posición** radial y r_0 es el radio del **tubo**. Puesto que u es una función de r , el tiempo de residencia también varía con r . Si la longitud del reactor es L , el valor de θ a cualquier nivel de r es

$$\theta = \frac{L}{u} = \frac{\pi r_0^2}{2Q} \frac{L}{\left[1 - (r/r_0)^2 \right]} \quad (6-16)$$

Puesto que $L\pi r_0^2 = V$, esta expresión toma la forma

$$\theta = \frac{V/Q}{2\left[1 - (r/r_0)^2 \right]} = \frac{\bar{\theta}}{2\left[1 - (r/r_0)^2 \right]} \quad (6-17)$$

Primero determinamos **cómo** varía la fracción de volumen del **efluente** con el radio r . Después usamos la **Ec.** (6-17) para reemplazar r con θ . La **fracción** del **efluente** con un radio entre r y $r + dr$ será

$$dJ(r) = dJ(\theta) = \frac{u(2\pi r dr)}{Q} \quad (6-18)$$

Nótese que la fracción $dJ(r)$ tendrá tiempos de residencia entre θ y $\theta + d\theta$. Por tanto, $dJ(r) = dJ(\theta)$.

Sustituyendo el valor de u en la **Ec.** (6-15) y simplificando se obtiene

$$dJ(\theta) = \frac{4}{r_0^2} \left[1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right] r dr \quad (6-19)$$

Para reemplazar r con θ en esta expresión, diferenciamos la **Ec.** (6-17) y resolvemos para $r dr$ para obtener

$$r dr = \frac{\bar{\theta} r_0^2}{4 \bar{\theta}^2} d\theta \quad (6-20)$$

Sustituyendo $1 - (r/r_0)^2$ de la **Ec.** (6-17) y $r dr$ de la **Ec.** (6-20) en la **Ec.** (6-19) se obtiene

$$dJ(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{V}{Q} \right)^2 \frac{d\theta}{\bar{\theta}^3} = \frac{1}{2} \bar{\theta}^2 \frac{d\theta}{\bar{\theta}^3} \quad (6-21)$$

o

$$\frac{dJ(\theta)}{d\theta} = J'(\theta) = \frac{1}{2} \frac{\bar{\theta}^2}{\bar{\theta}^3} \quad (6-22)$$

La integración de la **Ec. (6-21)** dará $J(\theta)$. El tiempo de residencia mínimo no es cero, sino que corresponde a la velocidad máxima en el centro del tubo. De la **Ec. (6-17)**, esto corresponde a

$$\theta_{\min} = \frac{1}{2} \frac{V}{Q} = \frac{1}{2} \bar{\theta} \tag{6-23}$$

La integración de la **Ec. (6-21)** desde θ_{\min} hasta θ nos da

$$J(\theta) = \frac{1}{2} \bar{\theta}^2 \int_{\frac{1}{2}\bar{\theta}}^{\theta} \frac{d\theta}{\theta^3} = 1 - \frac{1}{4} \left(\frac{\theta}{\bar{\theta}}\right)^{-2} \tag{6-24}$$

La **Ec. (6-22)** o la (6-24) proporciona la función de DTR para un reactor tubular con flujo laminar.

En la Fig. 6-6 se ha **graficado $J(\theta)$** en función de $\theta/\bar{\theta}$; se muestran también las curvas para los dos reactores ideales, tomadas de la Fig. 6-4. La comparación pone de relieve algunos puntos pertinentes al comportamiento de reactores. Aunque el reactor de flujo tapón puede ser una mejor representación del caso laminar que el reactor de tanque con agitación, la DTR para este último concuerda más cercanamente con la curva del reactor laminar para valores de $\theta/\bar{\theta}$ de aproximadamente 0.6

a 1.5. Sin embargo, no es posible que θ sea inferior a 0.5 en el caso de flujo laminar.

Por tanto, la forma de tanque con **agitación** no es aplicable en la región de bajos valores de θ . A niveles altos de θ , las tres curvas tienden a coincidir. Las conversiones para estos reactores y los diversos modelos de un parametro se comparan en las

Secs. 6-8 a 6-11.

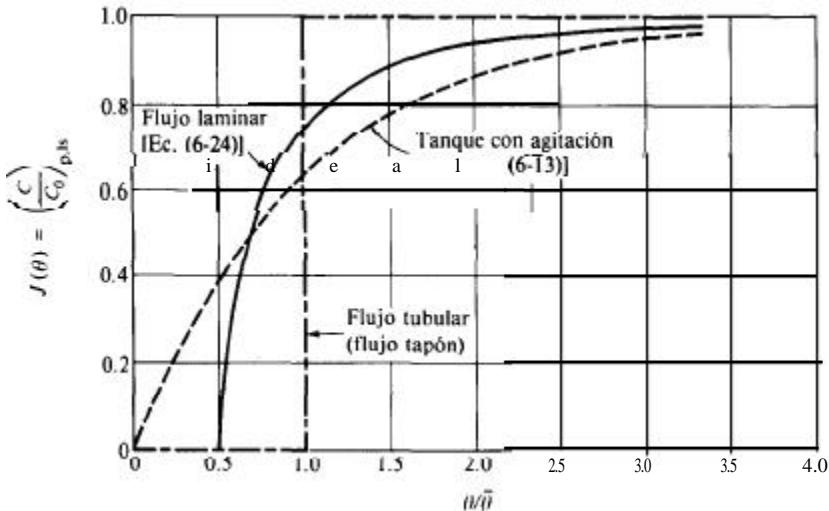


Fig. 6-6 **Distribución del tiempo de residencia en un reactor tubular de flujo laminar (flujo segregado)**

6.5 Interpretación de datos de respuesta mediante el modelo de dispersión

En este caso se desea determinar la difusividad axial a partir de mediciones de respuesta, como primer paso para usar el modelo de dispersión para cálculos de conversión. De acuerdo con este modelo, el reactor real puede representarse por medio de una unidad de flujo tubular, en la que la dispersión axial ocurre de acuerdo con la difusividad efectiva D_L . Se supone que la velocidad axial u y la concentración son uniformes a lo largo del diámetro, tal como sucede en un reactor de flujo tapón.

Supóngase que, a $\theta = 0$, se introduce una función escalonada de concentración C_0 de un trazador inerte en la alimentación. Resolviendo el balance transitorio de masa, es posible determinar la respuesta C/C_0 en función de θ y en términos de D_L . Al escribir la Ec. (3-1) para el balance de masa se omite el término de la reacción, pero se incluye la dispersión axial en los términos de entrada y salida. El resultado es

$$\left[\left(-D_L \frac{\partial C}{\partial z} + uC \right) \pi r_0^2 \right]_z \Delta \theta - \left[\left(-D_L \frac{\partial C}{\partial z} + uC \right) \pi r_0^2 \right]_{z+\Delta z} \Delta \theta = \pi r_0^2 \Delta z \Delta C$$

Cancelando πr_0^2 , dividiendo entre $\Delta z \Delta \theta$ y calculando el límite cuando $\Delta z \rightarrow 0$, se obtiene

$$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial \theta} \quad (6-25)$$

La condición inicial es

$$C = \begin{cases} 0 & \text{a } z > 0 \text{ para } \theta = 0 \\ C_0 & < & \theta = 0 \end{cases}$$

Si no hay dispersión axial en la línea de alimentación pero si se verifica en el lecho, la condición límite para $z = 0$ es

$$-D_L \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{>0} + u(C)_{>0} = uC_0 \quad \text{a } z = 0 \text{ para } \theta \geq 0 \quad (6-27)$$

donde > 0 indica la posición dentro del reactor a $z = 0$. Se ha demostrado⁶ que la condición correcta en la salida es

$$\frac{dC}{dz} = 0 \quad \text{a } z = L \text{ para } \theta \geq 0 \quad (6-28)$$

⁶ P. V. Danckwerts, *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 1 (1953); J. F. Wehner y R. H. Wilhelm, *Chem. Eng. Sci.*, **6**, 89 (1959). Las condiciones límite para este tipo de problema han sido el tema de muchos reportes. Para un análisis del problema general, véase G. Standart, *Chem. Eng. Sci.*, **23**, 645 (1968); C. Y. Choi y D. D. Perlmutter, *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 250 (1976); W. D. Deckwer y E. A. Mahlmann, *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 1221 (1976); E. Wicke, *Chemical Reaction Engineering Reviews*, *Adv. Chem. Ser.* (148), 75, *American Chemical Soc.*, Washington, D.C., (1975); K. B. Bischoff, *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 13 (1961).

La solución con estas condiciones límite es difícil, pero se puede obtener una buena aproximación, especialmente cuando D_L es **pequeña**, sustituyendo en las Ecs. (6-27) y (6-28) la expresión

$$C = \begin{cases} C_0 & \text{a } z = -\infty \text{ para } \theta \geq 0 \\ 0 & \text{a } z = \infty \text{ para } \theta \geq 0 \end{cases} \quad (6-29)$$

La solución se obtiene mas facilmente efectuando la sustitución

$$\alpha = \frac{z - u\theta}{\sqrt{4D_L\theta}} \quad (6-30)$$

Entonces, la ecuación diferencial parcial (6-25) se convierte en la ecuación diferencial normal

$$\frac{d^2 d^2 C^*}{d\alpha^2} + 2\alpha \frac{dC^*}{d\alpha} = 0 \quad (6-31)$$

donde C^* es la **concentración** adimensional C/C_0 . Las condiciones límite son ahora

$$C^* = \begin{cases} 1 & \text{para } \alpha = -\infty \\ 0 & \text{para } \alpha = \infty \end{cases} \quad (6-32)$$

Las Ecs. (6-31) y (6-32) se pueden resolver facilmente para obtener C^* en función de α , o de z y θ , por medio de la **Ec.** (6-30). Sustituyendo $z = L$ se logra la respuesta al final del reactor en **función** de θ ; esto es

$$C_{z=L}^* = \left(\frac{C}{C_0} \right)_{\text{esc}} = \frac{1}{2} \left[1 - \text{fer} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{uL}{D_L}} \frac{1 - \theta/(L/u)}{\sqrt{\theta/(L/u)}} \right) \right] \quad (6-33)$$

El tiempo medio de residencia es V/Q , o L/u . Por consiguiente, la **Ec.** (6-33) puede escribirse de tal manera que C/C_0 sea una **función** de D_L/uL (el recíproco del número Peclet) y $\theta/\bar{\theta}$,

$$\left(\frac{C}{C_0} \right)_{\text{esc}} = \frac{1}{2} \left[1 - \text{fer} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{uL}{D_L}} \frac{1 - \theta/\bar{\theta}}{\sqrt{\theta/\bar{\theta}}} \right) \right] \quad (6-34)$$

⁷ La **función de error**, *fer*, se define como

$$\text{fer}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-x^2} dx; \quad \text{fer}(\pm\infty) = \pm 1; \quad \text{fer}(0) = 0; \quad \text{fer}(-y) = -\text{fer}(y)$$

los valores de **fer(y)** pueden buscarse en tablas matemáticas; véase, por ejemplo, "Handbook of **Chemistry and Physics**," 4a. Ed., **Pág.** A-113, Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, Ohio, 1964.

En la Fig. 6-7 se grafica la Ec. (6-34) con las curvas para varios valores de D_L/uL . Cuando $D_L/uL = 0$, no existe difusión axial y el reactor llena los requisitos de comportamiento de flujo tapón. La curva en la Fig. 6-7 para este caso es la respuesta de función escalonada que es de esperarse para un reactor de flujo tapón (véanse las Figs. 6-4 o 6-6). El otro extremo, $D_L/uL = \infty$, corresponde a una **difusividad** infinita (mezclado completo) y se obtiene el funcionamiento de tanque con agitación. La curva para $D_L/uL = \infty$ en la Fig. 6-7 es **idéntica** a la descrita por la Ec. (6-13) que se muestra en las Figs. 6-4 y 6-6. Las curvas entre estos dos extremos representan grados intermedios de mezclado axial. El uso del modelo de dispersión presupone que, en un reactor real, el estado de mezclado, que probablemente consta de flujo segregado y mezclado axial, puede representarse por medio de un determinado valor de D_L/uL .

En el Ej. 6-1 se evalúa D_L/uL con la curva de respuesta para el reactor de flujo laminar descrito en la Sec. 6-4 (Fig. 6-6). El Ej. 6-2 trata el mismo problema, pero con otros datos de respuesta.

Ejemplo 6-1. Determine qué tan bien concuerda el modelo de dispersión con el reactor de flujo laminar (flujo segregado) de la Sec. 6-4.

SOLUCIÓN: La Ec. (6-24) proporciona la DTR, o $(C/C_0)_{esc}$ para el reactor tubular de flujo laminar. Esta ecuación, que se muestra como línea punteada en la Fig. 6-7, **contrastata** notablemente con las curvas de dispersión.

Es evidente que la introducción de difusión axial no puede justificar la DTR dada por el flujo segregado. La forma de la curva punteada es tan diferente de las del modelo de dispersión, que no puede seleccionarse un valor de D_L/uL que sea siquiera aproximadamente correcto. En la Sec. 6-8, Tabla 6-1, se ilustra el efecto sobre la conversión del uso de un modelo que no prediga la DTR correcta.

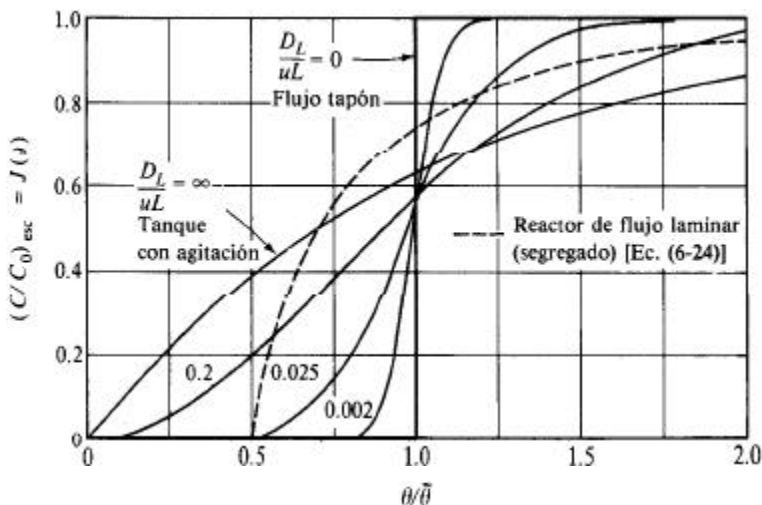


Fig. 6-7 Curvas de respuesta para el modelo de dispersión.

Tabla 6-1 Conversión en función de DTR para cinéticas de primer orden.
 ($k = 0.1 \text{ s}^{-1}$, $\bar{\theta} = 10 \text{ s}$)

Tipo de reactor	Conversión	DTR
Reactor de flujo tapón	0.63	$\bar{\theta} = 10 \text{ s}$. Fig. 6-6, línea punteada
Reactor tubular real	0.61	Fig. 6-9b
Reactor tanque con agitación	0.50	Fig. 6-6, curva punteada

Ejemplo 6-2. Las mediciones experimentales de respuesta en un reactor tubular continuo arrojan los siguientes resultados de DTR:

$\theta/\bar{\theta}$	0	0.5	0.70	0.875	1.0	1.5	2.0	3.0
$J(\theta)$	0	0.10	0.22	0.40	0.57	0.84	0.94	0.99

Determine qué tan bien concuerda el modelo de dispersión con la DTR de este reactor y evalúe una D_L / uL apropiada.

SOLUCIÓN: La Fig. 6-8 muestra los datos y curvas de DTR para dos valores de D_L / uL , calculados con la Ec. (6-34). En contraste con el Ej. 6-1, el modelo de dispersión concuerda con la DTR razonablemente bien. Para $D_L / uL = 0.085$

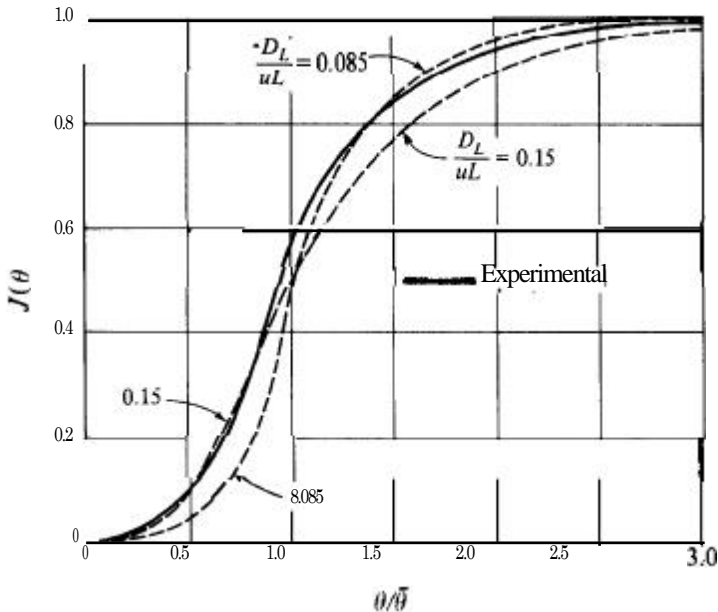


Fig. 6-8 Concordancia entre el modelo de dispersión y los datos de DTR (Ej. 6-2).

la concordancia es buena para valores altos de $\theta/\bar{\theta}_t$, mientras que la curva para $D_t/uL = 0.15$ concuerda con valores bajos de $\theta/\bar{\theta}_t$. En la **Sec. 6-9** se usará un valor promedio de 0.117 para los cálculos de conversión.

6-6. Interpretación de datos de respuesta con el modelo de tanques con agitación conectados en serie

En el modelo de tanques con agitación conectados en serie, el reactor real se simula con n reactores ideales con agitación en serie. El volumen total de los tanques es igual al del reactor real. Por tanto, para una determinada velocidad de flujo, el tiempo medio de residencia total es también el mismo. El tiempo medio de residencia por tanque es $\bar{\theta}_t/n$. La Fig. 6-9a describe esta situación. El objetivo consiste en determinar el valor de n para el que mejor concuerde la curva de respuesta del modelo con la curva de respuesta de la unidad real. Para lograr esto se debe desarrollar la relación entre $(C/C_0)_{\text{exp}}$ y n .

En la **Sec. 6-4**, **Ec. (6-13)**, se encuentra el resultado deseado para $n = 1$. Se puede emplear el mismo método basado en un balance diferencial de masa para determinar $(WC_n)_{\text{exp}}$ para cualquier valor de n . El resultado (véase el Ej. 6-3) es la serie

$$(C_n/C_0)_{\text{exp}} = J_n(\theta) = 1 - e^{-n\theta/\bar{\theta}_t} \left[1 + \frac{n\theta}{\bar{\theta}_t} + \frac{1}{2!} \left(\frac{n\theta}{\bar{\theta}_t} \right)^2 + \cdots + \frac{1}{(n-1)!} \left(\frac{n\theta}{\bar{\theta}_t} \right)^{n-1} \right] \quad (6-35)$$

El número de términos en el paréntesis rectangular depende de n , siendo el último término el que corresponde a la potencia de $n\theta/\bar{\theta}_t$ igual a $n - 1$. Por ejemplo, si $n = 1$, el último término sería 1, esto es, el mismo primer término del paréntesis rectangular. Este resultado sería igual a la **Ec. (6-13)**.

La Fig. 6-9b es una gráfica de la **Ec. (6-35)** para diversos valores de n . La similitud entre las Figs. 6-7 y 6-9b indica que los modelos de dispersión axial y de tanques con agitación en serie dan la misma forma general para la curva de respuesta. La analogía es idéntica para $n = 1$, pues esta curva de la Fig. 6-9b concuerda exactamente con la de la Fig. 6-7 para una dispersión infinita, $D_t/uL = \infty$; ambas representan el comportamiento de un reactor ideal de tanque con agitación. La concordancia también es exacta para el otro extremo, es decir, el reactor de flujo tapón ($n = \infty$ en la Fig. 6-9b y $D_t/uL = 0$ en la Fig. 6-7). Las formas de las curvas para los dos modelos son más parecidas mientras más alto sea el valor de n .

El modelo de tanques con agitación conectados en serie no podría representar la DTR del reactor de flujo laminar de la Fig. 6-6. Sin embargo, los datos que se dan en el Ej. 6-2 pueden simularse en forma aproximada. La curva punteada de la Fig.

es una gráfica de esta DTR. Aunque no existe un valor entero⁸ de n que coincida con

6-9b

⁸ B. A. Buffham y L. G. Gibilaro [AIChE J., 14, 805 (1968)] han mostrado la forma en que se puede usar el modelo de tanques con agitación conectados en serie con valores no enteros de n , para obtener concordancia con los datos de DTR.

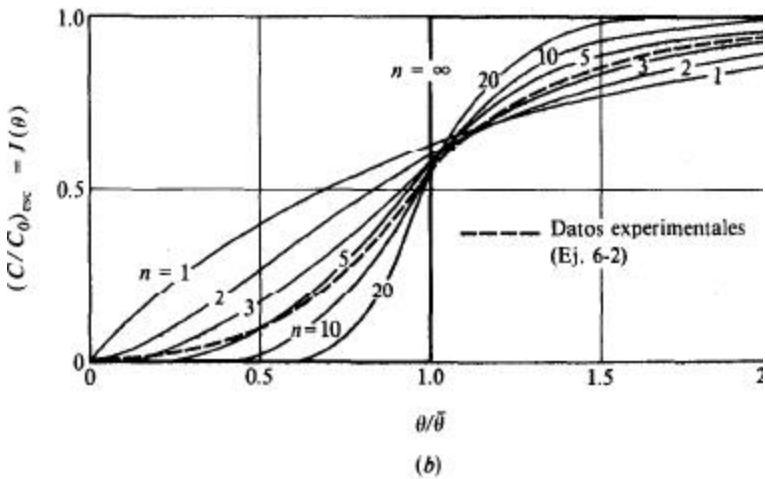
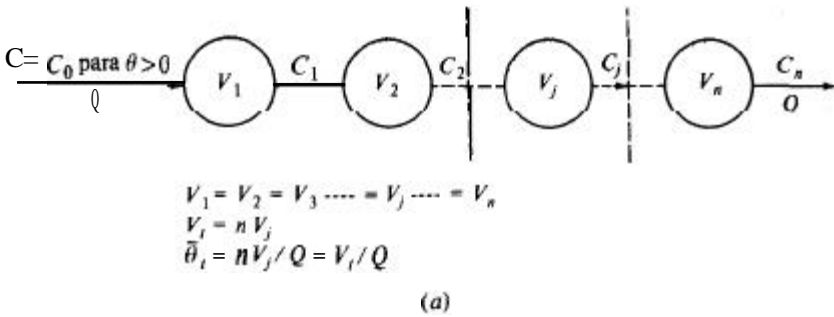


Fig. 6-9. (a) Reactores de tanque con **agitación** en serie; (b) curvas de respuesta para una serie de tanques con **agitación**

esta curva para todos los niveles de $\theta/\bar{\theta}$, la curva para $n = 5$ proporciona en forma aproximada la forma correcta. La comparacibn de las Figs. 6-8 y 6-9b indica que existe **prácticamente** la misma desviación entre la curva de DTR experimental y la calculada para cualquiera de estos modelos.

Ejemplo 6-3. Desarrolle la **Ec. (6-35)** obteniendo $(C_n/C_0)_{esc}$ para $n = 2$ y 3 y generalizando los resultados.

SOLUCIÓN: La Fig. 6-9a describe una entrada de función escalonada para una concentración de trazador C_0 en una serie de reactores ideales de tanque con **agitación**. De acuerdo con la **Ec. (3-1)**, el balance de masa en el **reactor j** de una serie de n , es

$$C_{j-1}Q - C_jQ = V_j \frac{dC_j}{d\theta}$$

o

$$\frac{dC_j}{d\theta} + \frac{n}{\theta_t} C_j = \frac{n}{\theta_t} C_{j-1} \tag{A}$$

puesto que $\bar{\theta}_t = nV_j/Q$. La condición inicial es $C_j = 0$ a $\theta = 0$. Integrando formalmente la Ec. (A) con esta condición inicial, se obtiene

$$C_j = \frac{n}{\bar{\theta}_t} e^{-n\theta/\bar{\theta}_t} \int_0^\theta C_{j-1} e^{n\theta/\bar{\theta}_t} d\theta \quad (\text{B})$$

La Ec. (B) puede integrarse para etapas sucesivas en un sistema de n etapas. Para la primera, $C_{j-1} = C_0$, por lo que

$$C_1 = C_0 \frac{n}{\bar{\theta}_t} e^{-n\theta/\bar{\theta}_t} \int_0^\theta e^{n\theta/\bar{\theta}_t} d\theta$$

o

$$\frac{C_1}{C_0} = 1 - e^{-n\theta/\bar{\theta}_t} \quad (\text{C})$$

Cuando sólo hay una etapa ($n = 1$) esto se transforma en el resultado ya conocido de un solo tanque. En general, la Ec. (C) da la respuesta en el **efluente** de la primera etapa de un sistema de n etapas.

Continuando con la segunda etapa, $C_{j-1} = C_1$ y esto está dado por la Ec. (C). Por consiguiente, la Ec. (B) se transforma en

$$C_2 = \frac{n}{\bar{\theta}_t} e^{-n\theta/\bar{\theta}_t} \int_0^\theta C_0 (1 - e^{-n\theta/\bar{\theta}_t}) e^{n\theta/\bar{\theta}_t} d\theta \quad (\text{D})$$

Integrando se obtiene la respuesta en el **efluente** de la segunda etapa en una unidad de n etapas,

$$\frac{C_2}{C_0} = 1 - e^{-n\theta/\bar{\theta}_t} \left(1 + \frac{n\theta}{\bar{\theta}_t} \right) \quad (\text{E})$$

Para la tercera etapa ($j = 3$), C_{j-1} en la Ec. (B) pasa a ser C_2 , tal como está dada en la Ec. (E). Procediendo como antes, se encuentra que la respuesta en el **efluente** de la tercera etapa es

$$\frac{C_3}{C_0} = 1 - e^{-n\theta/\bar{\theta}_t} \left[1 + \frac{n\theta}{\bar{\theta}_t} + \frac{1}{2} \left(\frac{n\theta}{\bar{\theta}_t} \right)^2 \right] \quad (\text{F})$$

Por **analogía** con las Ecs. (C), (E) y (F), la respuesta en la cuarta etapa será

$$\frac{C_4}{C_0} = 1 - e^{-n\theta/\bar{\theta}_t} \left[1 + \frac{n\theta}{\bar{\theta}_t} + \frac{1}{2} \left(\frac{n\theta}{\bar{\theta}_t} \right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{n\theta}{\bar{\theta}_t} \right)^3 \right] \quad (\text{G})$$

Por consiguiente, la Ec. (6-35) describe la respuesta en la etapa n de un sistema de n etapas.

6-7 Conversiones en reactores no ideales

La comparación de los reactores de flujo tubular y de tanque con agitación pone en evidencia el máximo efecto de la DTR sobre la conversión. La Fig. 4-15 muestra esta comparación para una cinética de primer orden y es evidente que las diferencias son considerables a altos niveles de conversión. Por ejemplo, cuando $k_1 \bar{\theta} = 4.0$, la conversión en el reactor de tanque con agitación es 80%, mientras que en la unidad de flujo tubular es 98%. Las diferencias serían mayores para una cinética de segundo orden y más pequeñas para cinéticas de medio orden. Estas diferencias corresponden a los extremos de DTR descritos por los dos reactores ideales. Para un reactor que no tenga ninguno de estos comportamientos ideales, sino que muestre una DTR intermedia, la conversión quedaría situada entre los dos extremos.

El otro efecto asociado con un flujo no ideal depende del grado de micromezclado. Tal como se mencionó en la Sec. 6-1, este error no existe para cinéticas de primer orden. Esto puede demostrarse en forma simple. Considérense dos elementos del fluido, de igual volumen, que se desplazan por un incremento ΔV de volumen del reactor: Se verifica una sola reacción con una velocidad igual a $kC\alpha$. Supóngase que la concentración de reactante es C_1 en un elemento y C_2 en el otro. Es fácil imaginar los dos extremos de micromezclado. En uno, los elementos están adyacentes entre sí y se mezclan completamente a la entrada a A V , dando una concentración $(C_1 + C_2)/2$. Después, estos elementos fluyen a través del incremento ΔV del reactor en un estado de mezclado completo. En el otro caso los dos elementos no se mezclan en lo absoluto, sino que fluyen por el incremento con el mismo tiempo de residencia, reteniendo sus concentraciones individuales. La velocidad de reacción por unidad de volumen para un micromezclado completo es

$$r_m = k \left(\frac{C_1 + C_2}{2} \right)^\alpha$$

Para el caso de que no exista micromezclado (flujo segregado) es

$$r_s = \frac{1}{2}(kC_1^\alpha + kC_2^\alpha) \quad (6-36)$$

La necesidad del factor $1/2$ se origina en el hecho de que cada elemento ocupa la mitad del incremento de volumen. Para los mismos tiempos de residencia, el valor de V/Q , esto es, la relación de velocidades, basado en la Ec. (3-18), es igual a la relación de conversiones. De esta forma,

$$\frac{\Delta x_m}{\Delta x_s} = \frac{r_m}{r_s} = \frac{[(C_1 + C_2)/2]^\alpha}{(C_1^\alpha + C_2^\alpha)/2} \quad (6-37)$$

La evaluación de la Ec. (6-37) para diferentes valores de α muestra que

$$\frac{\Delta x_m}{\Delta x_s} = 1 \quad \text{para } \alpha = 1 \text{ primer orden} \quad (6-38)$$

$$\frac{\Delta x_m}{\Delta x_s} > 1 \quad \text{para } \alpha < 1 \quad (6-39)$$

$$\frac{\Delta x_m}{\Delta x_s} < 1 \quad \text{para } \alpha > 1 \quad (6-40)$$

Por consiguiente, para cinéticas de primer orden, la conversión es siempre la misma cualquiera que sea el grado de micromezclado. Si la cinética es de segundo orden o mayor, entonces $\Delta x_m < \Delta x_s$, por lo que el micromezclado reduce la conversión. Para obtener una conversión máxima para un determinado tiempo de residencia con una cinética de segundo orden, es preferible contar con un reactor de flujo segregado. En contraste, para reacciones de medio orden, un reactor con **micromezclado** daría una conversión más elevada. El efecto del micromezclado sobre la conversión, cuando se trata de una cinética que no sea de primer orden, es generalmente inferior al efecto de la DTR, aunque pueden presentarse excepciones. Además, debe recordarse que las diferencias de temperatura en los reactores pueden afectar a la conversión **isotérmica** en mayor grado que las desviaciones causadas por la DTR o el micromezclado. En ejemplos posteriores se ilustrará la magnitud de estos efectos en casos representativos.

6-8 Conversiones de acuerdo con el modelo de flujo segregado

En el flujo segregado, la conversión en cada elemento está determinada por la relación tiempo-conversión, $x(\theta)$, a medida que el elemento se desplaza en el reactor. Esta relación **está** dada por las ecuaciones para un reactor por lotes del Cap. 2 (véase por ejemplo, la Tabla 2-10) de acuerdo con la cinética apropiada. Puesto que la conversión en cada elemento depende de su tiempo de residencia, para obtener la conversión en cada uno es necesario dividir el **efluente** en elementos en base a sus tiempos de residencia, esto es, de acuerdo con la DTR. La conversión en el elemento i es $x(\theta_i)dJ(\theta_i)$ o $x(\theta_i)J'(\theta_i)d\theta$. Por tanto, la conversión promedio en el **efluente** del reactor será

$$\bar{x} = \int_0^1 x(\theta) dJ(\theta) = \int_0^{\infty} x(\theta)J'(\theta) d\theta \quad (6-41)$$

Para ilustrar el uso de la **Ec. (6-41)**, imagine que se utiliza la DTR para un reactor de tanque con agitación [**Ec. (6-13)**], pero suponiendo flujo segregado. Se desea calcular la conversión para una reacción irreversible de primer orden. La función $x(\theta)$ es, en base a la segunda línea de la Tabla 2-10,

$$x(\theta) = 1 - \frac{C}{C_0} = 1 - e^{-k_1\theta}$$

Usando esta función en la **Ec. (6-41)** y el valor de $J'(\theta)$ de la **Ec. (6-14)**, la conversión media es

$$\bar{x} = \int_0^{\infty} (1 - e^{-k_1\theta}) \frac{1}{\theta} e^{-\theta/\bar{\theta}} d\theta = \frac{k_1\bar{\theta}}{1 + k_1\bar{\theta}} \quad (6-42)$$

En contraste, imagine que se supone un micromezclado completo. Entonces, para la misma DTR, se obtiene un reactor ideal de tanque con agitación. En este caso, la conversión para una reacción de primer orden está dada por la **Ec.(4-17)**, que es idéntica a la expresión anterior para flujo segregado. Esto verifica la conclusión de la **Ec. (6-38)** de que el grado de micromezclado no afecta a la conversión para cinéticas de primer orden (siempre y cuando se use la DTR correcta). Se ha llevado a **cabo**⁹ este mismo desarrollo para cinéticas de orden medio y segundo, y los resultados corroboran las Ecs. (6-39) y (6-40). Por ejemplo, la conversión resultó 78% para una reacción de segundo orden con flujo segregado y **72%**, para un micromezclado completo, ambas en base a una DTR correspondiente a un reactor ideal de tanque con agitación. Estas cifras son para $k_2 C_0 \bar{\theta} = 10$, que es el valor que da prácticamente el efecto máximo del micromezclado. Para reacciones de orden medio, el efecto máximo es casi el mismo, pero invertido. Estos resultados proporcionan una idea de la magnitud de las desviaciones causadas por el micromezclado.

Ejemplo 6-4. Considérese el reactor de flujo laminar descrito en la **Sec. 6-4** y calcule la conversión para una reacción de primer orden para la cual $k_1 = 0.1 \text{ s}^{-1}$ y $\bar{\theta} = 10 \text{ s}$.

SOLUCIÓN: La DTR para este reactor está dada por la **Ec. (6-22)** o la **Ec. (6-24)**. El flujo es segregado, por lo que la **Ec. (6-41)** es válida para calcular la conversión. Puesto que $x(\theta)$ para una reacción de primer orden es

$$x(\theta) = 1 - e^{-k_1\theta}$$

la **Ec. (6-41)** se transforma en

$$\bar{x} = \int_{\frac{1}{2}\bar{\theta}}^{\infty} (1 - e^{-k_1\theta}) \frac{1}{\theta^3} d\theta$$

Nótese que el límite inferior para el tiempo de residencia no es cero en este caso, sino que $\frac{1}{2}\bar{\theta} = 5 \text{ s}$. Insertando los valores numéricos e integrando numéricamente se obtiene

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 50 \int_{5 \text{ s}}^{\infty} (1 - e^{-0.1\theta}) \frac{d\theta}{\theta^3} \\ &= 0.52 \end{aligned}$$

Para los mismos valores de $\bar{\theta}$ y k_1 el resultado para un flujo tapón [**Ec. (4-17)**] es

⁹ H. Kramers y K. R. Westerterp, "Elements of Chemical Reactor Design and Operation", Pág. 87, Academic Press, Inc., New York, 1963; K. G. Denbigh, *J. Appl. Chem.*, 1, 227 (1951).

$$\bar{x} = 1 - e^{-k_1 \bar{\theta}} = 0.63$$

y para el tanque con agitación, Ec. (4-17) es

$$\bar{x} = \frac{k_1 \bar{\theta}}{1 + k_1 \bar{\theta}} = 0.50$$

Para calcular la conversión en este reactor de flujo laminar, la DTR de un reactor de tanque con agitación es más apropiada que la de un reactor de flujo tapón. Esto no resulta evidente en la comparación de las tres DTR de la Fig. 6-6.

Ejemplo 6-5. Calcule la conversión para una reacción de primer orden ($k = 0.1 \text{ s}^{-1}$, $\bar{\theta} = 10 \text{ s}$) usando la DTR del Ej. 6-2 y suponiendo un flujo segregado.

SOLUCIÓN: La Ec. (6-41) para este caso es

$$\bar{x} = \int_0^1 (1 - e^{-0.1\theta}) dJ(\theta)$$

donde $J(\theta)$ está dada por los datos del Ej. 6-2. En la Fig. 6-10 se muestra una gráfica de $1 - e^{-0.1\theta}$ en función de $J(\theta)$. De acuerdo con la anterior ecuación para \bar{x} , el área bajo la curva, desde $J(\theta) = 0$ hasta $J(\theta) = 1$, es igual a la conversión. La evaluación de esta área da $\bar{x} = 0.61$. Esto es mucho más aproximado al

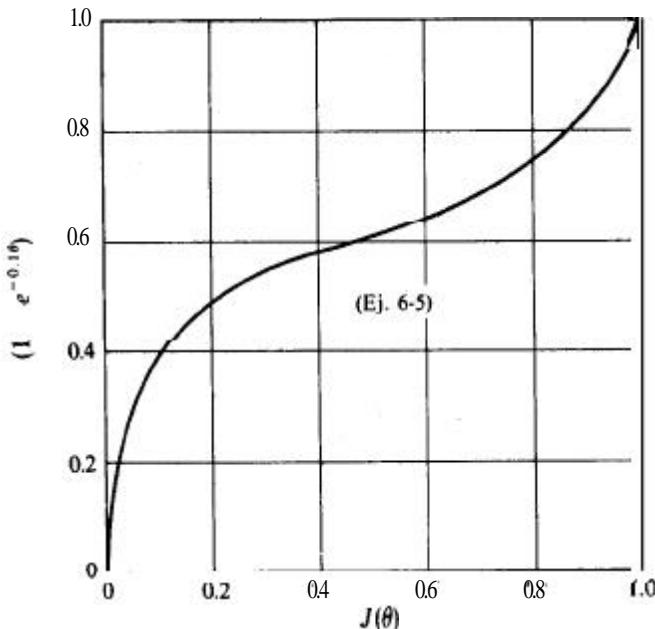


Fig. 6-10 Gráfica para el cálculo de la conversión de acuerdo con el modelo de flujo grado.

resultado de 0.63 para flujo tapón, que el valor de un solo tanque con agitación de 0.50.

En la Fig. 6-9b se muestra la DTR para este caso. Esta figura indica que, para obtener una concordancia con los datos de DTR, se tendría que contar no con uno, sino con cinco tanques con agitación. Por tanto, la comparación de DTR confirma que un solo tanque noproporcionaría una buena simulación del reactor real. A partir de esto y del ejemplo anterior, es posible tener una idea de los efectos de la DTR sobre la conversión para cinéticas de primer orden. Los resultados se resumen en la Tabla 6-1 (Sec. 6-5).

6-9 Conversiones de acuerdo con el modelo de dispersión

En la Sec. 6-5 se usó un balance de masa de estado no estable para un reactor de flujo tubular (flujo tapón excepto para dispersión axial) para evaluar una difusividad efectiva. Se considerará ahora el problema de calcular la conversión cuando se verifica una reacción en un reactor de modelo de dispersión operado en condiciones de estado estable. Se escribe nuevamente un balance de masa, esta vez para estado estable, incluyendo los términos de la reacción y la dispersión axial. Como de costumbre, en este capítulo el tratamiento es para condiciones isotérmicas. Se considera ahora que se conoce la difusividad axial.

La Fig. 6-11 muestra una sección de Δz del reactor con un flujo ascendente de velocidad uniforme u . En base a la Ec. (3-1), un balance de masa alrededor de esta sección será

$$\pi r_0^2 \left(-D_L \frac{dC}{dz} + uC \right)_z - \pi r_0^2 \left(-D_L \frac{dC}{dz} + uC \right)_{z+\Delta z} - r \pi r_0^2 \Delta z = 0$$

donde r es la velocidad de reacción. Dividiendo entre Δz y calculando el límite cuando $\Delta z \rightarrow 0$ se obtiene

$$D_L \frac{d^2 C}{dz^2} - u \frac{dC}{dz} - r = 0 \quad (6-43)$$

Nótese las similitudes y diferencias entre esta ecuación de estado estable y la del caso transitorio, Ec. (6-25). Las condiciones límite de estas expresiones son iguales, es decir, las Ecs. (6-27) y (6-28). Para una cinética de primer orden, la solución es directa. Introduciendo $r = k_1 C$ y usando una concentración adimensional $C^* = C/C_0$ y una longitud de reactor $z^* = z/L$, se obtiene lo siguiente para la ecuación diferencial y las condiciones límite:

$$\frac{D_L}{uL} \frac{d^2 C^*}{dz^{*2}} - \frac{dC^*}{dz^*} - k_1 C^* = 0 \quad (6-44)$$

$$C^* - \frac{D_L}{uL} \frac{dC^*}{dz^*} = 1 \quad \text{a } z^* = 0 \quad (6-45)$$

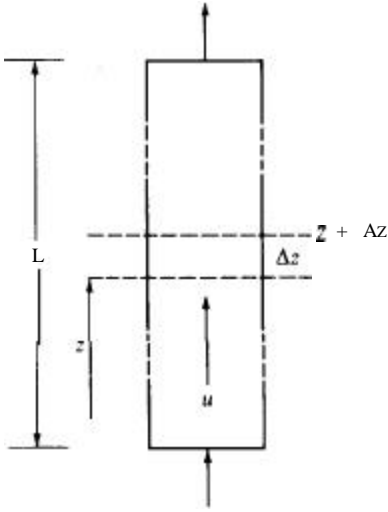


Fig. 6-11 Sección axial de un reactor de flujo tubular.

$$\frac{dC^*}{dz^*} = 0 \quad \text{a } z^* = 1 \quad (6-46)$$

donde $\bar{\theta} = L/u$. La solución de las Ecs. (6-44) a (6-46) da C en función de z . Evaluando esta función al final del reactor, $z = L$, se encuentra que

$$\frac{C}{C_0} = 1 - x = \frac{4\beta}{(1 + \beta)^2 e^{-1/2 (uL/D_L)(1 - \beta)} - (1 - \beta)^2 e^{-1/2 (uL/D_L)(1 + \beta)}} \quad (6-47)$$

donde

$$\beta = \left(1 + 4k_1 \bar{\theta} \frac{D_L}{uL} \right)^{1/2} \quad (6-48)$$

Si se conocen D_L/uL y, desde luego, $k\bar{\theta}$, la Ec. (6-47) da la conversión pronosticada por el modelo de dispersión, siempre y cuando la reacción sea de primer orden. Para la mayor parte de las demás condiciones cinéticas se requiere resolver numéricamente la ecuación diferencial.¹⁰

Como se mencionó al principio, el modelo de dispersión, como otros modelos, está sujeto a dos errores: representación inadecuada de la DTR y una tolerancia inapropiada para el grado de micromezclado. Podemos evaluar el primer error para un caso específico usando el modelo de dispersión y así obtener una solución alterada para el Ej. 6-5. El segundo error no existe para la cinética de primer orden. Sin embargo, en la Sec. 6-8 se indicó el valor máximo de este error para las cinéticas de medio y segundo órdenes.

¹⁰ A. Burghardt y T. Zalesky [Chem. Eng. Sci., 23, 575 (1968)] han estudiado las soluciones de la Ec. (6-43) para diversas formas de la ecuación de velocidad.

Ejemplo 6-6. En el Ej. 6-2 se encontró que $D_L/uL = 0.117$ proporcionaba la mejor concordancia entre el modelo de dispersión y la DTR reportada. Use este resultado para evaluar la conversión para una reacción de primer orden, con $k_1 = 0.1 \text{ s}^{-1}$ y $\theta = 10 \text{ s}$.

SOLUCIÓN: De la Ec. (6-48),

$$\beta = [1 + 4(0.1)(10)(0.117)]^{1/2} = 1.21$$

Entonces, de la Ec. (6-47),

$$1 - x = \frac{4(1.21)}{4.88e^{0.90} - 0.0445e^{-9.43}} = 0.40$$

o

$$x = 0.60$$

Este resultado difiere poco del valor de $x = 0.61$ obtenido con la DTR real (Ej. 6-5). Se puede decir que la concordancia del modelo de dispersión con la DTR real es adecuada para cálculos de conversión.

6-10 Conversiones de acuerdo con el modelo de tanques con agitación conectados en serie

El balance de masa del componente reaccionante para el primero de una serie de reactores ideales de tanque con agitación [véase la Ec. (3-5)] es

$$C_0 - k\bar{\theta}_1 C_1^\alpha = C_1 \quad (6-49)$$

donde $\bar{\theta}_1$ = tiempo medio de residencia (V/Q) para el primer reactor

C_1 = concentración del reactante en la corriente de salida del primer reactor

α = orden de la ecuación de velocidad

Si los demás reactores que están en serie con el primero tienen el mismo tiempo de residencia, el balance para el segundo reactor será

$$C_1 - k\bar{\theta}_1 C_2^\alpha = C_2 \quad (6-50)$$

y para el último

$$C_{n-1} - k\bar{\theta}_1 C_n^\alpha = C_n \quad (6-51)$$

Independientemente del valor de α , la serie de balances de masa puede resolverse numéricamente para obtener C_n y la conversión, siempre y cuando se conozca $k\bar{\theta}_1$ y n . Para usar el modelo de tanques en agitación, n se determina de los datos de respuesta, tal como se ilustra en la Sec. 6-6.

Para una cinética de primer orden, la solución analítica de las Ecs. (6-49) a (6-51) se obtiene fácilmente; de hecho, la solución está dada por la **Ec.** (4-16). Para tiempos de residencia iguales en todos los reactores, $\bar{\theta}_i = \theta_i/n$, el resultado es

$$x = 1 - \frac{C_n}{C_0} = 1 - \frac{1}{(1 + k\theta_i/n)^n} \quad (6-52)$$

Este modelo de comportamiento de un reactor se ilustra en el Ej. 6-7, al predecir la conversión a partir de la **Ec.** (6-52) para las mismas condiciones utilizadas en los Ejs. 6-5 y 6-6.

Ejemplo 6-7. Usando el modelo de tanques con agitación conectados en serie para simular la DTR del reactor descrito en el Ej. 6-2, obtenga la conversión para una reacción de primer orden en la cual $k = 0.1 \text{ s}^{-1}$ y $\bar{\theta} = 10 \text{ s}$.

SOLUCIÓN: En la **Sec.** 6-6 se vio que cinco tanques con agitación conectados en serie concuerdan con la DTR del reactor. Con $n = 5$, la conversión en base a la **Ec.** (6-52) es

$$x = 1 - \frac{1}{[1 + 0.1(10)/5]^5} = 1 - \frac{1}{(1.2)^5} = 1 - 0.40 = 0.60$$

Este resultado es el mismo que se obtuvo con el modelo de dispersión. Además, se desvía muy poco del valor de $x = 0.61$ determinado con la DTR real (Ej. 6-5). En este caso, la DTR estimada **obtenida** con el modelo de dispersión o el de tanques en serie, es una representación satisfactoria de los cálculos de conversión.

6-11 Conversión de acuerdo al modelo del reactor con recirculación

En este modelo, el grado de mezclado en el reactor real se simula con un reactor de flujo con recirculación (véase la Fig. 4-19), con una relación de recirculación $R = Q_r/Q_c$. La evaluación de R a partir de datos de respuesta para un sistema no reactivo requiere la obtención de una ecuación que relacione la concentración del **efluente** (C_e) con el tiempo, con R como parámetro. Esta deducción se basa en la resolución de una ecuación diferencial parcial, tal como se considera en el Prob. 6-18. La expresión resultante es análoga a la **Ec.** (6-34) para el modelo de dispersión y a la **Ec.** (6-35) para el modelo de tanques con agitación en serie. En la aplicación del modelo para cálculos de conversión podemos usar la **Ec.** (4-43) de la **Sec.** 4-10, que da la concentración C_e del **efluente** en términos de la relación de recirculación. Por tanto, si se sabe que un cierto valor de R representa la DTR del reactor real, resulta posible calcular la conversión. Ilustraremos la aplicación de estas ecuaciones en el Ej. 6-8.

Ejemplo 6-8. Calcule la relación de recirculación en un reactor de flujo con **re-**circulación, que se requiere para obtener una conversión del 61 % en el reactor real del Ej. 6-5.

SOLUCIÓN: Para la reacción de primer orden del Ej. 6-5, la integración de la Ec. (4-43) nos da

$$Q_f = -(R + 1) \int_{C_1}^{C_e} \frac{dC}{k_1 C} = -\frac{R + 1}{k} \ln \left(\frac{C_e}{C_1} \right) \quad (\text{A})$$

Sustituyendo C_1 por la Ec. (4-44) y observando que $V/Q_f = \bar{\theta}$, se obtiene

$$\frac{k_1 \bar{\theta}}{R + 1} = \ln \frac{1 + R(C_e/C_f)}{(C_e/C_f)(R + 1)} \quad (\text{B})$$

La relación C_e/C_f es igual a C/C_0 en la nomenclatura de este capítulo. Resolviendo la Ec. (B) en términos de C_e/C_f , el resultado es

$$\frac{C}{C_0} = \frac{C_e}{C_f} = \frac{1}{(R + 1) \exp [k_1 \bar{\theta} / (R + 1)] - R} \quad (\text{6-53})$$

La Ec. (6-53) es el resultado [análogo a las Ecs. (6-47) y (6-52)] que expresa C/C_0 en términos del parámetro R del modelo.

Puesto que $x_r = 1 - (C_e/C_f)$, la Ec. (6-53) en términos de conversión es

$$x_r = 1 - \frac{1}{(R + 1) \exp [k_1 \bar{\theta} / (R + 1)] - R} \quad (\text{C})$$

Para $x_r = 0.61$ y $k_1 \bar{\theta} = 0.1(10) = 0.1$, la Ec. (C) nos da:

$$R = 0.20$$

Podemos decir en conclusión que, un modelo de reactor con recirculación con una relación de reflujo de 0.2, corresponde a un modelo de dispersión con $D_z/uL = 0.117$ y a un modelo de tanques en serie con 5 tanques. Todos los modelos darían una conversión cercana al valor real de 61% para este caso de comportamiento muy aproximado al de flujo tapón.

Los resultados de los Ejs. 6-6 a 6-8 son para un caso específico, pero son representativos de la situación para muchos reactores. En las **Secs.** 6-7 y 6-8 se vio que los extremos de la DTR pueden tener efectos considerables sobre la conversión, especialmente a niveles de conversión altos. Sin embargo, con modelos relativamente simples para estimar la DTR, el error involucrado es pequeño. Expresado de otra forma, si un ingeniero utilizara un reactor ideal de tanque con agitación para simular una unidad casi ideal de flujo tubular, la conversión pronosticada tendría un error considerable. Sin embargo, si se empleara la DTR medida o un modelo razonable, el resultado sería aproximadamente correcto. El error residual se debería a la incertidumbre en el grado de micromezclado.

Tal como lo muestran las Figs. 3-3 y 3-4, en el **flujo tapón** o en el tanque con agitación pueden representarse distribuciones de tiempo de residencia muy diferentes a

las de la situación ideal. Por ejemplo, considérese un reactor de tanque con agitación para polimerizar un líquido viscoso, con dos serpentines concéntricos, tal como lo muestra la Fig. 6-12a. En este tipo de situación, el fluido situado **entre** los serpentines, o entre los serpentines y la pared del reactor, puede estar casi estacionario, mientras que el de la sección central estará bien agitado. En este caso, ni el modelo de tanques con agitación en serie ni el de dispersión concordará con la DTR real. Sin embargo, cuando se obtienen datos de respuesta, generalmente es posible desarrollar un modelo especial que concuerde con la DTR. De esta forma, una combinación de reactor de flujo tapón y de tanque con agitación ideal, tal como se muestra en la Fig. 6-12b, puede simular el reactor real. Las velocidades de flujo a cada reactor y sus volúmenes, proporcionan parámetros **ajustables** que pueden seleccionarse para concordar con los datos de respuesta. La conversión en la corriente de salida de una unidad de simulación puede calcularse combinando los resultados de cada reactor, ob-

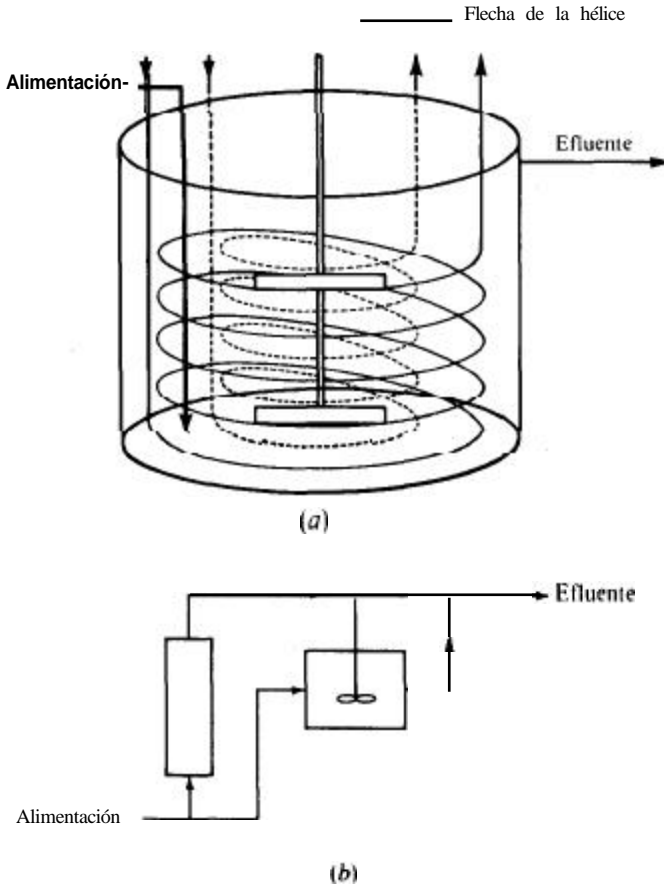


Fig. 6-12 Reactor de tanque para una polimerización y modelo de simulación: (a) reactor de polimerización, con dos serpentines concéntricos para enfriamiento, (b) modelo de reactor de unidades de flujo tapón y de tanque con agitación en paralelo.

tenidos de las Ecs. (4-17) y (4-18). Si este modelo es inadecuado, se pueden **añadir** otras unidades de flujo tapón o de tanque con agitación de volúmenes ajustables. Aunque en este capítulo sólo se han discutido reacciones homogéneas, **la** presencia de una segunda fase puede causar una DTR poco usual. Un ejemplo sorprendente es el reactor de lecho fluidificado (**Sec. 10-6**), en el que las **partículas** sólidas introducen características no ideales en el flujo de la corriente gaseosa.

Aunque la influencia del flujo no ideal sobre la conversión puede ser solamente un porcentaje pequeño, cuando el nivel de conversión es alto, el efecto sobre las subsiguientes unidades de separación puede ser considerable. Supóngase que la conversión con un modelo aproximado es **99%**, pero al tomar en cuenta el flujo no ideal se reduce a 95%. Supóngase también que el producto debe tener una pureza de 99.5%. Los sistemas de separación que se usan después del reactor, serían considerablemente diferentes en ambos casos. Un sistema estaría **diseñado** para reducir la impureza de 1.0 a 0.5%. Claro está, los errores en las estimaciones de conversión, cualquiera que fuera su origen, tal como variaciones de temperatura, tendrían el mismo efecto.

Conviene recordar que en todo el Cap. 6 se ha supuesto una operación **isotérmica**. El problema no isotérmico es de tratamiento **analítico** difícil. Se puede decir que los efectos de la operación no **isotérmica** pueden ser mucho mayores que los efectos de mezclado considerados en este capítulo.

Denbigh¹¹ y **Levenspiel¹²** han descrito criterios útiles para decidir la importancia de las desviaciones (de conversión) con respecto al comportamiento ideal de flujo tubular. En el flujo laminar, la difusión molecular en dirección axial causa poca desviación si el reactor es razonablemente largo con respecto a su diámetro. La difusión molecular en dirección radial puede ser importante, especialmente para gases, pero sirve para contrarrestar la desviación con respecto al comportamiento ideal, causada por la distribución de velocidades. Es decir, la difusión radial tiende a hacer que el reactor se comporte más como una unidad ideal de flujo tubular. Para flujo turbulento, la difusión axial (que incluye ahora difusión turbulenta) puede ser importante. Su efecto puede despreciarse **si** el número de Reynolds es superior a **10⁴** y la longitud es cuando menos 50 veces el diámetro del reactor. En el flujo turbulento, al igual que en el laminar, la difusión radial tiende a mejorar la exactitud del modelo de flujo tapón.

PROBLEMAS

6-1. Se quiere determinar la DTR de un reactor por medio de mediciones de concentración de un trazador. Con un sistema isotérmico de densidad constante, se obtienen los siguientes datos en respuesta a una pulsación de trazador adicionado a la alimentación:

datos

$t, \text{ min}$	0	5	10	15	20	25	30	35
Concentración del trazador g/cm^3	0	3.0	5.0	5.0	4.0	2.0	1.0	0

¹¹ K. G. Denbigh, "Chemical Reactor Theory", Págs. 50-51, Cambridge University Press, New York, 1965.

¹² Octave Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, 2a Ed., Cap. 9, John Wiley & Sons, New York, 1972.

(a) Grafique tanto $J(\theta)$ como $J'(\theta)$ en función del tiempo en una misma figura. (b) ¿Cuál es el tiempo medio de residencia para la velocidad de flujo usada?

62. Se llevan a cabo mediciones de respuesta a una entrada de función escalonada de un reactor tipo tanque. Se obtienen los siguientes datos para una determinada velocidad volumétrica de flujo:

t, s	0	15	25	35	45	55	65	75	95
Concentración del trazador g/cm^3	0	05	10	20	40	55	65	70	17

(a) Grafique la DTR expresada como $J(\theta)$ en función del tiempo. (b) Trace la curva de $J'(\theta)$ en función del tiempo en la misma figura. (c) ¿Cuál es el valor de θ para esta velocidad de flujo?

63. Considere la DTR del Prob. 6-1 y determine (a) el valor de D_L/uL que proporcione la concordancia más exacta del modelo de dispersión con los datos y (b) el valor entero de n que dé mayor precisión cuando se usa el modelo de tanques en serie.

64. Una reacción en fase líquida se lleva a cabo comercialmente en una serie de tres reactores de tanques con agitación de volúmenes iguales, que operan isotéricamente. Se planea reemplazar estos reactores con un solo reactor de flujo tubular. ¿Qué grado de dispersión se necesita en el reactor tubular para obtener la misma conversión que en el equipo de tanques con agitación, para un mismo valor de V/Q ? Es decir, determine el valor de D_L/uL suponiendo que el flujo del reactor tubular pueda representarse con el modelo de dispersión.

65. Repita el Prob. 6-3 para la DTR determinada en el Prob. 6-2.

66. Determine la DTR para un reactor isotérmico de flujo tubular en el cual hay un flujo laminar del líquido en un anillo de radio interno r_1 y radio externo r_2 ($r_1/r_2 = \alpha$). Desprecie la difusión molecular. La velocidad en la dirección axial para cualquier radio r (entre r_1 y r_2) está dada por

$$u(r) = A \left[1 - \left(\frac{r}{r_2} \right)^2 + \frac{1 - \alpha^2}{\ln(1/\alpha)} \ln \frac{r}{r_2} \right]$$

Expresé la DTR, como $J(\theta)$, en términos del tiempo medido de residencia $\bar{\theta}$.

67. Se propone como modelo para la DTR del sistema del Prob. 6-1 un reactor ideal de tanque con agitación, seguido de una unidad de flujo tapón. La velocidad volumétrica de flujo y el volumen combinado de los dos reactores serán iguales que en el Prob. 6-1.

¿Qué relación de volúmenes de las unidades de flujo tapón y de tanque con agitación quedará mejor representada por la DTR? Discuta lo adecuado del modelo.

68. La dispersión axial en un reactor de flujo tubular se vuelve menos importante a medida que aumenta la longitud del tubo (véase la Fig. 6-7). En un tubo empacado con partículas inertes para aumentar la turbulencia se verifica una reacción homogénea en fase gaseosa. El modelo de dispersión (Sec. 6-5) concuerda con el flujo de lechos empacados así como el de tubos vacíos, pero el parámetro adimensional del modelo es D_L/ud_p , en lugar de D_L/uL (d_p es el diámetro de las partículas). Con la velocidad de flujo que se usa, el número de Reynolds es 50. Con este valor de Re para gases, D/ud_p es aproximadamente 1.0. El diámetro de las partículas es 1.0 cm.

Suponga que queremos obtener un flujo casi tapón y que esto se logra cuando la DTR corresponde a la de 10 tanques con agitación en serie. ¿Qué longitud de tubo se requerirá?

¿Cuánto más corto podría ser el tubo si nos conformáramos con más dispersión axial, lo que corresponde a una DTR de cinco tanques en serie?

6-9. Se planea usar un sistema en serie de un reactor de tanque con agitación y un reactor de flujo tapón para una polimerización isotérmica homogénea. Los dos reactores son de igual volumen. Se requiere tomar una decisión: ¿debe ir el reactor de flujo tapón antes o después del de tanque?

(a) Trace la DTR [en forma de $(C/C)_n$ en función de θ] para ambos casos.

(b) ¿Será la conversión de monómero igual en ambos casos si las reacciones son de primer orden?

(c) ¿Serán las conversiones iguales si las reacciones son de segundo orden?

6-10. Calcule la conversión en un reactor tubular de flujo laminar para una reacción de segundo orden $A + B \rightarrow C$ para la cual $k_2 = 100 \text{ cm}^3/(\text{mol g(s)})$ y $\bar{t} = 10 \text{ s}$. La concentración de alimentación de ambos reactantes es la misma, $10^{-3} \text{ mol g/cm}^3$. Desprecie la difusión molecular al considerar que el flujo es segregado.

6-11. Calcule la conversión para el reactor de flujo laminar del Prob. 6-10, usando el modelo de dispersión para representar la DTR real y calcular la conversión. La solución que se requiere para la ecuación diferencial no lineal está dada por Burghardt y Zalesky, *Chem. Eng. Sci.*, 23, 575 (1968).

6-12. Calcule la conversión para el reactor de flujo laminar del Prob. 6-10, usando el modelo de tanque con agitación en serie para representar la DTR.

6-13. Reconsidere el sistema del Prob. 6-10 con las mismas condiciones excepto que se compararán los volúmenes de diferentes reactores para obtener las mismas conversiones (con igual velocidad de flujo). Calcule la relación de volúmenes requerida para un reactor de flujo laminar y uno de flujo tapón para diversos niveles de conversión entre 0 y 100%. resultados de las concentraciones de alimentación y de la constante de velocidad?

¿Dependen los

6-14. Repita el Prob. 6-13 para una reacción de primer orden para la cual $k_1 = 0.1 \text{ s}^{-1}$

6-15. Se estudian las características de flujo de un reactor continuo, introduciendo repentinamente una cantidad de un trazador miscible en la corriente de alimentación. Las concentraciones del trazador en el efluente a diversos intervalos de tiempo después del instante de la adición son:

t , mm	0.1	0.2	1.0	2.0	5.0	10	30
Concentración del trazador, mg/L	1.0	0.1	0.15	0.125	0.07	0.02	0.001

(a) ¿Con qué tipo de reactor ideal concuerda mejor el recipiente real? (b) Si se verifica una reacción isotérmica de primer orden ($k_1 = 0.15 \text{ min}^{-1}$) en el recipiente, ¿qué conversión puede esperarse?

6-16. Se va a estudiar otra reacción de primer orden con la misma velocidad de flujo indicada en el Prob. 6-15. Las mediciones para esta reacción en un reactor de flujo tubular operando con el mismo tiempo medio de residencia, dan una conversión de 75.2%. (a) Calcule el valor de la constante de velocidad para esta reacción. (b) Calcule la conversión esperada para esta reacción en el reactor del Prob. 6-15. (c) ¿Se hacen algunas suposiciones para obtener la respuesta en (b)? Si la reacción fuera de segundo orden, ¿se requerirían suposiciones adicionales para usar el mismo procedimiento de la parte (b)?

6-17. Una de las fuentes de etileno para productos petroquímicos es el cracking térmico de propano para obtener etileno y metano. En una planta se usa propano que se hace pasar por

secciones de tubos de 16 pies de longitud. Cada sección está conectada a la siguiente por medio de tubos en U y la totalidad del sistema se introduce en un horno.

Se desea estimar la posible influencia de flujo no ideal. Para este estudio aproximado, suponga que la temperatura en los tubos es constante y que los gases de la reacción se mezclan por completo en las U al final de cada sección.

Las reacciones de cracking son de aproximadamente primer orden y los datos cinéticos indican que se requieren tres secciones de tubo para obtener un 96% de conversión del propano para un flujo tapón en todas las secciones. La velocidad **de flujo** es tal que el número de **Rey-** D_L/ud , es aproximadamente 100 (d_i = diámetro del tubo).

Suponiendo que el modelo de dispersión toma en cuenta el efecto de flujo no ideal, calcule **(a)** la conversión final de tres secciones

(b) el número de secciones requeridas para un 96% de conversión.

6-18 A. Determine la DIR para un reactor de flujo con **recirculación** en función de la relación de recirculación R . Esto significa que es necesario obtener una ecuación de C_r/C_f en función del tiempo para un trazador de entrada escalonada que se introduce a un aparato como el de la Fig. 4-19. Suponga que $Q_r = Q_f$ y que al tiempo cero, se introduce una función escalonada de la concentración C , del trazador. Antes de $t=0$, a través del aparato pasa un fluido inerte de concentración cero.

Se sugiere que la ecuación se obtenga en la siguiente forma:

- (1) Escriba un balance de masa para el trazador en un elemento de volumen $A \cdot V$ en el reactor de flujo tapón.
 - (2) Escriba la condición límite a la entrada del reactor para $t \geq 0$. Para encontrar la concentración de entrada al reactor, escriba un balance de masa en el punto de mezclado de la corriente de recirculación y de la alimentación nueva (punto A de la Fig. 4-19).
 - (3) Escriba una condición inicial para la concentración de trazador en cualquier punto del reactor.
 - (4) Transforme la ecuación diferencial parcial **obtenida** en el punto **al** correspondiente **laplaciano**. Después, resuelva la ecuación diferencial **común** resultante.
 - (5) Invierta la solución transformada del punto 4 para obtener $C(t, V)$, donde C es la concentración del trazador al tiempo t y V es el volumen en cualquier longitud del reactor.
 - (6) Evalúe $C(t, V)$ para aplicarla a la salida del reactor donde $V = V_r$. Esto proporciona el resultado deseado, $c_r(t)$. Expresé el resultado en términos del tiempo de residencia $= \theta = V_r/Q_r$.
- B. Trace una gráfica de C_r/C_f en función de $t/\bar{\theta}$, tal como lo **señala** la solución **obtenida** en A.
- C. Discuta **cómo** se podría obtener un valor de relación de reflujos a partir de datos de respuesta, esto es, de mediciones de C_r en función de t para una entrada de función escalonada del trazador.

PROCESOS HETEROGENEOS, CATALISIS Y ADSORCION

PROCESOS HETEROGENEOS

Las velocidades de reacción y el **diseño** de reactores que se han considerado hasta ahora corresponden a reacciones homogéneas. El resto del libro estará dedicado a sistemas heterogéneos, en especial a los de fases fluidas y sólidas. Estos sistemas heterogéneos son muy importantes pues la mayor parte de los procesos de reacciones químicas requieren un catalizador sólido. De acuerdo con esto, el principal objetivo de los tres capítulos siguientes es el estudio de la cinética de las reacciones de fluidos sobre catalizadores sólidos. En este primero de estos tres capítulos se presentan las diferencias esenciales entre las velocidades homogéneas y heterogéneas. Después se discuten los aspectos generales de la catalisis y la adsorción. El Cap. 8 está dedicado a los catalizadores sólidos, especialmente sus propiedades físicas, pues estas propiedades afectan al transporte de masa y de energía en las partículas catalíticas. Además, en el Cap. 8 se incluye una discusión de las teorías del comportamiento de los catalizadores sólidos y de aspectos prácticos **tales** como preparación, duración, etc. Después, en el Cap. 9 se estudian la cinética y las ecuaciones de velocidad para las reacciones de fase fluida que se verifican en la superficie de los catalizadores sólidos. Con estos temas estaremos ya en posición de considerar los efectos de transporte en los procesos heterogéneos (Caps. 10 y 11) y el **diseño** de reactores para los mismos (Cap. 13).

Existen otras reacciones heterogéneas además de las que se basan en catalizadores sólidos, por ejemplo, las reacciones entre gases y sólidos como la reducción de minerales metálicos. Estas reacciones gas-sólido no catalíticas se estudian en el Cap. 14. Además, existen procesos heterogéneos importantes en los que no participan fases sólidas. Algunos ejemplos son la alcoholación (sistemas líquido-líquido) y los procesos de adsorción y reacción como la separación de CO_2 y H_2S en los gases, por medio de soluciones de aminas. Aunque se tomaran en cuenta estas clases de procesos heterogéneos, centraremos nuestra atención en las reacciones catalíticas fluido-sólido.

Los límites de fases inherentes a los sistemas heterogéneos requieren que el diseño de reactores tome en cuenta los procesos de transporte (transferencia de masa y de energía) así como la velocidad intrínseca de reacción. Considérese el caso de una mezcla gaseosa reaccionante y un catalizador sólido. Resulta conveniente usar las mismas ecuaciones de conservación que se estudiaron en los Caps. 3 y 4 para el diseño de reactores. De esta **forma, podremos** aplicar una buena parte del trabajo desarrollado para los sistemas homogéneos (Caps. 3, 4 y 5). Esto puede hacerse expresando la velocidad de reacción en términos de la concentración global y de la temperatura de la fase gaseosa. Estas velocidades incluirán los efectos de los procesos de transporte. En la **Ec. (3-1)**, el término de velocidad está basado en un elemento de volumen del reactor. Si el elemento de volumen incluye una región heterogénea de fluido reaccionante y partículas catalíticas sólidas, la velocidad apropiada incorporará las transferencias de masa y de energía del fluido a la superficie sólida y en el interior de las partículas (las partículas catalíticas suelen ser porosas). A estas velocidades se les llama velocidades **globales** o **totales** y su uso permite aplicar muchas de las ecuaciones de diseño estudiadas en los Caps. 3 a 5. Para expresar la velocidad global en términos de propiedades totales o globales, es necesario formular expresiones para cada una de las etapas del proceso total. La secuencia de eventos en la conversión de reactantes a productos es como sigue:

1. Transporte de los reactantes del fluido global a la interfase fluido-sólido (superficie externa de la partícula catalizadora).
2. Transporte de los reactantes en el interior de la partícula (si ésta es porosa).
3. Adsorción de los reactantes en puntos internos de la partícula catalítica.
4. Reacción química de los reactantes adsorbidos formando productos adsorbidos (reacción superficial).
5. **Desorción** de los productos adsorbidos.
6. Transporte de los productos de los puntos internos a la **superficie** externa de la partícula de catalizador.
7. Transporte de los productos de la interfase fluido-sólido a la corriente de fluido global.

En condiciones de estado estable, las velocidades de las etapas individuales serán idénticas. Esta igualdad puede usarse para desarrollar una ecuación de velocidad global en términos de las concentraciones y las temperaturas del fluido global. La obtención de dichas ecuaciones se considerará en detalle en los Caps. 10 a 12, pero a continuación se discutirá un tratamiento sencillo para ilustrar la naturaleza del problema.

7-1 Velocidades totales de **reacción**

Considérese una reacción irreversible en fase gaseosa



que requiere de un catalizador sólido C. Supóngase que la temperatura es constante y que la reacción se lleva a cabo haciendo pasar el gas sobre un lecho de partículas no **porosas** de C. Puesto que el catalizador no es poroso, no intervienen las etapas 2 y 6.

El problema consiste en formular la velocidad de reacción por unidad de volumen¹ del lecho -esto es, la *velocidad total para una partícula de catalizador*, r_p - en términos de la temperatura y la concentración de A en la corriente del gas global. Nótese que éstas son las cantidades que pueden medirse o especificarse (como requisitos de **diseño**), en lugar de la temperatura y la concentración en la interfase **gas-partícula**. Las velocidades totales de las reacciones catalíticas generalmente se expresan por unidad de masa de catalizador, esto es, como r_p . Estas se convierten fácilmente a velocidades por unidad de volumen, al multiplicarlas por la densidad global ρ_B del *lecho* de partículas catalíticas.

La conversión total de A a B en el gas global se verifica de acuerdo con las etapas 1, 3 a 5 y 7 en serie. El problema se simplifica aún más suponiendo que las etapas 3 a 5 pueden representarse por medio de una ecuación de velocidad de primer orden. Entonces, el proceso de la reacción total puede describirse con tres etapas: el gas A es transportado del gas global a la superficie sólida, la reacción se verifica en la interfase y, finalmente, el producto B es transportado de la superficie catalítica al gas global. Puesto que la reacción es irreversible, la concentración de B en la superficie catalítica no afecta a la velocidad. Esto significa que r_p puede formularse considerando únicamente las dos primeras etapas que involucran a A . Puesto que las velocidades de estas dos etapas son iguales en condiciones estables, la desaparición de A puede expresarse en dos formas: como la velocidad de transporte de A a la superficie del catalizador,

$$r_p = k_m a_m (C_b - C_s) \tag{7-1}$$

o bien como la velocidad de reacción en la superficie catalítica,

$$r_p = k C_s \tag{7-2}$$

En la **Ec. (7-1)**, k_m es el coeficiente usual de transferencia de masa basado en una unidad de superficie de transferencia, esto es, una unidad de **área** externa de la partícula catalítica. Para poder expresar la velocidad por unidad de **masa**² de catalizador, se multiplica k_m por el **área** externa por unidad de masa, a_m . En la **Ec. (7-2)**, k es la *constante de velocidad de reacción* por unidad de superficie. Puesto que se requiere una diferencia de concentración positiva entre el fluido global y la superficie

¹ Tal como se ha definido, el elemento de volumen en el que se basa r_p debe incluir cuando menos una partícula catalítica; de lo contrario, no es posible considerar los efectos **físicos** en la interfase. No obstante, esta velocidad se usa en las Ecs (3-18) y **(3-18a)** como una **expresión** aplicable a un volumen diferencial, esto es, como velocidad de punto. Esta es una aproximación que se origina al considerar la naturaleza discreta de un lecho de partículas catalíticas como si fuera continuo. Es una **aproximación** necesaria, pues todavía no es posible tomar en cuenta las variaciones en los coeficientes de transferencia de masa y de energía con respecto a la **posición** en la superficie de una sola partícula catalítica. Debido a esto, en la formulación de velocidades totales se usan valores promedio de estos coeficientes en la superficie de la partícula. Este es el valor que se representa como k_m en la **Ec. (7-1)**.

² En lugar de una velocidad por unidad de masa de catalizador, las Ecs (7-1) y (7-2) podrían expresarse como velocidades por unidad de superficie externa, en cuyo caso no se necesitaría a_m en la **Ec. (7-1)** y k en la **Ec. (7-2)** sería por unidad de superficie catalítica. **También** podría usarse una velocidad por partícula. Por lo general, se empleará la velocidad por unidad de masa.

sólida para transportar A al catalizador, la concentración superficial C_s será inferior a la concentración en el gas global, C_b . Por tanto, la Ec. (7-2) muestra que la velocidad es menor de lo que sería para $C_s = C_b$. En este caso, el efecto de la resistencia a la transferencia de masa consiste en una reducción de la velocidad. La Fig. 7-1 muestra **esquemáticamente** la forma en que varía la concentración entre el gas global y la superficie catalítica.

La velocidad total puede expresarse en términos de C_b obteniendo primero la expresión para C_s en las Ecs. (7-1) y (7-2); de esta forma,

$$C_s = \frac{k_m a_m}{k_m a_m + k} C_b \tag{7-3}$$

Entonces el **resultado** se sustituye en la Ec. (7-1) o en la Ec. (7-2) para obtener

$$r_p = \frac{k k_m a_m}{k_m a_m + k} C_b = \frac{1}{1/k + 1/k_m a_m} C_b \tag{7-4}$$

Esta es la expresión para la velocidad total en términos de la concentración global del reactante. La segunda igualdad muestra que los efectos de la reacción y de la velocidad de transferencia de masa son aditivos. Puesto que los términos **están** en el denominador, son **resistencias** a la velocidad. De esta forma, se habla de una resistencia a la reacción (término $1/k$) y de una resistencia a la transferencia de masa (término $1/k_m a_m$). La línea continua de la Fig. 7-1 muestra el perfil de concentraciones para este caso. Se trata de una ilustración muy limitada de la velocidad total, pues no se consideraron los efectos de la transferencia de calor y sólo interviene la transferencia externa de masa (las partículas catalíticas no son porosas). Estas restricciones se eliminan en el tratamiento detallado de los Caps. 10 y 11, pero este ejemplo simple ilustra el significado de las velocidades totales de reacción para sistemas heterogéneos.

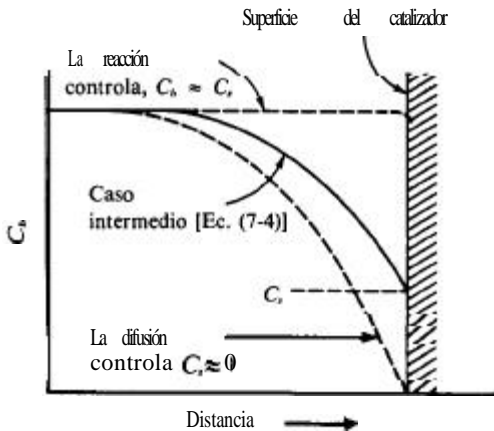


Fig. 7-1 Transferencia de masa entre el fluido y la superficie catalítica.

Para desarrollar estos resultados se ha empleado una **reacción** hipotética. Resulta interesante conocer la magnitud de la velocidad total para situaciones reales. Afortunadamente, se dispone de un número considerable de datos experimentales. Las mediciones³ par la oxidación de SO, con aire en un catalizador de platino, **depositado** en forma de gránulos cilíndricos de $1/8 \times 1/8$ pig,⁴ dieron una velocidad total de 0.0956 mol g/(h)(g de catalizador). La temperatura global del gas fue de 465 °C y la velocidad del gas en el lecho catalítico era de 350 lb/(h)(pie²). La composición global correspondería a una presión parcial de SO, de 0.06 atm. En estas condiciones, tanto la resistencia a la transferencia de masa como a la transferencia de calor entre el gas global y la superficie de las partículas catalíticas tienen importancia. Los cálculos con la **Ec.** (7-1) indicaban que la presión parcial del SO₂ se reduciría a 0.040 atm en la superficie sólida, con respecto a 0.06 atm en el gas global. Esta diferencia relativamente grande significa que la resistencia a la difusión era considerable. Si se evaluara la velocidad sin tomar en cuenta esta resistencia -esto es, si se determinara para $p_{SO_2} = 0.06$ atm a 465 °C— sería 0.333 mol g de SO, reaccionando/(h)(g de catalizador). A $p_{SO_2} = 0.04$ atm sería 0.0730. Por consiguiente, el error resultante de despreciar la resistencia a la transferencia de masa sería alto; es decir, la velocidad calculada de esta forma resultaría **(0.333/0.0730)(100)**, o 350% más alta que la **velocidad** total.

En realidad, la temperatura en la superficie del catalizador es aproximadamente 15 °C superior a la temperatura del gas global (véase el Ej. 10-2), debido a la resistencia a la transferencia de calor. Por tanto, la reacción se verificaba en la superficie del catalizador a 480 °C. De acuerdo con la energía de activación de esta reacción, una elevación de temperatura de 15 °C aumentaría la velocidad en 3 1%. Por consiguiente, al despreciar la resistencia a la transferencia de calor se obtiene un valor para la velocidad, que es 3 1% inferior al de la total. Si no se tomaran en cuenta ambas resistencias, la velocidad sería **(0.333/0.0956)(100)**, o 250% superior a la global. Para esta reacción exotérmica, las resistencias a la difusión y térmica tienen efectos opuestos sobre la velocidad. El ejemplo es un caso extremo en cuanto a que la resistencia a la transferencia de masa es relativamente alta en comparación con la resistencia a la reacción. A temperaturas inferiores y/o a velocidades del gas más bajas sobre el granulo catalítico (un valor de k_m más alto), el efecto de la transferencia de masa es menor.

Con frecuencia, las resistencias a la transferencia de calor son mucho mayores que las resistencias a la transferencia de masa, lo que contrasta con el ejemplo anterior. Como ilustración, considérense los datos de Maymo y **Smith**⁵ para la oxidación del hidrógeno con oxígeno en un catalizador de platino sobre alúmina. Se midieron las velocidades y temperaturas para un solo granulo catalítico poroso (de 1.86 cm de diámetro) suspendido en un gas bien mezclado, conteniendo primordialmente hidrógeno con un **pequeño** porcentaje de oxígeno y vapor de agua. Debido a la turbulencia en el gas, la diferencia de concentraciones entre el gas global y la superficie del

³ R. W. Olson, R. W. Schuler, y J. M. Smith. *Chem. Eng. Progr.*, 42, 614 (1950).

⁴ Las partículas eran de alúmina porosa, pero el platino estaba depositado en la superficie externa, por lo que, de hecho, se utilizó un catalizador no poroso.

⁵ J. A. Maymo y J. M. Smith, *AIChE J.*, 12, 845 (1966).

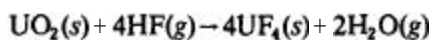
gránulo resultaba despreciable. Sin embargo, existía una resistencia térmica significativa, por lo que la temperatura de la superficie del gránulo era superior a la del gas global. El gránulo era poroso con una distribución uniforme de platino. Por tanto, existían resistencias internas tanto a la transferencia de masa como a la de calor. En una determinada corrida, la velocidad medida de producción de agua fue 49.8×10^{-6} mol/(g de catalizador)(s). Este es el valor total e incluye los efectos de las resistencias físicas internas y externas. Las temperaturas del gas global, de la superficie del gránulo y del centro del mismo, eran 89.9, 101 y 147.7 °C, respectivamente. Se midió también la velocidad de la etapa química en la superficie, por medio de experimentos con partículas catalíticas finas, con las cuales no se presentaban diferencias de temperatura o concentración entre el gas global y la superficie o el interior de la partícula. La velocidad intrínseca se **expresó** mediante la ecuación

$$r = 0.655 p_{O_2}^{0.804} e^{-5230/R_p T} \quad (7-5)$$

donde p está en atmósferas y T en grados Kelvin. Es posible evaluar el efecto de la resistencia externa en la siguiente forma: se calcula primero la velocidad a la temperatura de la superficie (101 + 273 K) y $p_{O_2} = 0.0527$ atm, que es la presión parcial del oxígeno, tanto en el gas global como en la superficie del gránulo. Sustituyendo estas cantidades en la **Ec. (7-5)**, se obtiene $r_p = 54.3 \times 10^{-6}$ mol/(g de catalizador)(s). Si se evaluara la velocidad en las condiciones del gas global (89.9 °C y $p_{O_2} = 0.0527$ atm), el resultado de la **Ec. (7-5)** sería 43.6×10^{-6} mol/(g de catalizador)(s). Por tanto, al despreciar la diferencia en las temperaturas externas se obtendría una velocidad igual a $[(54.3 - 43.6)/(54.3)](100)$, o 20% menos que el valor correcto.

Este ejemplo muestra también los efectos de las resistencias a la transferencia de masa y de energía en el interior del gránulo catalítico. La temperatura aumenta hacia el centro del gránulo y lo mismo sucede con la velocidad, pero la concentración de oxígeno disminuye, lo cual tiende a reducir la velocidad. El valor total de 49.8×10^{-6} es el resultado del balance de ambos factores. Por consiguiente, el error neto que resulta del uso de las condiciones globales para evaluar la velocidad es $[(49.8 - 43.6)/49.8](100)$ o 12.5%. En este caso, el incremento neto debido a los efectos térmicos externos e internos prácticamente contrarresta el efecto adverso de la resistencia interna a la transferencia de masa. En el Cap. II se presenta el procedimiento para calcular los efectos de los gradientes internos sobre la velocidad.

Considérese un interesante ejemplo adicional. Esta **ilustración** se refiere al tratamiento de gránulos de UO_2 con ácido fluorhídrico gaseoso de acuerdo con la reacción.



Se trata de un tipo diferente de reacción heterogénea que se puede describir como gas-sólido no catalítica. Examine el proceso en condiciones iniciales ($t \rightarrow 0$), por lo que no ha habido oportunidad de que se forme una capa de $UF_4(s)$ alrededor del gránulo de UO_2 . El proceso es muy similar al de las reacciones catalíticas gas-sólido. El fluoruro de hidrógeno gaseoso es transferido del gas global a la superficie de los

gránulos de UO_2 , reacciona en la interfase gránulo-gas y el H_2O formado se difunde en el gas global. Si el gránulo no es poroso, toda la reacción se verifica en la superficie exterior del gránulo de UO_2 y solamente es posible un proceso de transporte externo. Costa⁶ estudió este sistema suspendiendo gránulos esféricos de 2 cm de diámetro en un reactor de tanque con agitación. En una corrida, a una temperatura de gas global de 377 °C, la temperatura de la superficie era de 462 °C y la velocidad observada resultó $r = 6.9 \times 10^{-6}$ mol $\text{UO}_2/(\text{s})(\text{cm}^2)$ de superficie reaccionante). En estas condiciones, las concentraciones de HF gaseoso fueron 1.12×10^{-5} mol g/cm^3 en la superficie del gránulo, y 1.38×10^{-5} mol g/cm^3 en el gas global. Se encontró que la velocidad intrínseca de reacción estaba determinada por

$$r = 40C_{\text{HF}} e^{-6070/R_4 T} \text{ mol g}/(\text{cm}^2)(\text{s}) \quad (7-6)$$

donde T está en grados Kelvin y C_{HF} en moles gramo por centímetro cúbico. Si se evalúa la velocidad en condiciones de gas global, la Ec. (7-6) da 5.0×10^{-6} mol $\text{g}/(\text{s})(\text{cm}^2)$. Entonces, los efectos combinados de una diferencia externa de temperatura y concentración sirven para aumentar la velocidad de 5.0×10^{-6} a 6.9×10^{-6} mol $\text{g}/(\text{cm}^2)(\text{s})$, o 38%. En este caso, la temperatura en la superficie del catalizador es 95 °C más alta que la del gas global, y esto tiene un efecto dominante sobre la velocidad de reacción. El efecto de la resistencia a la transferencia externa de masa consiste en reducir la velocidad en un valor correspondiente a la relación de concentraciones de HF, 1.12: 1.38, o 19%.

7-2 Tipos de reacciones heterogéneas

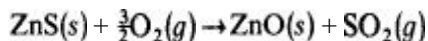
Todos los ejemplos de la Sec. 7-1 corresponden a gas-sólido. Este es quizá, el tipo de sistema heterogéneo más importante; debido a su gran utilización en la industria química. La mayor parte de los productos químicos comerciales se preparan por la conversión de materias primas mediante reacciones químicas. Dichas reacciones generalmente requieren catalizadores y éstos suelen ser sólidos. Puesto que las temperaturas deben ser altas para que las velocidades sean rápidas, el fluido reaccionante suele estar en fase gaseosa. Entre los ejemplos de reacciones catalíticas gas-sólido a gran escala están las principales transformaciones de los hidrocarburos: cracking, síntesis, deshidrogenación (por ejemplo, butadieno y butenos a partir de butano), isomerización, desulfuración, etc. La cinética y el diseño de reactores para estos sistemas han recibido mucha atención y la mayor parte de las ilustraciones de diseño estarán dedicadas a este tipo (Cap. 13).

Las reacciones heterogéneas gas-sólido pueden ser no catalíticas. Un ejemplo es el tratamiento con HF de los gránulos de dióxido de uranio que se describió en la Sec. 7-1. Puesto que uno de los reactantes está en fase sólida y se consume, la velocidad de reacción cambia con el tiempo. Por tanto, estos procesos son básicamente

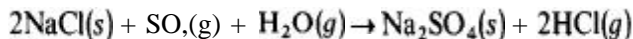
⁶ E. C. Costa y J. M. Smith, *AICHE J.*, 17, 947 (1971).

⁷ Julian Szekely, James W. Evans y Hong Yong Sohn, *Academic Press*, New York, 1976.

transitorios, en comparación con la operación de estado estable de los reactores catalíticos gas-sólido. El proceso para la fusión de minerales como el sulfuro de zinc,



es de este tipo. La conversión de CaCO_3 a CaO en los hornos de cal constituye otro ejemplo. Otro **más** es el proceso para preparar HCl en un reactor de **transporte**⁸ a partir de partículas de sal; la reacción es



En muchos tipos no catalíticos se va formando un producto sólido alrededor del núcleo reaccionante [por ejemplo, en la última ilustración, el $\text{Na}_2\text{SO}_4(s)$ se va depositando alrededor de las partículas de NaCl]. Esto introduce los procesos físicos adicionales de transferencia de calor y de masa a través de una capa de producto alrededor del reactante sólido. Difiendo de las reacciones no catalíticas gas-sólido, está la regeneración de catalizadores que han quedado desactivados por la deposición de una sustancia en la superficie interior. El tipo más común de regeneración es la combustión (con aire) del carbón que se ha depositado gradualmente en las partículas catalíticas usadas en las reacciones con hidrocarburos. Muchas de las etapas físicas y químicas involucradas en este proceso son las mismas de las reacciones catalíticas gas-sólido. La principal diferencia es la naturaleza transitoria de la reacción no catalítica. Este tipo de reacción heterogénea se considerará en el Cap. 14. Otro proceso dinámico no catalítico es la **separación** o purificación de gases o líquidos por adsorción. Generalmente, estos procesos se llevan a cabo en tubos empacados con partículas adsorbentes. Algunos ejemplos son la adsorción de los hidrocarburos de alto peso molecular de las corrientes de gas en lechos de carbón activado, y la eliminación de contaminantes orgánicos del agua con carbón activado.

Un ejemplo de estado estable de reacciones no catalíticas es la forma de **gas-líquido** en la que un reactante gaseoso se adsorbe en el líquido y subsecuentemente reacciona en la fase líquida. En estos casos, el reactor suele ser una columna de adsorción a contracorriente o **concurrente** de tipo **burbuja**⁹ (burbujeo de gas a través de una fase líquida continua, una columna de rociado o un tubo empacado con partículas inertes). Algunos ejemplos son la separación de CO , de un gas por adsorción y su reacción en una solución acuosa de una **amina**.¹⁰

Las reacciones líquido-sólido, donde la fase sólida es un catalizador, son otro tipo de sistema **heterogéneo** muy común en las industrias química y del petróleo. La alcoholilación con un catalizador de $\text{AlCl}_3(s)$ constituye un ejemplo. En estos sistemas, el catalizador suele formar complejos con los reactantes **y/o** los productos, y se transforma en una mezcla sólido-líquido muy poco definida, que se podría describir

⁸ Un reactor de transporte es similar a los de lecho fluidificado (Fig. 1-8), excepto que las partículas fluidificadas se mueven en el reactor y salen de éste con la fase gaseosa.

⁹ C. G. Hagberg y F. X. Krupa, *Proc. 4th Int. Symp. Chem. React. Eng.*, Heidelberg, DEHEMA, Frankfurt 1976.

1-8), excepto que las partículas

Sec. IX, Pág. 408, abril

¹⁰ P. V. Danckwerts, "Gas-Liquid Reactions",

como una lechada o suspensión. El tratamiento analítico de estos casos es difícil. También existen sistemas de tres fases con un gas, un sólido y un líquido. La hidrogenación de líquidos casi siempre corresponde a este tipo. Por ejemplo, se puede preparar una suspensión de partículas **catalíticas** sólidas a través de la cual se burbujea hidrógeno. Por lo general, estas reacciones se llevan a cabo en reactores de tanque con agitación, donde la alta capacidad calorífica del contenido del tanque simplifica el control de la temperatura de la reacción de hidrogenación, de características exotérmicas. Estos sistemas gas-líquido-sólido involucran varias etapas físicas y, de hecho, la resistencia a la difusión del hidrógeno disuelto hacia la partícula catalítica, suele ser importante. En los Caps. 10 y 13 se considerará el tratamiento cuantitativo de la combinación de etapas físicas y químicas en dichos reactores de suspensión. Por lo general, los sistemas de polimerización son de este tipo. Por ejemplo, el etileno se suele polimerizar disolviéndolo en un líquido que contiene partículas catalíticas en suspensión. El reactor de lecho percolador es una forma diferente de un sistema líquido-sólido. En este caso, el gas y el líquido, por lo general en flujo concurrente, pasan sobre un lecho fijo de partículas catalíticas. Esta forma se usa cuando no es práctico gasificar el líquido debido a su baja volatilidad. A los hidrocarburos líquidos pesados se les eliminan los compuestos de azufre con esta clase de reactores. La fase gaseosa es primordialmente hidrógeno. La oxidación de líquidos también se lleva a cabo en reactores de lecho percolador (véanse los Caps. 10 y 13).

También existen reacciones líquido-líquido. La alcohilación de hidrocarburos con **ácido** sulfúrico o HF como catalizador constituye un ejemplo.

Las reacciones no catalíticas sólido-sólido son importantes en la fabricación de productos **cerámicos**.¹¹ Parece ser que las resistencias a la difusión pueden ser importantes en este tipo de sistemas. Para los sistemas sólido-sólido es difícil definir el proceso de difusión, pues existen cuando menos dos posibilidades: difusión volumétrica en el sólido y difusión superficial en las interfaces y en las caras de los **cris-**
tales.¹² Se sabe muy poco sobre la cinética de las reacciones sólido-sólido en la interfase reaccionante, pues la mayor parte de las mediciones incluyen efectos de difusión.

CATALISIS

El primer paso para la determinación de velocidades totales consiste en analizar los procesos asociados con la superficie sólida (adsorción, **desorción** y etapas intrínsecas de reacción en la lista del principio del capítulo). Empezaremos con una breve descripción cualitativa de la naturaleza de los catalizadores, para después terminar con un tratamiento de la adsorción. A medida que la información cinética comenzó a acumularse durante el siglo pasado, se hizo evidente que las velocidades de un buen número de reacciones estaban influidas por la presencia de un material que en sí mismo permanecía sin cambiar durante el proceso. En 1836, J. J. **Berzelius**¹³ revi-

¹¹ W. Kingery "Kinetics of High Temperature Processes", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959; *Chem. Rev.*, 42, 527 (1948).

¹² R. J. Arrowsmith y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, 5, 327 (1966).

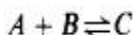
¹³ J. J. Berzelius, *Jahresber. Chem.*, 15, 237 (1836).

só cuidadosamente esas reacciones, llegando a la conclusión de que intervenía una fuerza “catalítica”. Entre los casos que él estudió, se encuentran la conversión del almidón en azúcar en presencia de ácidos, la descomposición del peróxido de hidrógeno en condiciones alcalinas y la combinación del hidrógeno y el oxígeno en la superficie del platino esponjoso. En estos tres ejemplos, los ácidos, los iones alcalinos y el platino esponjoso, son los materiales que aumentaban la velocidad pero permanecían sin modificarse en la reacción. Aunque el concepto de una fuerza catalítica propuesto por Berzelius ha sido descartado, se ha retenido el término de catálisis para describir todos los procesos en los cuales la velocidad de la reacción es influida por una sustancia que permanece sin alterarse químicamente.

7.3 Naturaleza de las reacciones catalíticas

Aunque el catalizador permanece sin cambiar al final del proceso, no es indispensable que el material no tome parte en la reacción. De hecho, las teorías actuales que tratan de explicar la actividad de los catalizadores postulan que el material toma parte activa en la reacción. A partir del concepto de la energía de activación desarrollado en el Cap. 2, el mecanismo de catálisis debería ser tal, que la energía de activación disminuya en presencia del material catalítico. En otras palabras, un catalizador es efectivo al aumentar la velocidad de la reacción, debido a que hace posible un mecanismo alterno, cada paso del cual tiene menor energía libre de activación que la del proceso no **catalizado**. Por ejemplo, en el caso de la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno en presencia de platino esponjoso este concepto sugeriría que el hidrógeno se combina con la esponja de platino para formar una sustancia intermedia, la cual reaccionaría con el oxígeno para dar el producto final, regenerándose el catalizador. También se postula que el mecanismo que involucra la superficie de platino se verifica a una velocidad mayor que la reacción homogénea entre el hidrógeno y el oxígeno.

La combinación o formación de un complejo entre el reactante y el catalizador es una de las bases más comúnmente aceptadas para explicar la catálisis. Por ejemplo, supóngase que la reacción total



esta **catalizada** por medio de dos centros activos, o puntos catalíticos, X_1 y X_2 , que forman complejos con A y B . La reacción resulta verdaderamente catalítica cuando la secuencia de etapas es tal que los centros X_1 y X_2 se regeneran después de haber causado la formación de C . En una forma general, el proceso puede escribirse como

1. $A + X_1 \rightleftharpoons AX_1$
2. $B + X_2 \rightleftharpoons BX_2$
3. $AX_1 + BX_2 \rightleftharpoons C + X_1 + X_2$

Nótese que, mientras que X_1 y X_2 se combinan y regeneran varias veces, no se puede decir por ello que su capacidad catalítica **y/o** su número permanecen siempre **cons-**

tantes. Por ejemplo, pueden intervenir venenos que eliminan lentamente del sistema a X_1 y/o X_2 , firiendo la velocidad catalítica. Lo que distingue a esta disminución de actividad catalítica de la de una reacción catalítica en la cual no se regeneran X_1 y X_2 , es que la secuencia de formación de un complejo y de regeneración ocurre muchas veces antes de que X_1 y X_2 , queden inactivos. En la secuencia no catalítica no se presenta una regeneración de X. Por tanto, aunque los catalizadores pueden deteriorarse, su vida activa es mucho mayor que el tiempo de reacción requerido.

Una cantidad de catalizador relativamente pequeña puede causar la conversión de una gran cantidad de reactante. Por ejemplo, **Glasstone¹⁴ señala** que los iones cúpricos, a una concentración de 10^{-9} mol/L, aumentan en forma apreciable la velocidad de oxidación del **sulfuro** de sodio con oxígeno. Sin embargo, la idea de que una **pequeña** cantidad de catalizador puede causar un alto grado de reacción, no significa que la concentración de catalizador no sea importante. De hecho, cuando la reacción no involucra un mecanismo de cadena, su velocidad suele ser proporcional a la concentración de catalizador. **Esto se** comprende con más facilidad considerando el caso de reacciones con catalizadores de superficie. En la reacción de hidrógeno y oxígeno con catalizador de platino, se ha encontrado que la velocidad es directamente proporcional a la superficie de platino. En este caso existe una proporcionalidad simple entre el área superficial del platino y el número de centros X que catalizan la oxidación del hidrógeno. Aunque no siempre existe una proporcionalidad simple en las reacciones con catalizadores sólidos, en las catálisis homogéneas por lo general prevalece una proporcionalidad directa entre la velocidad y la concentración del catalizador. Por ejemplo, la hidrólisis de ésteres en una solución ácida dependerá de la concentración de ion hidrógeno que actúa como catalizador.

La presencia de un catalizador no cambia la posición del equilibrio en una reacción reversible. Esta conclusión se ha comprobado en forma experimental varias veces. Por ejemplo, la oxidación del bióxido de azufre con oxígeno ha sido estudiada con tres catalizadores: platino, óxido férrico y pentóxido de vanadio. En los tres casos, las *composiciones de equilibrio* resultaron iguales.

Una de las características importantes de un catalizador es su efecto sobre la selectividad cuando pueden verificarse varias reacciones. Una buena ilustración es la descomposición del etanol. La descomposición térmica produce agua, acetaldehído, etileno e hidrógeno. Sin embargo, si el vapor de etanol se pone en contacto con partículas de alúmina, los únicos productos son etileno y agua. En contraste, cuando el etanol reacciona sobre un catalizador de cobre, el único producto que se obtiene es acetaldehído.

Las características generales de los catalizadores pueden resumirse como sigue:

1. Un catalizador acelera la reacción al proporcionar otros posibles mecanismos para la formación de **productos**, siendo la energía de activación de cada etapa catalítica, inferior a la de **la reacción homogénea (no catalítica)**.
2. En el ciclo de la reacción, los centros de **catálisis** activos se combinan con cuando menos un reactante y quedan libres al aparecer el producto. El centro liberado se puede recombinar con otro reactante para producir otro ciclo, y así sucesivamente.

¹⁴ S. Glasstone, "Textbook of Physical Chemistry", Pág. 1104. D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1940.

3. Se requieren cantidades de centros catalíticos comparativamente **pequeñas** para formar grandes cantidades del producto.
4. La conversión de equilibrio no es alterada por la catálisis. Cualquier catalizador que acelere la reacción directa en un sistema en equilibrio también **cataliza** la reacción inversa.
5. El catalizador puede afectar radicalmente a la selectividad.

Se han observado ejemplos de un tipo de catálisis llamada negativa, donde la velocidad disminuye en virtud del catalizador. Posiblemente la teoría más razonable para la catálisis negativa se ha desarrollado para las reacciones en cadena. En estos casos, se ha postulado que el catalizador rompe las cadenas de la reacción, o las etapas de secuencia en el mecanismo del proceso. Por ejemplo, el óxido nítrico reduce la velocidad de descomposición del acetaldehído y del éter etílico. Aparentemente, el óxido nítrico tiene la característica de combinarse con los radicales libres involucrados en el mecanismo de la reacción. Los halógenos, en especial el yodo, también actúan como catalizadores **negativos** en ciertas reacciones gaseosas homogéneas. En la **combinación** del hidrógeno y del oxígeno, donde se cree que se presenta un mecanismo en cadena, el yodo posiblemente actúa destruyendo los radicales necesarios para la propagación de las cadenas.

También existen reacciones en las que la velocidad aumenta con la concentración del *producto*. A estas reacciones se les llama autocatalíticas. Los ejemplos más comunes son los procesos de fermentación **“catalizados”** por microorganismos como levaduras, bacterias y algas. Los procesos son complejos, pero pueden describirse en forma aproximada como una reacción entre una alimentación orgánica y un microorganismo para obtener productos y más microorganismos. Por ejemplo, la fermentación del azúcar puede describirse como:

Alimentación orgánica + microorganismo \rightarrow productos inertes + más levadura (77)
 (p. ej. azúcares) (levadura) (alcohol)

Si un reactor por lotes contiene inicialmente una solución de azúcar y una **pequeña** cantidad de levadura, la velocidad aumentará a medida que se verifique la reacción, pues la levadura que se produce también es un reactante. En última instancia, el agotamiento del azúcar causará que la velocidad llegue a un máximo y disminuya tendiendo a cero. El microorganismo no actúa como un catalizador verdadero, pues es un reactante, pero su presencia incrementa la velocidad. La bibliografía contiene tratamientos muy detallados de estas cinéticas anormales, debido principalmente a que esta relación de velocidad en función de conversión tan poco usual conduce a problemas muy interesantes de selección y optimización de **reactores**.^{15,16} Los estudios cinéticos se ilustran en el Prob. 7-5 para la oxidación bacteriana.

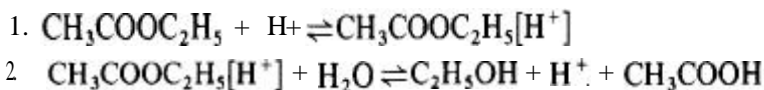
74 Mecanismo de las reacciones catalíticas

El concepto de que un catalizador provee un mecanismo alterno para efectuar la reacción y que este camino es más rápido, ha sido desarrollado en muchos casos **indi-**

¹⁵ K. B. Bischoff, Can. *J. Chem. Eng.*, 44, 281 (1966).

¹⁶ K. J. Laidler, “Chemical Kinetics”, McGraw-Hill Book Company, New York, 1965.

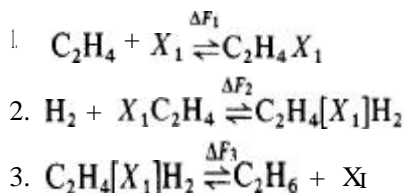
viduales. La característica **común** de esta idea consiste en que el catalizador y uno o más de los reactantes forman un complejo intermedio, un compuesto de unión débil que es inestable. Este complejo toma parte en reacciones subsecuentes, dando por resultado los productos finales y la regeneración del catalizador. La catálisis homogénea puede explicarse en muchos casos en términos de este concepto. Considérese por ejemplo la catálisis con **ácidos** y bases. En soluciones acuosas, los ácidos y las bases pueden aumentar la velocidad de la hidrólisis de azúcares, almidones y ésteres. La cinética de la hidrólisis del acetato de etilo **catalizada** por el ácido **clorhídrico**, puede explicarse por el siguiente mecanismo:



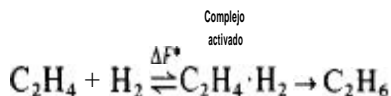
Para que esta reacción catalítica sea de mayor rapidez con respecto a la hidrólisis no catalítica, la energía libre de activación de los pasos 1 al 2 debe ser menor para cada uno que la energía libre de activación para la reacción no catalítica.



En forma similar, la hidrogenación catalítica *heterogénea* del etileno por medio de un catalizador sólido, puede representarse por los siguientes pasos:



donde X_1 es un centro activo del catalizador sólido y $\text{C}_2\text{H}_4[\text{X}_1]\text{H}_2$ representa el complejo formado entre los reactantes y el catalizador. La reacción *homogénea*, de acuerdo con la teoría de las velocidades absolutas ya discutida en el Cap. 2, podría escribirse como



en donde el cambio de energía libre para la formación del compuesto activado, ΔF^* , es la energía libre de activación de la reacción homogénea. La efectividad del catalizador se explica tomando como base que la energía libre de activación para cada uno de los pasos en el mecanismo **catalizado**, es un valor inferior a ΔF^* .

Estas ilustraciones, especialmente la hidrogenación del etileno, son simplificaciones extremas. Deben considerarse como modelos de fenómenos y no como mecanismos. El **mecanismo** real de la hidrogenación del etileno es bastante complejo. A

pesar del considerable esfuerzo que se le ha dedicado a esta reacción, todavía no se ha propuesto un mecanismo que sea plenamente satisfactorio. No obstante, el sistema proporciona una oportunidad para comparar velocidades homogéneas y heterogéneas. Usando datos publicados, **Boudart**¹⁷ encontró que las velocidades homogéneas y las catalíticas pueden expresarse como

$$r_{\text{hom}} = 10^{27} e^{-43\,000/R_g T} \quad (7-8)$$

$$r_{\text{cat}} = 2 \times 10^{27} e^{-13\,000/R_g T} \quad (\text{catalizador de CuO-MgO}) \quad (7-9)$$

A 600 K, las velocidades relativas son

$$\frac{r_{\text{cat}}}{r_{\text{hom}}} = \frac{e^{-(43\,000 - 13\,000)/600R_g}}{1} \approx 10^{11}$$

En este caso, el catalizador ha causado una notable reducción de la energía de activación total, lo que probablemente se debe a la sustitución de una etapa homogénea difícil por una reacción superficial, que se verifica con más facilidad y que involucra etileno adsorbido. Los resultados conducen a la cinética observada por Wynkoop y **Wilhelm**,¹⁸ reacción de primer orden con-respecto al H_2 y de orden cero en lo que concierne al etileno fuertemente adsorbido.

Las tres etapas postuladas para la hidrogenación catalítica del etileno indican que la velocidad puede ser afectada tanto por la adsorción y la **desorción** (etapas 1 y 3) como por la reacción superficial (etapa 2). Se pueden imaginar dos casos extremos: que la etapa 1 o la 3 es lenta con respecto a la 2, o que ésta es relativamente lenta. En la primera situación los factores importantes son las velocidades de adsorción o **desorción**, pues son los que determinan la velocidad, mientras que en la segunda, se necesita la concentración de la especie adsorbida correspondiente al equilibrio con respecto a las etapas 1 y 3. **Cualquiera** que sea el caso, interesa conocer el número de centros en la superficie catalítica, o cuando menos el **área** superficial del catalizador. Estos factores requieren un estudio **del** equilibrio de adsorción y sus velocidades. Este es el objetivo de las **Secs. 7-5 a 7-7**.

El mecanismo detallado de cómo operan los catalizadores sólidos requiere un conocimiento de la estructura del complejo entre el reactante y el centro catalítico. Los conocimientos a este respecto se han ido obteniendo muy poco a poco. En la **Sec. 8-4** se incluye un breve resumen de las teorías sugeridas y de la evidencia experimental.

ADSORCION

7-5 Química de superficies y **adsorción**¹⁹

Aun las superficies más cuidadosamente pulidas desde un punto de vista microscópico no son completamente lisas, sino que presentan irregularidades con hendiduras y

¹⁷ M. Boudart, *Ind. Chim. Belg.*, 23 383 (1958).

¹⁸ R. Wynkoop y R. H. Wilhelm, *Chem. Eng. Progr.*, 46 300 (1950).

¹⁹ Para una discusión de la **termodinámica** y la cinética de la adsorción, véase Alfred Clark, "The Theory of Adsorption and Catalysis", **Academic Press**, New York, 1970.

protuberancias alternadas. Las superficies irregulares son especialmente susceptibles a los campos de fuerza residuales. En estos puntos, los **átomos** superficiales del sólido pueden atraer a otros átomos o moléculas de la fase gaseosa o líquida circundante. **Análogamente**, las superficies de los cristales puros tienen campos de fuerzas no uniformes debido a la estructura atómica del cristal. Dichas superficies también cuentan con centros activos más susceptibles a la adsorción. Se pueden presentar dos tipos de adsorción.

Adsorción física.²⁰ El primer tipo de adsorción no es específico y es similar al proceso de condensación. Las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie sólida generalmente son débiles, y el calor desprendido durante el proceso de **adsorción** es del mismo orden de magnitud que el calor de condensación, esto es, de 0.5 a 5 **kcal/mol g**. El equilibrio entre la superficie sólida y las moléculas del gas se alcanza con rapidez, siendo fácilmente reversible, debido a que los requerimientos de energía son muy pequeños. La energía de activación de la adsorción física es por lo general inferior a 1 **kcal/mol g**. Esto es una consecuencia directa del hecho de que las fuerzas involucradas en la adsorción física son débiles. La adsorción física no puede explicar la actividad catalítica de los sólidos para reacciones entre moléculas relativamente estables, pues no hay posibilidad de grandes disminuciones de la energía de activación. Las reacciones superficiales de átomos y radicales libres algunas veces involucran **pequeños** cambios en las energías de activación, y en estos casos, la adsorción física puede constituir un factor de importancia. Además, la adsorción física sirve para concentrar las moléculas de una sustancia en una superficie. Esto puede resultar importante en los casos que implican reacciones entre un reactante **químico** adsorbido y un co-reactante que pueda ser adsorbido físicamente. En este tipo de sistema, la reacción catalítica se verificaría entre reactantes quimisorbidos y físicamente adsorbidos.

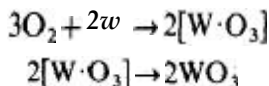
El grado de adsorción física disminuye con rapidez a medida que la temperatura aumenta, y por lo general es muy pequeña por encima de las temperaturas críticas del componente adsorbido. Esto constituye otra comprobación de que la razón de la catalisis no es la adsorción física. Por ejemplo, la velocidad de oxidación del bióxido de azufre con un catalizador de platino, no es apreciable a menos de 300 **°C**; sin embargo, esta temperatura es considerablemente superior a la temperatura crítica del bióxido de azufre, 157 **°C**, o del oxígeno, -119 **°C**. La adsorción física no depende, de una manera definitiva, de las irregularidades en la naturaleza de la superficie, sino que, por lo general, es directamente proporcional a la extensión de la superficie. La cantidad de adsorción no se limita a una capa monomolecular en la superficie del sólido, en especial cerca de la temperatura de condensación. A medida que las capas de moléculas se depositan en la superficie sólida, el proceso se va pareciendo cada vez más a una condensación.

Los estudios de adsorción física son útiles para la determinación de las propiedades de los catalizadores sólidos. De esta forma, las propiedades de área superficial y distribución de **tamaños** de poros de los catalizadores porosos, pueden **evaluar**

²⁰ Para una descripción detallada de la adsorción física, véase D. M. Young y A. D. Crowell, "Physical Adsorption of Gases." Butterworths & Co. (Editores), Londres, 1962.

luarse en base a mediciones de adsorción física, Estos aspectos de la adsorción física se considerarán en el **Cap. 8.**

Quimisorción.²¹ El segundo tipo de adsorción es específico e involucra fuerzas mucho más potentes que la adsorción **física**. De acuerdo con el trabajo de Langmuir,²² las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie por medio de fuerzas de valencia del mismo tipo que las que se presentan entre átomos en las moléculas. El observó que se formaba una **película** de óxido estable en la superficie de los alambres de tungsteno cuando se encontraban en presencia del oxígeno. Este material no era el óxido normal **WO₃**, ya que exhibía diferentes propiedades químicas. Sin embargo, el **análisis** de las paredes del recipiente que contenían el alambre, indicaron que se desprendía **WO₃** de la superficie de los alambres que se descomponían. Esto sugiere el siguiente tipo de proceso:



donde **[W • O]** corresponde al compuesto adsorbido. Los altos calores de adsorción representan una evidencia adicional en apoyo de la teoría de que dicho tipo de adsorción se basa en enlaces de valencia. Los valores experimentales son de la misma magnitud que los calores de reacciones **químicas**, esto es, de 5 a **100kcal/mol g.**

Taylor²³ sugirió el nombre de **quimisorción** para describir y distinguir este segundo tipo de **combinación** de **moléculas** gaseosas con superficies **sólidas**. Debido al alto calor de adsorción, la energía de las moléculas que se encuentran adsorbidas mediante un proceso de quimisorción, puede ser muy diferente de la correspondiente a las propias moléculas. Por consiguiente, la energía de activación para reacciones con moléculas quimisorbidas puede ser apreciablemente inferior a la de un proceso homogéneo. Bajo estas condiciones, la quimisorción explica el efecto catalítico de las superficies sólidas.

Existen dos clases de quimisorción: la de tipo activada y, menos frecuentemente, la no activada. La **quimisorción activada** significa que la velocidad varía con la temperatura, de acuerdo con una energía de activación finita en la ecuación de Arrhenius. Sin embargo, en algunos sistemas, la quimisorción se verifica con gran rapidez, lo que sugiere una energía de activación cercana a cero. A ésta se le llama **quimisorción no activada**.²⁴ Es muy frecuente que para un determinado sistema **gas-sólido** la quimisorción inicial sea no activada, mientras que las últimas etapas del proceso son lentas y dependen de la temperatura (**adsorción activada**).

En la Fig. 7-2 se muestra una relación cualitativa aproximada entre **la temperatura** y la cantidad adsorbida (tanto física como químicamente). En este caso se **supo-**

²¹ Para un tratamiento más detallado de la **quimisorción**, véase **D. O. Hayward** y **B. M. W. Trapnell**, "Chemisorption", **2a.** Ed., Butterworth & Co. (Editores), London, 1964.

²² **I. Langmuir**, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 221 (1916).

²³ **H. S. Taylor**, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 578 (1931).

²⁴ Como ilustración: la quimisorción de hidrógeno en níquel a temperaturas bajas es no activada; véase **G. Padberg** y **J. M. Smith**, *J. Catalysis*, **12**, 172 (1968).

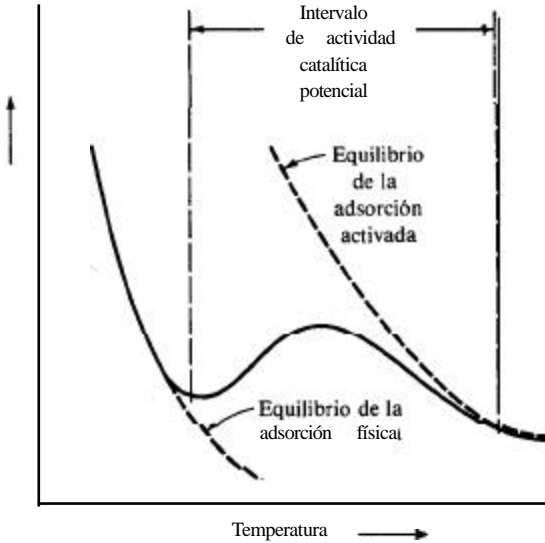


Fig. 7-2 Efecto de la temperatura sobre la adsorción física y la activada.

ne que la quimisorción es activada. Al excederse la temperatura crítica del componente, la adsorción física tiende a un valor de equilibrio muy bajo. Además, a medida que se eleva la temperatura, el grado de adsorción activada se hace importante, debido a que la velocidad es suficientemente alta para que se adsorban cantidades significativas en un tiempo razonable. En un experimento de adsorción común en el cual se usen los **periodos** usuales de tiempo, la curva de adsorción aumenta al elevar la temperatura a partir de un valor mínimo, como se muestra en la Fig. 7-2 con una línea continua. Cuando la temperatura se eleva todavía más, la disminución en el valor de equilibrio para la adsorción activada retarda el proceso y la cantidad adsorbida pasa a través de un máximo. A estas elevadas temperaturas, aun la velocidad de los procesos activados relativamente lentos puede ser suficiente para dar resultados que se aproximen bastante a las condiciones de equilibrio. Por tanto, la curva continua que representa la cantidad adsorbida se aproximará al valor de equilibrio de la adsorción activada, representado por la línea punteada.

Se ha explicado que la efectividad de un catalizador sólido para reacciones de moléculas estables dependen de la quimisorción. De acuerdo con esto, el intervalo de efectividad de un catalizador debe coincidir con el intervalo en el cual exista una quimisorción apreciable de uno o más de los reactantes. Esto se indica en la Fig. 7-2 por medio de las líneas punteadas verticales. Por tanto, hay una relación definida entre la cantidad de quimisorción de un gas en un sólido y la efectividad del sólido como catalizador para las reacciones. Por ejemplo, muchas superficies metálicas y de óxidos metálicos adsorben oxígeno fácilmente, y se ha encontrado que estos materiales son buenos catalizadores para las reacciones de oxidación. Cuando una reacción se verifica catalíticamente a temperaturas bajas, la Fig. 7-2 no es aplicable. En estos casos, la catálisis se debe a una quimisorción no activada. Así, el etileno se

hidrogena sobre níquel a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura a la cual seguramente existe una adsorción física del etileno.

Una característica importante de la quimisorción es que su magnitud no excederá de manera apreciable a la que corresponde a una capa monomolecular. Esta limitación se debe al hecho de que las fuerzas de valencia que retienen a las moléculas en la superficie, disminuyen rápidamente con la distancia. Estas fuerzas son demasiado **pequeñas** para formar un compuesto de adsorción, cuando las distancias a la superficie son mucho mayores que las distancias usuales de enlace.

En la Tabla 7-1 se resumen las diferencias entre la quimisorción y la adsorción física.

Para desarrollar ecuaciones de velocidad para reacciones catalíticas, se necesitan expresiones cuantitativas para la adsorción. **Langmuir**²⁵ propuso formulaciones simples para las velocidades de adsorción y **desorción** de gases (que también son aplicables a líquidos) sobre superficies sólidas. Aunque su estudio estaba dedicado a la quimisorción, los conceptos se han empleado exitosamente para la obtención de una **valiosa** relación entre el volumen de un gas físicamente adsorbido y el área superficial total del adsorbente (véase la **Sec. 8-1**). Además, el tratamiento de **Langmuir** puede ampliarse para desarrollar relaciones útiles entre las velocidades de quimisorción y la velocidad de las reacciones catalíticas, incluso para superficies que

Tabla 7-1 Adsorción física y química.

Parámetro	Adsorción física	Quimisorción
Adsorbente	Todos son sólidos	Algunos son sólidos
Adsorbato	Todos son gases por debajo de la temperatura crítica	Algunos son gases químicamente reactivos
Intervalo de temperatura	Temperaturas bajas	Generalmente temperaturas altas
Calor de adsorción	Bajo ($\approx \Delta H_{\text{cond}}$)	Alto, del orden de los calores de reacción
Velocidad (energía de activación)	Muy rápida , baja E	No activada, baja E ; activada, alta E
Rango de acción	Es posible con capas múltiples	Capa monomolecular
Reversibilidad	Altamente reversible	Generalmente irreversible
Importancia	Para la determinación del área superficial y el tamaño de los poros	Para la determinación del área de centros activos y la evaluación de la cinética de las reacciones superficiales

²⁵ I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).

no obedecen los postulados básicos de la teoría de Langmuir. Esta segunda aplicación se estudia en el Cap. 9. Las etapas de adsorción y **desorción** en la conversión total de reactivos a productos (véase la lista al principio del capítulo) pueden ser muy rápidas y, por tanto, verificarse en una situación prácticamente de equilibrio. Por consiguiente, también es necesario conocer la relación de equilibrio entre la concentración de adsorbente en el gas (o líquido) y la cantidad adsorbida. En la **Sec. 7-6** se consideran estas isotermas de equilibrios, las formas de Langmuir y otras, y en la **Sec. 7-7** se estudian las velocidades de adsorción.

7-6 Isotermas de adsorción

A. Tratamiento de Langmuir de la adsorción. Las derivaciones matemáticas de las relaciones pueden llevarse a cabo usando como medida de la cantidad adsorbida, ya sea la fracción de superficie que ha sido recubierta o la concentración del gas adsorbido en dicha superficie. Aunque se ilustrarán ambos procedimientos, el segundo es más útil para los desarrollos cinéticos (Cap. 9). Las suposiciones de importancia son como sigue:²⁶

1. Toda la superficie del catalizador tiene la misma actividad para la adsorción; es decir, es una superficie lisa. Sin embargo, se puede emplear el concepto de superficie irregular con centros activos, si se supone que todos los centros activos tienen la misma actividad para la adsorción y que el resto de la superficie no lo tiene, o bien se puede usar una actividad promedio.
2. No hay interacción entre las moléculas adsorbidas. Esto quiere decir que la cantidad adsorbida no tiene efecto en la velocidad de adsorción por centro.
3. Toda la adsorción tiene lugar mediante el mismo mecanismo, y toda adsorción compleja tiene la misma estructura.
4. El grado de adsorción es inferior a una capa monomolecular completa en la **superficie**.

En el sistema de una superficie sólida y un gas, las moléculas de éste chocarán continuamente con la superficie y una fracción de ellas se adherirá. Sin embargo, debido a su energía cinética rotacional y vibracional, las moléculas más energéticas se desprenderán continuamente de la superficie. De esta forma, se establecerá un equilibrio, de manera tal que la velocidad a la cual las moléculas chocan con la superficie y permanecen en ella por una cantidad apreciable de tiempo, se equilibrarán exactamente con la velocidad a la que las moléculas se desprenden de la superficie.

La velocidad de adsorción r_a será igual al número de colisiones, r_c de las moléculas de gas con la superficie por segundo, multiplicada por un factor F que representa la fracción de las moléculas que chocan y que se adhieren. A una temperatura fija, el número de colisiones será proporcional a la presión p del gas (o a su concentración), y la fracción F será constante. Por tanto, la velocidad de adsorción por unidad de superficie limpia será $r_a F$. Esto es igual a kp , donde k es una constante que involucra a la fracción F y a la proporcionalidad entre r_c y p .

²⁶ También se supone **tácitamente** que cada centro sólo puede acomodar una partícula adsorbida.

Puesto que la adsorción se limita a capas monomoleculares, la superficie puede dividirse en dos partes: la fracción θ cubierta por una capa monomolecular de moléculas adsorbidas y la fracción $1 - \theta$ que está descubierta. Ya que solamente pueden adsorberse las moléculas que golpean la superficie no cubierta del catalizador, la velocidad de adsorción por unidad de superficie total será proporcional a $1 - \theta$; esto es,

$$r_a = kp(1 - \theta) \tag{7-10}$$

La velocidad de adsorción será proporcional a la fracción θ de la superficie cubierta y está dada por la expresión

$$r_d = k'\theta \tag{7-11}$$

La cantidad adsorbida en el equilibrio se obtiene igualando r_a y r_d y calculando θ . El resultado, llamado isoterma de *Langmuir*, es

$$\theta = \frac{kp}{k' + kp} \frac{v}{v_m} \frac{Kp}{1 + Kp} = \frac{v}{v_m} \tag{7-12}$$

donde $K = k/k'$ es la constante de equilibrio de adsorción, expresada en unidades de (presión)⁻¹. La fracción θ es proporcional al volumen de gas adsorbido, v , puesto que la adsorción es inferior a una capa monomolecular. Por tanto, la **Ec. (7-12)** puede ser considerada como una relación entre la presión del gas y el volumen adsorbido. Esto se indica escribiendo $\theta = v/v_m$, donde v_m es el volumen adsorbido cuando todos los centros activos están cubiertos, esto es, cuando hay una capa **monomolecular completa**.

La concentración en base a la **Ec. (7-12)** puede obtenerse introduciendo el concepto de una concentración adsorbida \bar{C} , expresada en moles por gramo de catalizador. Si \bar{C}_m representa la concentración correspondiente a una capa monomolecular completa sobre el catalizador, entonces, la velocidad de adsorción en moles/(g de catalizador) es, por analogía con la **Ec. (7-10)**,

$$r_a = k_c C_g (\bar{C}_m - \bar{C}) \tag{7-13}$$

donde k_c es la constante de velocidad para el catalizador y C_g es la concentración del componente adsorbible en el gas. De la misma forma, **la Ec. (7-11)** se transforma en

$$r_d = k'_c \bar{C} \tag{7-14}$$

En el equilibrio, las velocidades expresadas por las Ecs. (7-13) y (7-14) son iguales, luego

$$\bar{C} = \frac{K_c \bar{C}_m C_g}{1 + K_c C_g} \tag{7-15}$$

donde la constante de equilibrio K_c es ahora igual a k_c/k'_c , y está expresada en unidades de $(\text{conc.})^{-1}$, centímetros cúbicos por mol gramo. Puesto que $\bar{C}/\bar{C}_m = 6$, la Ec. (7-15) puede describirse también como

$$\theta = \frac{K_c C_g}{1 + K_c C_g} \tag{7-16}$$

que es una forma análoga a la Ec. (7-12), pues C_g es proporcional a p .

La Ec. (7-15) predice que los datos de adsorción deben tener la forma general que muestra la Fig. 7-3. Nótese que, a valores bajos de C_g (o bajo recubrimiento de la superficie, θ) la expresión es una línea recta con una pendiente igual a $K_c \bar{C}_m$. Los puntos de datos en la Fig. 7-3 corresponden a la adsorción física de n-butano sobre gel de sílice ($S_g = 832 \text{ m}^2/\text{g}$) a 50°C .²⁷ La línea continua representa a la Ec. (7-15), donde



$$\bar{C}_m = 0.85 \times 10^{-3} \text{ mol g/g gel de sílice}$$

y la constante de equilibrio de adsorción es

$$K_c = 4.1 \times 10^5 \text{ cm}^3/\text{mol g}$$

Para este caso de adsorción física, la Ec. (7-15) concuerda bastante bien con los datos. Las mediciones se hicieron con mezclas de n-butano y helio (a atm de presión total para variar C_g). El porcentaje de n-butano en el gas, correspondiente a la concentración C_g , se muestra como una segunda abscisa en la figura. Además, θ muestra como segunda ordenada. Estos valores se calcularon a partir de $\theta \bar{C}/\bar{C}_m$. Es interesante observar que la isoterma es lineal hasta llegar a aproximadamente $\theta = 0.10$, esto es, una concentración de gas de 1% de n-butano en He. Esto significa que el denominador de la Ec. (7-15) es casi unitario a concentraciones bajas. La región de linealidad depende del sistema adsorbente-adsorbato. Por ejemplo, para el mismo gel de sílice a 50°C , la isoterma lineal resulta aplicable hasta 2% de adsorción de propano y hasta más de 4% de etano.

Los datos de quimisorción no siempre concuerdan con la Ec. (7-15). Sin embargo, los conceptos básicos en los que se basa la isoterma de Langmuir, esto es, las ideas de un equilibrio dinámico entre las velocidades de adsorción y desorción y un tiempo de adsorción finito, están bien fundamentadas y son de gran valor para el desarrollo de la cinética de las reacciones catalíticas fluido-sólido. Las Ecs. (7-13) a (7-15) forman la base de las ecuaciones de velocidad que se presentan en el Cap. 9.

B. Otras isotermas y calores de adsorción.

Los cinco tipos de isotermas de la Fig. 7-4 se han llegado a observar experimentalmente.²⁸ Nótese que la forma lineal de la Ec. (7-15),

²⁷ P. Schneider y J. M. Smith, *AICHE J.*, 14, 769 (1968).

²⁸ D. O. Hayward y B. M. W. Trapnell, "Chemisorption", 2a. Ed., Butterworth & Co. (Editores), London, 1964.

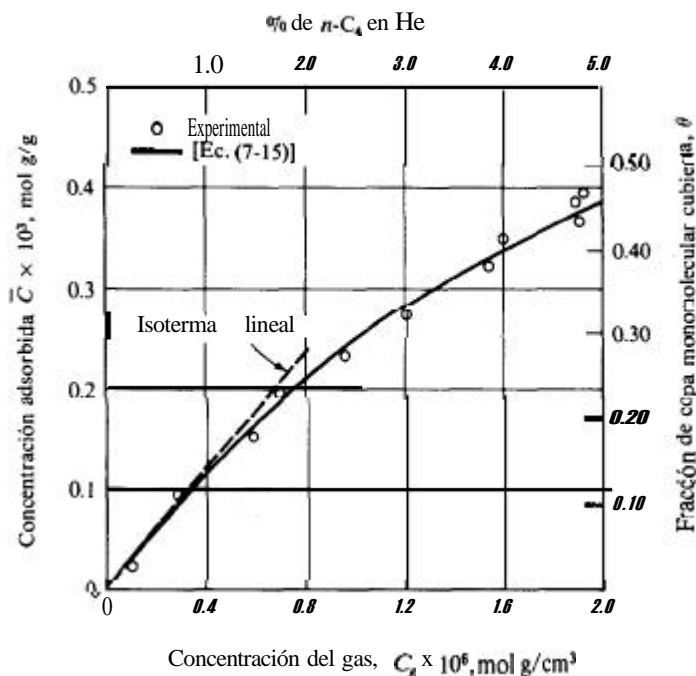


Fig. 7-3 Datos de equilibrio de **adsorción para n-butano** sobre gel de sílice (área superficial $832 \text{ m}^2/\text{g}$) a 50°C .

$$\bar{C} = (K_c \bar{C}_m) C_g \quad (7-17)$$

concuerdar con las cinco isotermas con concentraciones de fluido muy bajas. Sin embargo, sólo la curva **I** concuerda con la expresión de Langmuir en todo el intervalo de concentración. Las desviaciones con respecto a la forma de Langmuir, probablemente se deben a los postulados de centros de la misma actividad y a que no hay interacción entre centros ocupados y desocupados. Puede incluso conjeturarse que estas suposiciones corresponden a un calor de adsorción constante. De hecho, es **posible**²⁹ derivar la isoterma de Langmuir suponiendo que ΔH , es independiente de θ . El calor de adsorción se determina a partir de datos de equilibrio de adsorción. Primero se aplica la ecuación de Clausius-Clapeyron al sistema de dos fases de gas y componente adsorbido en la superficie:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_\theta = \frac{\Delta H_a}{T(V - V_a)}$$

donde V y V_a son los volúmenes por mol de componente adsorbido en el gas y en la superficie, respectivamente. Despreciando el primero y suponiendo un comportamiento de gas ideal para V se obtiene

²⁹ K. J. Laidler, *J. Phys. Chem.*, **53**, 712 (1949).

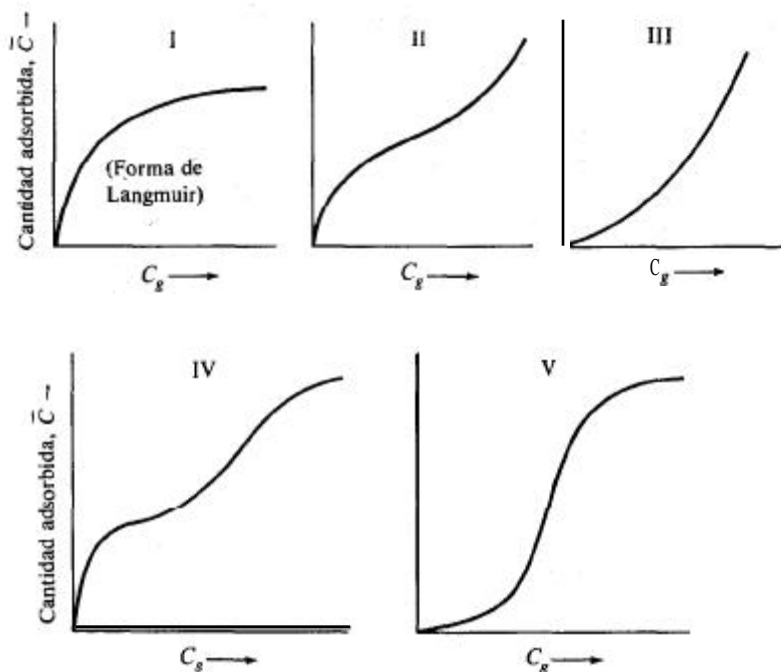


Fig. 7-4 Tipos de isotermas de adsorción,

$$\left[\frac{d(\ln p)}{dT} \right]_{\theta} = \frac{\Delta H_a}{R_g T^2} \quad (7-18)$$

Para que la ecuación de Clausius-Clapeyron sea válida, el proceso debe ser de una sola variable. Esto significa que la Ec. (7-18) sólo puede aplicarse para una concentración constante del adsorbato en la superficie, esto es, a θ constante. Si se dispone de datos de equilibrio de adsorción a diferentes temperaturas, se pueden usar las pendientes de las curvas de p en función de T a θ constante, junto con la Ec. (7-18) para calcular ΔH_a . La Fig. 7-5, tomada de **Beeck**,³⁰ muestra dichos calores de adsorción isostéricos en función de θ para el hidrógeno sobre diversas películas **metálicas**. Estos resultados son típicos de casi todos los calores de adsorción, en cuanto a que muestran una disminución de ΔH_a al aumentar la superficie cubierta. Para adsorciones **físicas**, los valores de ΔH_a son más bajos. Por ejemplo, para nitrógeno y n-butano, los calores de adsorción (con una superficie cubierta esencialmente igual a cero) sobre un catalizador de tamiz molecular (zeolita sintética tipo 5A) son 4.3 y 10.3 kcal/mol g.³¹

Otras dos isotermas muy conocidas pueden clasificarse con relación a su dependencia con respecto a $\Delta H_a = \theta$. La *isoterma de Temkin* puede obtenerse en base a la

³⁰ O. Beeck, *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 118 (1950).

³¹ N. Hashimoto y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**, 353 (1973).

isoterma de Langmuir, suponiendo que el calor de adsorción disminuye linealmente al aumentar θ .³² El resultado es

$$\theta = k_1 \ln k_2 p \tag{7-19}$$

donde k_1 y k_2 son constantes a una determinada temperatura. La Fig. 7-5 muestra que una disminución lineal de ΔH con respecto a θ concuerda con algunos datos para el H_2 sobre películas metálicas. Se ha obtenido³³ una concordancia similar para el N_2 quimisorbido en un catalizador de hierro con promotor.

La isoterma de Freundlich puede obtenerse³⁴ suponiendo una disminución logarítmica de ΔH , con respecto a θ ; esto es,

$$\Delta H_s = -\Delta H_0 \ln \theta \tag{7-20}$$

La isoterma corresponde a la forma

$$\theta = c(p)^{1/n} \tag{7-21}$$

donde n tiene un valor superior a la unidad. Debido a su flexibilidad, muchos investigadores han encontrado concordancia entre sus mediciones y la isoterma de Freundlich en un intervalo razonable de concentraciones. Por ejemplo, hidrógeno gaseoso sobre tungsteno³⁵ y bióxido de azufre (en solución acuosa) sobre carbón activado.³⁶ En este último sistema, se encontró que la forma de concentración de la (7-21) a 23 °C era

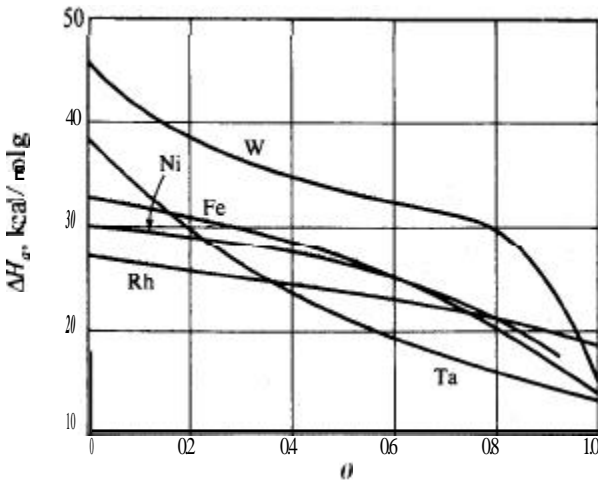


Fig. 7-5 Calores de adsorción en función de la superficie cubierta para el hidrógeno sobre películas metálicas.

³² A. Frumkin y A. Slygin, *Acta Physico Chem.*, 3, 791 (1935); S. Brunauer, K. S. Love, y R. G. Keenan, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 751 (1942).

³³ P. H. Emmett y S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 35 (1934).

³⁴ G. Halsey y H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 15, 624 (1947).

³⁵ R. M. W. Trapnell, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A206, 39 (1951).

³⁶ Hiroshi Komiyama y J. M. Smith, *AIChEJ.*, 21, 664 (1975).

$$\bar{C}_{\text{SO}_2} = 0.180[(C_L)_{\text{SO}_2}]^{1/1.88} \tag{7-22}$$

donde

C_L = concentración del SO₂, en agua, mol g/cm³
 \bar{C} = Concentración de SO₂ adsorbido, mol g/(g de carbón)

Como conclusión, conviene hacer notar dos puntos. Primero, la isoterma de Freundlich puede reducirse a la forma de Langmuir o de Temkin efectuando las simplificaciones apropiadas. Puede considerarse como una forma empírica general que incluye a otros dos tipos más específicos. Segundo, no puede esperarse que una sola isoterma del tipo de Langmuir o de Temkin concuerde con los datos en la totalidad del intervalo de valores de θ .

7-7 Velocidades de adsorción

Tal como ya se señaló, en el Cap. 9 usaremos la formulación de Langmuir [Ecs. (7-10) y (7-11)] para velocidades de adsorción con el objeto de obtener expresiones de velocidad para reacciones catalíticas. También se dijo que pocas veces se puede usar la formulación de Langmuir en un amplio intervalo de concentraciones de adsorbente. Por consiguiente, resulta útil estudiar lo que se sabe acerca de las velocidades de adsorción y comparar esta información con los postulados de Langmuir.

La velocidad a la cual las moléculas de un gas chocan contra una superficie expresada en moléculas(s) (cm² de superficie), es $p/(2\pi mk_B T)^{1/2}$. Si s es la fracción de colisiones que resultan en quimisorción, esto es, *probabilidad de adherencia*, la velocidad de adsorción es

$$r_a = \frac{sp}{(2\pi mk_B T)^{1/2}} \tag{7-23}$$

donde p es la presión del gas y m es la masa de la molécula. Tal como lo señalan Hayward y Trapnell,³⁷ por diversas razones, $s < 1$. Dos de ellas son especialmente importantes: sólo se pueden quimisorber las moléculas que poseen la energía de activación requerida, y las moléculas que poseen la energía necesaria pueden no quimisorberse debido a que la configuración de la molécula y de la superficie pueden no permitir el paso por el complejo activado. La fracción de moléculas que poseen la energía requerida será $e^{-E/R_g T}$, donde E es la energía de activación para la quimisorción. La probabilidad de configuración para que una molécula ocupe un solo lugar³⁸ será proporcional a la fracción de la superficie no ocupada, esto es, $1 - \theta$. De esta forma

$$s = \alpha(1 - \theta)e^{-E/R_g T} \tag{7-24}$$

³⁷ D. O. Hayward y B. M. W. Trapnell, "Chemisorption", 2a. Ed., Butterworth & Co. (Editores), London, 1964.

³⁸ Si una molécula (por ejemplo, O₂) se disocia al adsorberse y ocupa dos centros adyacentes, la probabilidad de configuración será $(1 - \theta)^2$, cuando menos para valores bajos de θ .

donde α es la constante de proporcionalidad, también llamada *coeficiente de condensación*. Combinando las Ecs. (7-23) y (7-24) se obtiene

$$r_a = \frac{\alpha e^{-E/R_g T}}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} p(1-\theta) \quad (7-25)$$

Esta expresión ideal para la velocidad de adsorción no siempre concuerda con los datos experimentales. Las velocidades observadas disminuyen tan rápidamente al aumentar θ , esto es, la fracción cubierta, que esto sólo puede explicarse si la energía de activación aumenta con θ . Además, el coeficiente de condensación puede variar con θ . Estas variaciones pueden deberse a una heterogeneidad de la superficie; es decir, la actividad de los centros varía, por lo que los valores de α y E son diferentes para diversos lugares de la superficie. Los centros más activos tendrían la energía de activación más baja y serían los primeros en ocuparse. Por otra parte, las fuerzas de interacción entre los centros ocupados y los no ocupados también podrían explicar las desviaciones. En cualquier caso, es necesario volver a escribir la **Ec. (7-25)** mostrando a α y E como funciones de θ :

$$r_a = \frac{\alpha(\theta)e^{-E(\theta)/R_g T}}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} p(1-\theta) \quad (7-26)$$

Resulta instructivo comparar la expresión de Langmuir, **Ec. (7-10)** con la **Ec. (7-26)**. Si esta última es correcta, entonces k de la **Ec. (7-10)** es una función de la superficie cubierta. Sin embargo, la razón de que α y E sean funciones de θ , es que los dos primeros postulados de la teoría de Langmuir (véase la **Sec. 7-6, A**) no satisfacen experimentalmente; esto es, en las superficies reales no todos los centros tienen la misma actividad y existen interacciones.

Para muchos casos de quimisorción, la variación de la velocidad con respecto a la superficie cubierta puede incluirse totalmente en el término exponencial de la **Ec. (7-26)**, pues $\alpha(\theta)$ y $1-\theta$ son funciones mucho más débiles. Esto conduce al siguiente resultado (para temperatura constante)

$$r_a = \beta p e^{-E\theta} \quad (7-27)$$

que se conoce con el nombre de *ecuación de Elovich*.³⁹ La **Ec. (7-27)** puede obtenerse⁴⁰ de la **Ec. (7-26)** suponiendo que α es constante y que E es una función lineal de θ . También puede derivarse suponiendo que E es constante, pero que el número de centros es una función de la superficie cubierta y de la **temperatura**.⁴¹

³⁹ S. Yu. Elovich y G. M. Zhabrova, *Zh. Fiz. Khim.*, 13, 1761 (1939); S. Roginsky y Ya. Zeldovich, *Acta Physicochim.*, 1, 554, 595 (1934).

⁴⁰ D. O. Hayward y B. M. W. Trapnell, "Chemisorption," 2a. Ed., Butterworth & Co. (Editores), London, 1964.

⁴¹ H. A. Taylor y N. J. Thon, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4169 (1952); M. J. D. Low, *Chem. Rev.*, 60, 267 (1960).

Los datos experimentales para velocidades de *quimisorción* son bastante **esca-**
sos.⁴² Usando mediciones de respuesta a **pulsaciones,**⁴³ se ha encontrado que las ve-
 locidades de adsorción de hidrógeno sobre catalizadores comerciales de níquel y
cobalto⁴⁴ (sobre Kieselguhr) a temperaturas de unos 297 K, son 1.0×10^{-2} y $1.6 \times$
 10^{-3} mol g/(g catalizador)(s). Con técnicas similares se han **medido**⁴⁵ velocidades de
 adsorción *física* de etano-propano y n-butano sobre gel de sílice a 50 °C. Las constan-
 tes de velocidades, $(k_c C_m)$, en el intervalo de concentraciones para el cual la velo-
 cidad es de primer orden [$\bar{C} \rightarrow 0$ en la **Ec.(7-13)**], fueron: 167 cm³/(s)(g de gel de
 sílice) para C₂H₆, 255 para C₃H₈ y aproximadamente 1500 para n-C₄H₁₀. El aumento
 de la constante de velocidad al incrementarse el peso molecular resulta lógico, pues
 los hidrocarburos más pesados se adsorben con más rapidez y facilidad. Se ha **apli-**
cado la teoría del estado de transición (explicada en la **Sec. 2-6** para las reacciones
 homogéneas en fase gaseosa) para predecir el coeficiente de condensación. La caren-
 cia de conocimientos precisos sobre la estructura del complejo activado en la super-
 ficie sólida, dificulta estos cálculos y la evaluación de los valores numéricos de las
 velocidades.

Antes de dejar el tema de las velocidades, es importante mencionar la etapa de
desorción. Puesto que la **desorción** es un proceso **endotérmico,**⁴⁶ generalmente
 tendrá una energía de **activación** significativa (véase la Fig. 2-1). Esto significa que la
desorción será un proceso activado aunque la adsorción no lo sea. Si ΔH , es el calor
 de adsorción en el centro, las energías de activación **están** correlacionadas en la si-
 guiente forma:

$$E_d = E_a - \Delta H_a \tag{7-28}$$

Se ha encontrado que las velocidades de quimisorción de hidrógeno en un deter-
 minado catalizador de níquel no eran activadas? ($E_a \sim 0$), pero la energía de activa-
 ción de **desorción** era de 13.8 kcal/mol g, esto es, del mismo orden de magnitud del
 calor de adsorción (-13.5 kcal/mol g).⁴⁷ Para adsorción de hidrógeno sobre un ca-
 talizador de cobalto/Kieselguhr, la quimisorción también resultó no activada, con
 $E_d = 5.2$ kcal/(mol g).⁴⁸

⁴² Véase, por ejemplo, los **resúmenes** de mediciones de velocidad de quimisorción de Taylor y Thon, y
 Hayward y Trippell.

⁴³ G. Padberg y J. M. Smith, *J. Catalysis*, 12, 172 (1968); J. C. Adrian y J. M. Smith, *J. Catalysis*, 18,
 57 (1970).

⁴⁴ En realidad, las velocidades de **intercambio** se midieron para deuterio en una atmósfera de hidróge-
 no, con lo cual, la superficie del catalizador estaba saturada con hidrógeno.

⁴⁵ P. Schneider y J. M. Smith, *AIChE J.*, 14, 762 (1968).

⁴⁶ Algunos procesos de quimisorción son endotérmicos, por lo que, en estos casos, la **desorción** es exo-
 térmica Véase J. M. Thomas y W. J. Thomas, **"Introduction** to the Principles of Heterogeneous **Cataly-**
sis", Pág. 30, Academic Press Inc., New York, 1967.

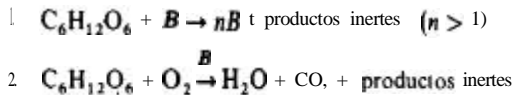
⁴⁷ G. Padberg y J. M. Smith, **loc. cit.**

⁴⁸ J. C. Adrian y J. M. Smith, **loc. cit.**

PROBLEMAS

71. En forma similar a la Fig. 7-1, muestre esquemáticamente los perfiles de concentración para una **reacción** catalítica *reversible* de primer orden. Considérense tres casos: **(a)** la reacción controla, **(b)** la difusión controla, y **(c)** un caso intermedio.
72. Explique por qué la resistencia a la transferencia de masa reduce la velocidad total en mayor grado a temperaturas altas que a bajas. Suponga que no hay resistencia a la transferencia de calor.
73. Considérense las reacciones **endotérmicas** ¿**Tienen** las resistencias a las transferencias de calor de masa efectos complementarios o contrarios sobre la velocidad total?
74. En un reactor continuo se lleva a cabo una reacción gaseosa con un catalizador sólido. El sistema es isotérmico, pero se cree que las resistencias a la transferencia de masa son importantes. **(a)** Supóngase que se aumenta la turbulencia en la región gaseosa cercana a la superficie catalítica. ¿**Aumentaría** o disminuiría la velocidad total? **(b)** Si el sistema no es isotérmico, la reacción es exotérmica y se aumentara la turbulencia, ¿**aumentaría** o disminuiría la velocidad total?
75. Existe una necesidad creciente de lograr una mejor comprensión de las reacciones a base de bacterias. Por ejemplo, la mayor parte de las **plantas** de procesamiento de desperdicios de aguas negras para la purificación de aguas municipales se basan en oxidación bacteriana (proceso de lodos activados). Una de las características especiales de la oxidación bacteriana es que las bacterias no sólo catalizan la oxidación de compuestos carbonosos, sino que además, los compuestos de carbono proporcionan el "combustible" para el desarrollo de las bacterias. Considérese como ilustración un reactor de tanque con agitación que opera con régimen continuo de *estado estable* y a temperatura constante. La alimentación consiste en una solución acuosa de glucosa (el material carbonoso) que no contiene bacterias. La concentración de glucosa en la alimentación es S_0 , y su velocidad volumétrica de flujo al reactor es Q . La mezcla en el tanque contiene bacterias a una concentración B , y la corriente de producto tiene una velocidad de flujo igual a Q . Esta corriente de producto contiene bacterias y glucosa en concentraciones B y S (ambas en mg/L).

Se pueden escribir dos reacciones principales (en una forma muy simplificada) como sigue:



Se ha determinado que las ecuaciones de velocidad de **Michaelis-Menten**⁴⁹ concuerdan con algunas oxidaciones bacterianas. Para condiciones en las que el suministro de oxígeno es adecuado, las ecuaciones para las reacciones 1 y 2 son

$$R_x = \frac{\mu_m S}{K + S} (B)$$

$$R_s = \left(\frac{1}{Y}\right) \frac{\mu_m S}{K + S} (B)$$

donde μ_m y K son constantes de velocidad.

R_x = velocidad de formación de bacterias (masa celular), mg/(L)(h)

R_s = velocidad de desaparición de glucosa (sustrato), mg/(L)(h)

⁴⁹ L. Michaelis y M. L. Menten, *Biochem. Z.*, 49, 333 (1913).

R_s representa el crecimiento de bacterias de acuerdo a la reacción 1, mientras que R_t es la desaparición total de glucosa mediante ambas reacciones.

Obsérvese que la reacción 2 es **catalizada** por las bacterias. El símbolo Y representa el rendimiento, esto es, la relación de la velocidad de producción de bacterias y la velocidad total de consumo de **glucosa**. Los demás símbolos se definen en la parte D.

- Considerando una operación de estado estable, obtenga una relación entre Q/V (llamada velocidad de dilución, D) y la concentración S de glucosa en la corriente de producto.
- Si S es muy grande con respecto a K_s , lo que corresponde a un gran exceso de glucosa en la corriente de alimentación, ¿cómo se simplifica la relación obtenida en la parte A?
- El resultado obtenido en la parte B proporciona una relación específica entre la velocidad de dilución D y la constante o constantes de velocidad. Si la velocidad real de dilución se aumenta por encima del valor correspondiente a esta relación específica, por ejemplo, aumentando la velocidad de flujo, ¿qué pasará con las bacterias en el reactor?
- Los siguientes datos son aplicables a un caso particular:

$$Q = 1.0 \text{ L/h}$$

V = volumen de un reactor de tanque con agitación = 4 L

μ_m = constante de velocidad = 0.5 (h)^{-1}

K_s = constante en la ecuación de velocidad = 15 mg/L

S_0 = 80 mg/L = concentración de glucosa en la alimentación

Y = rendimiento (constante supuesta) = 0.5

Calcule lo siguiente (para operación de estado estable):

- la concentración de glucosa en la corriente de producto que sale del reactor
- la concentración de bacterias en la corriente de producto que sale del reactor

E. Considerando las condiciones de la parte D, ¿cuál sería la velocidad volumétrica de flujo máxima que se podría usar evitando el problema mencionado en la parte C?

76. Los siguientes datos se obtuvieron a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ para la adsorción de equilibrio del n-hexano en partículas de gel de sílice

Presión parcial del C_6H_{14} en el gas, atm	C_6H_{14} adsorbido, moles g/(g gel)
0.0020	10.5×10^{-5}
0.0040	16.0×10^{-5}
0.0080	21.2×10^{-5}
0.0113	34.6×10^{-5}
0.0156	43.0×10^{-5}
0.0206	47.3×10^{-5}

(a) Determine qué tan bien concuerdan estos datos con la isoterma de Langmuir. Establezca los valores de las constantes \bar{C}_m y K_s , por medio de los cuadros medios mínimos de la forma linealizada de la Ec. (7-1.5):

$$\frac{c_g}{\bar{C}} = \frac{1}{K_s \bar{C}_m} + \frac{c_g}{\bar{C}_m}$$

Nótese que al graficar C_g/\bar{C} en función de C_g , se debe obtener una línea recta.

(b) ¿Hasta qué concentración de gas es lineal la isoterma?

77. Repita el Prob. 7-6 para los siguientes datos de adsorción de equilibrio de C_3H_6 en el mismo gel de sílice a $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Presión parcial del C_6H_6 en el gas, atm	C_6H_6 adsorbido, moles g/(g gel)
5.0×10^{-4}	2.6×10^{-5}
1.0×10^{-3}	4.5×10^{-5}
2.0×10^{-3}	7.8×10^{-5}
5.0×10^{-3}	17.0×10^{-5}
1.0×10^{-2}	27.0×10^{-5}
2.0×10^{-2}	40.0×10^{-5}

78. ¿Puede representar la isoterma de Freundlich, Ec. (7-21), los datos de adsorción física del n-hexano del Prob. 7-6? ¿Cuáles son los valores apropiados de c y n?

79. ¿Concuerta la isoterma de Temkin con los datos de n-hexano del prob. 7-6?

7-10 Ward⁵⁰ estudió la quimisorción de hidrógeno en cobre pulverizado y encontró que el calor de adsorción era independiente de la cantidad de superficie cubierta. Los datos de equilibrio de los experimentos a 25 °C son como sigue:

Presión de hidrógeno mm de Hg	105	295	540	1065	21.5	451	95.8	204.8
Volumen adsorbido, cm^3 a 0 °C y 1 atm	0.239	0.564	0.659	0.800	0.995	1.160	1.300	1.471

¿Qué clase de isoterma concuerda con estos resultados?

7-11. Brunauer y cols.⁵¹ llegaron a la conclusión de que la isoterma de Temkin, Ec. (7-19), explicaba los datos de quimisorción de equilibrio para el N_2 en un catalizador de síntesis de amoníaco (polvo de hierro con un promotor). Los datos obtenidos a 396 °C son como sigue:

Presión de nitrógeno kPa	333	7.06	20.0	529	102
Volumen adsorbido $\times 10^6, m^3$ a 273 K y 101.3 kPa	2.83	3.22	3.69	4.14	4.55

¿Se puede llegar a la conclusión de Brunauer graficando los datos de acuerdo con las formas lineales de las isotermas de Langmuir, Temkin y Freundlich? Explique la respuesta.

7-12 Grafique el calor-de adsorción isotérico en función de la cantidad adsorbida en base a los siguientes datos de Shen y Smith⁵² para benceno con gel de sílice.

⁵⁰ A. F. H. Ward, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A133, 506 (1931).

⁵¹ S. Brunauer, K. S. Love, y R. G. Keenan, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 751 (1942).

⁵² John Shen y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **7**, 100 (1968).

Presión parcial del benceno, atm	Moles adsorbidos/g gel x 10 ³			
	70°C	90°C	110°C	130°C
5.0 x 10 ⁻⁴	140	6.7	2.6	1.13
10 x 10 ⁻³	22.0	11.2	45	2.0
2.0 x 10 ⁻³	34.0	180	78	39
5.0 x 10 ⁻³	68.0	33.0	170	86
10 x 10 ⁻²	88.0	51.0	27.0	160
2.0 x 10 ⁻²		78.0	42.0	26.0

7-13. Muestre que la ecuación de Elovich para la velocidad de quimisorción puede integrarse con respecto a la superficie cubierta (a presión constante del gas adsorbente) para obtener

$$\theta = a \ln(1 + bt)$$

donde t es el tiempo desde el inicio del proceso de adsorción, y a y b son constantes. Si la energía de activación para la quimisorción es una función lineal de la superficie cubierta, derive, de acuerdo con $E = E_0 + c\theta$, la forma integrada de la ecuación de Elovich.

7-14. Ward⁵³ ha estudiado la quimisorción de hidrógeno sobre partículas pequeñas de cobre a 25 °C. Sus datos para una corrida son:

Presión de hidrógeno, cm de Hg	Volumen de hidrógeno adsorbido, a 25 °C y 1 atm
0.019	0.042
0.066	0.138
0.097	0.163
0.101	0.161
0.110	0.171
0.190	0.221
0.265	0.256
0.405	0.321
0.555	0.371
0.750	0.411
0.815	0.421
1.19	0.471
1.75	0.550

¿Concuerdan estos datos con la isoterma de Langmuir o la de Freundlich?

⁵³ A. F. H. Ward, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A133, 506 (1931).

