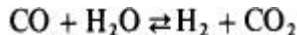
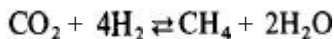


ECUACIONES DE VELOCIDAD PARA REACCIONES CATALITICAS FLUIDO-SOLIDO

En los Caps. 7 y 8 se hizo hincapié en la falta de uniformidad de las superficies catalíticas y en los pocos conocimientos que se tienen con respecto a la estructura y la concentración de las especies quimisorbidas. En vista de estas incertidumbres, surgen grandes dudas en cuanto a la conveniencia de postular con gran detalle las ecuaciones para las velocidades de reacción. El enfoque más simple, totalmente empírico, consistiría en usar la forma de ley exponencial de la ecuación de velocidad usada para las reacciones homogéneas, esto es, la **Ec. (2-9)**. Los valores de los exponentes de las concentraciones, es decir, los órdenes aparentes de la reacción, se determinan ajustando la ecuación para que concuerde con los datos. Ese método ignora todos los problemas relacionados con la adsorción y las superficies catalíticas, y no proporciona información relativa a cómo se verifica la reacción. Con frecuencia, aunque no siempre, este tipo de ecuación puede correlacionarse con las velocidades experimentales con bastante precisión, usando menos parámetros ajustables que otros métodos **más** complicados. Cuando el objetivo es el **diseño** de reactores, para el cual se van a efectuar **cálculos** con precisión de ingeniería para la ecuación de velocidad, la simplicidad de la forma de ley exponencial resulta muy conveniente. Por tanto, se usa mucho en el diseño de reactores industriales. Estas ecuaciones se han usado, entre otros casos, para representar los datos cinéticos de la reacción de desplazamiento del gas de agua usando catalizadores de hierro¹



y para la reacción de **metanización**



sobre un catalizador de **Ru/Al₂O₃**²

¹ H. Bohlr, "An Investigation on the Kinetics of the Conversion of Carbon Monoxide with Water Vapor Over Iron Oxide Catalysts", 2a. ed. Gjellerup, Copenhagen, 1969.

² P. J. Lunde y F. L. Kester, *J. Catal.*, **30**, 423 (1973).

Por otra parte, podemos separar las etapas de adsorción y reacción superficial. Después, se usan ecuaciones de velocidad como la **Ec. (7-25)** para la velocidad de adsorción y se postulan formas de la especie adsorbida y del mecanismo de **reacción** para formular la velocidad de la reacción superficial. La necesidad de postular una quimisorción como explicación de la actividad catalítica, es la mejor justificación para separar los procesos de adsorción-desorción y superficial. Sin embargo, se conoce muy poco de la función θ en la **Ec. (7-25)** y de muchos aspectos de la reacción superficial. Por consiguiente, las ecuaciones resultantes no sólo son muy complejas, sino que dependen de tantas suposiciones, que los resultados pueden ser menos significativos que los del método de la ley exponencial.

Debido a lo anterior, en este **libro**³ aplicaremos un procedimiento intermedio, la formulación de Langmuir-Hinshelwood.⁷ Los conceptos fundamentales en los que se basan la velocidad y las isothermas de Langmuir son bastante justificables, aunque, como ya hemos visto, algunas de las suposiciones son incorrectas. La relación de primer orden entre la concentración del gas, C_g , la concentración adsorbida, C , y la concentración total en la superficie, \bar{C}_m , en la **teoría** de Langmuir [Ecs. (7-13) a (7-15)], permite una gran simplificación de la formulación de las ecuaciones de velocidad. Por consiguiente, en las siguientes secciones se usarán estas ecuaciones de adsorción y **desorción**, junto con las expresiones simples de primero y segundo órdenes para la reacción superficial. Debido a estas suposiciones, la concordancia de la ecuación de velocidad resultante no significa que se haya comprobado el mecanismo de reacción que resulta de estas suposiciones. A diferencia de la postulación de una ecuación de velocidad, el establecimiento de un mecanismo requiere información acerca de la especie adsorbida y la forma en que reacciona. Por lo general, las mediciones de las velocidades de reacción no proporcionan suficiente información a este respecto. Las ventajas del método de Langmuir-Hinshelwood son: 1) la ecuación de velocidad resultante puede extrapolarse con más precisión a concentraciones superiores al intervalo de mediciones experimentales, y 2) el método no toma en cuenta las reacciones de adsorción y superficiales (que deben verificarse) en una forma consistente.

9-1 Velocidades de adsorción, desorción y reacción superficial

En esta sección se presentan las ecuaciones para las velocidades de adsorción, de reacción superficial y de **desorción**. En la **Sec. 9-2** se combinarán estas ecuaciones para

³ Para evaluaciones más críticas de los diversos métodos para formular ecuaciones de velocidad, véanse las referencias: Sol W. Weller, "Chemical Reaction Engineering Reviews", *Adv. Chem. Ser.*, 148, Pág. 26, Amer. Chem. Soc., Washington DC. (1945) y M. Boudart, *AICHE J.*, 18,465 (1972). Además, el punto de vista de ingeniería de la catálisis y las ecuaciones de velocidad está muy bien presentado por O. A. Hougen, *Ind. Eng. Chem.*, 53, (7), 509 (1961).

⁷ Este enfoque de la cinética de las reacciones catalíticas fluido-sólido fue propuesto por C. N. Hinshelwood ("Kinetics of Chemical Change", Oxford University Press, London, 1940) y desarrollada en detalle por O. A. Hougen y K. M. Watson ("Chemical Process Principles", Parte 3, "Kinetics and Catalysis", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1947).

obtener las expresiones para la velocidad, en términos de las concentraciones de los fluidos; es decir, se eliminarán las concentraciones en la superficie (representadas por \bar{C}).

Adsorción. La velocidad neta de adsorción de un componente A está dada por la diferencia entre las Ecs. (7-13) y (7-14) en la siguiente forma:⁵

$$r_a = k_a C_A (\bar{C}_m - \bar{C}) - k'_a \bar{C}_A = k_a \left[C_A (\bar{C}_m - \bar{C}) - \frac{1}{K_A} \bar{C}_A \right] \quad (1)$$

donde $\bar{C}_m - \bar{C}$ representa la concentración de centros desocupados, \bar{C}_v . Si solamente se adsorbiera A , entonces $\bar{C}_m - \bar{C}$ sería igual a $\bar{C}_m - \bar{C}_A$. Sin embargo, se pueden adsorber también otros componentes de la reacción, por lo que es necesario escribir $\bar{C}_m - \bar{C} = \bar{C}_v$, donde \bar{C}_v está expresada como la concentración de centros desocupados por unidad de masa de catalizador. Entonces, r_a está dada por

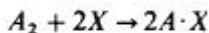
$$r_a = k_a \left(C_A \bar{C}_v - \frac{1}{K_A} \bar{C}_A \right) \quad (9-1)$$

En esta ecuación, \bar{C}_A es la concentración de A en la fase gaseosa en la superficie catalítica. Si la resistencia a la adsorción es despreciable con respecto a otras etapas del proceso total de conversión, la concentración de A en la superficie del catalizador está en equilibrio con la concentración de A en la fase gaseosa. La velocidad neta de adsorción, en base a la Ec. (9-1) tiende a cero, y la concentración de equilibrio de A está dada por la expresión

$$(\bar{C}_A)_{eq} = K_A C_A \bar{C}_v \quad (9-2)$$

donde K_A representa la constante de equilibrio de adsorción de A .

Nótese que este resultado se reduciría a la isoterma de Langmuir, Ec. (7-15), si sólo se adsorbiera A . Las Ecs. (9-1) y (9-2) son aplicables cuando A ocupa un centro. Con frecuencia, las moléculas diatómicas, tales como el oxígeno, se disocian al quimisorberse, con cada átomo ocupando un centro. Formalmente, la adsorción con disociación puede escribirse como



Para este caso, la velocidad neta de adsorción es

$$r_a = k_a \left(C_{A_2} \bar{C}_v^2 - \frac{1}{K_{A_2}} \bar{C}_A^2 \right) \quad (9-3)$$

⁵ La concentración en la fase gaseosa, C_A , se escribe ahora como C_A para denotar el componente A . Además, la constante de velocidad, k_a , se escribe como k_a para denotar adsorción.

En el equilibrio, la concentración de A adsorbida atómicamente es⁶

$$(C_A)_{eq} = K_{A_2}^{1/2} C_{A_2}^{1/2} C_v \quad (9-4)$$

Reacción superficial. El mecanismo supuesto para los procesos de superficie dependerá de la naturaleza de la reacción. Supóngase que la reacción total es del siguiente tipo:



Una de las preguntas inmediatas que se hacen con respecto a los procesos de superficie, es la de conocer si la reacción se efectúa entre una molécula adsorbida de A y una molécula gaseosa de B en la superficie, o si se efectúa en la superficie entre moléculas de A y B en centros activos adyacentes. En el primer caso, el proceso puede representarse por la **expresión**



Si la concentración del producto adsorbido C en la superficie es \bar{C}_c , en moles por unidad de masa de catalizador (análoga a \bar{C}_A), la velocidad neta de esta velocidad de superficie sería

$$r_s = k_s \bar{C}_A C_B - k'_s \bar{C}_C = k_s \left(\bar{C}_A C_B - \frac{1}{K_s} \bar{C}_C \right) \quad (9-7)$$

En esta ecuación se supone que la velocidad de la reacción directa es de primer orden con respecto a A en la superficie sólida, y de primer orden con respecto a B en la fase gaseosa. De la misma forma, la velocidad del proceso inverso es de primer orden con respecto a C en la superficie.

Si el mecanismo consiste de una reacción entre A y B adsorbidos, el proceso puede representarse con la expresión



En este caso, únicamente reaccionaran aquellas moléculas de A que estén adsorbidas en centros inmediatamente adyacentes a las moléculas adsorbidas de B . Por tanto, la

velocidad de la reacción directa deberá ser proporcional a la concentración de los pares de centros adyacentes ocupados por A y B . La concentración de estos pares será igual a \bar{C}_A , multiplicada por la fracción de centros adyacentes ocupados por las moléculas de B . Esta fracción es proporcional a la fracción de la superficie total **ocupa-**

⁶ Si A_2 es el único gas adsorbible, entonces $\bar{C}_v = \bar{C}_m - \bar{C}_A$, y la Ec. (9-4) se transforma en

$$(C_A)_{eq} = \frac{K_{A_2}^{1/2} C_{A_2}^{1/2} C_m}{1 + K_{A_2}^{1/2} C_{A_2}^{1/2}} \quad \text{o} \quad \bar{\theta}_A = \frac{K_{A_2}^{1/2} C_{A_2}^{1/2}}{1 + K_{A_2}^{1/2} C_{A_2}^{1/2}}$$

en comparación con las Ecs. (7-15) y (7-16) para el

A_2 moleculamente adsorbido.

da por las moléculas de B , es decir, a θ_B .⁷ Si \bar{C}_m se define como la concentración **mo-
lial** de centros totales, entonces $\theta_B = \bar{C}_B / \bar{C}_m$. La velocidad de la reacción directa, de
acuerdo con el mecanismo de la **Ec. (9-8)** será

$$r = k_s \bar{C}_A \frac{C'_B}{\bar{C}_m}$$

La velocidad inversa es proporcional a los pares de centros formados por las molé-
culas de C adsorbidas y los centros vacíos adyacentes,

$$r' = k'_s \bar{C}_C \frac{C_v}{\bar{C}_m}$$

Combinando estas dos expresiones, se obtiene la velocidad neta de superficie descri-
ta por el mecanismo de la **Ec. (9-8)**,

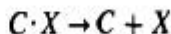
$$r_s = \frac{1}{\bar{C}_m} (k_s \bar{C}_A \bar{C}_B - k'_s \bar{C}_C C_v) = \frac{k_s}{\bar{C}_m} \left(C_A \bar{C}_B - \frac{1}{K_s} \bar{C}_C C_v \right) \quad (9-9)$$

Si la etapa superficial tiene una resistencia despreciable con respecto a las otras,
el proceso **tendrá** lugar en el equilibrio y las Ecs. (9-7) o **(9-9)**, **podrán** utilizarse para
relacionar las concentraciones de los reactantes y productos en la superficie del cata-
lizador. Por ejemplo, si el mecanismo escogido es el representado por la **Ec. (9-8)**, la
concentración del producto C está dada por la **Ec. (9-9)**, con $r_s = 0$; esto es,

$$K_s = \left(\frac{\bar{C}_v \bar{C}_C}{\bar{C}_A \bar{C}_B} \right)_{eq} \quad (9-10)$$

donde K_s es la constante de equilibrio de la reacción superficial.

Desorción. El mecanismo de **desorción** del producto C puede representarse por me-
dio de la **expresión**



La velocidad de **desorción** será **análoga** a la **Ec. (9-1)** para la **adsorción** de A ,

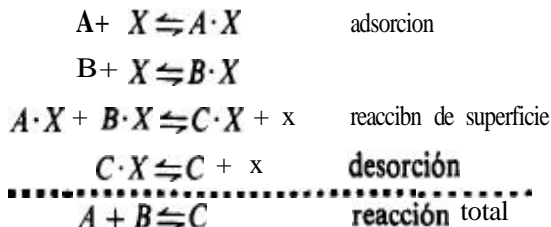
$$r_d = k'_d \bar{C}_C - k_d C_C \bar{C}_v = -k_d \left(C_C \bar{C}_v - \frac{1}{K_C} C_C \right) \quad (9-11)$$

⁷ Esto es rigurosamente cierto **sólo** cuando la fracción de superficie ocupada por
queña. Sería **más** preciso postular que la **fracción** de centros adyacentes ocupados por
(θ_A). Para valores **pequeños** de θ_A los dos resultados son casi iguales.

moléculas de A es **pe-
B** es igual a $\theta_A (1 -$

9-2 Ecuaciones de velocidad en términos de concentraciones de la fase fluida en la superficie catalítica

En estado estable, las velocidades de la **adsorción**, r_a , de la reacción superficial, r_r y de la **desorción**, r_d , son iguales. Para expresar la velocidad exclusivamente en términos de las concentraciones en el fluido, de las Ecs. (9-2) a (9-11) deben eliminarse las concentraciones adsorbidas $\bar{C}_A, \bar{C}_B, \bar{C}_C$ y \bar{C}_x . En principio, esto puede hacerse para cualquier reacción, pero la **ecuación** de velocidad resultante contiene todas las constantes de velocidad k_i y las constantes de equilibrio K_i . Por lo general, ninguna de estas dos clases de constantes puede evaluarse independientemente.* Ambas deben determinarse a partir de mediciones de la velocidad de **conversión** de los reactantes fluidos a los productos fluidos. Sin embargo, existen demasiadas constantes, aun para las reacciones simples, que impiden obtener valores útiles a partir de estos datos de velocidad generales. El problema puede simplificarse con cierta seguridad usando datos experimentales, suponiendo que una de las etapas de la reacción total controla la velocidad. Con esto, las otras dos etapas se verifican en condiciones cercanas al equilibrio. Esto simplifica notablemente la expresión de velocidad y reduce el **número** de constantes de velocidad y de equilibrio que deben determinarse en el experimento. Para ilustrar el procedimiento se desarrollarán ecuaciones para la velocidad para diversas etapas controlantes del sistema



Reacción superficial controlante. Las concentraciones \bar{C}_A, \bar{C}_B y \bar{C}_C corresponden al equilibrio para las etapas de **adsorción** y **desorción**. La Ec. (9-2) da el valor de equilibrio para \bar{C}_A . Los resultados similares para \bar{C}_B y \bar{C}_C son

$$(\bar{C}_B)_{eq} = K_B C_B \bar{C}_x \tag{9-12}$$

$$(\bar{C}_C)_{eq} = K_C C_C \bar{C}_x \tag{9-13}$$

* Se podría pensar que las constantes de equilibrio y de velocidad para la adsorción y la desorción pueden establecerse con los datos de adsorción de los componentes puros. Sin embargo, este tipo de resultados rara vez concuerda con los valores de las constantes determinados con los datos de velocidad de la reacción. Las desviaciones se explican por la **interacción** entre los componentes, otras fallas de la **teoría** de Langmuir y la **suposición** de una sola etapa controlante. Una **excepción** de esta **conclusión** se encuentra en **Kabel y Johanson** [*AICHE J.*, 8, 621 (1962)] en sus estudios de la **deshidratación** de etanol a **éter dietílico** en fase vapor sobre un catalizador **ácido** (la forma **ácida** del Dowex 50, un **copolímero** de estireno sulfonado-divinilbenzeno). Las evaluaciones de las constantes de equilibrio de **adsorción**, ajustando los datos de velocidad y con mediciones independientes de equilibrio de valores, producen casi los mismos

Sustituyendo estos resultados en la **Ec. (9-9)** para la velocidad superficial, se tiene

$$r = \frac{k_s}{\bar{C}_L} \left(K_A K_B C_A C_B \bar{C}_v^2 - \frac{K_C}{K_S} C_C \bar{C}_v^2 \right) \quad (9-14)$$

La concentración de centros vacíos puede expresarse en términos de la concentración total de centros \bar{C}_m ,

$$\bar{C}_m = \bar{C}_v + \bar{C}_A + \bar{C}_B + \bar{C}_C \quad (9-15)$$

Puesto que \bar{C}_A (o \bar{C}_B y \bar{C}_C) corresponde al valor de equilibrio de la **adsorción**, las Ecs (9-2), (9-12) y (9-13) pueden combinarse con la **Ec. (9-15)** para obtener

$$\bar{C}_v = \frac{\bar{C}_m}{K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C} \quad (9-16)$$

Ahora pueden combinarse las Ecs (9-14) y (9-16) para lograr una expresión relativamente simple de la velocidad, en **términos** de las concentraciones en el fluido,

$$r = k_s \bar{C}_m \frac{K_A K_B C_A C_B - (K_C/K_S) C_C}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2} \quad (9-17)$$

Este resultado puede reducirse aún más observando la correlación entre las diversas constantes de equilibrio K_A, K_B, K_C y K_s . Si la constante de equilibrio para la reacción total se designa como K ,

$$K = \left(\frac{C_C}{C_A C_B} \right)_{eq} \quad (9-18)$$

Esta constante de equilibrio es la K convencional para una reacción homogénea, calculada de datos termodinámicos, descrita en el Cap. 1. Puede relacionarse con las constantes de equilibrio de la **adsorción** y de la reacción de superficie, mediante las ecuaciones de equilibrio para cada uno de estos procesos, es decir, con las Ecs (9-2), (9-12) y (9-13). De esta forma,

$$K = \frac{\bar{C}_C / K_C \bar{C}_v}{(\bar{C}_A / K_A \bar{C}_v)(\bar{C}_B / K_B \bar{C}_v)} = \frac{K_A K_B}{K_C} \left(\frac{\bar{C}_v \bar{C}_C}{\bar{C}_A \bar{C}_B} \right)_{eq} \quad (9-19)$$

Pero de acuerdo con la **Ec. (9-10)**, el último grupo de reacciones superficiales es **K_s** , por lo que,

$$K = \frac{K_A K_B}{K_C} K_s \quad (9-20)$$

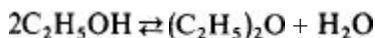
Sustituyendo esta correlación en la **Ec. (9-17)**, se obtiene la expresión final de la velocidad en términos de las concentraciones de los fluidos,

$$r = k_s \bar{C}_m K_A K_B \frac{C_A C_B - (1/K) C_C}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2} \quad (9-21)$$

Es importante revisar en este punto las principales premisas involucradas en la **Ec.** (9-21):

1. Se supone que la reacción de superficie controla la velocidad de las tres etapas.
2. Esta ecuación se aplica a una reacción sencilla, del tipo $A + B \rightarrow C$. Además, se supone que el mecanismo de la reacción de superficie involucra la combinación de una molécula de A adsorbida y otra molécula de B adsorbida.
3. Los conceptos de adsorción y cinética utilizados se basan en las teorías de Langmuir-Hinshelwood, ya mencionadas en este capítulo.

Una de las aplicaciones de la **Ec.** (9-21) es el estudio de la deshidratación de etanol en fase vapor usando un catalizador de estireno **sulfonado-divinilbenceno**.⁹ La reacción es



Los datos experimentales de velocidad concuerdan bien con el concepto de Langmuir-Hinshelwood basado en una reacción superficial controladora y reversible entre dos moléculas de etanol adsorbidas. Para esta reacción, la **Ec.** (9-21) toma la forma:

$$r = k_s \bar{C}_m K_A^2 \frac{C_A^2 - (1/K) C_W C_E}{(1 + K_A C_A + K_W C_W + K_E C_E)^2}$$

donde los subíndices A, W y E se refieren al etanol, agua y éter.

Considérese una reacción para la cual la adsorción es débil con respecto a todos los componentes. El denominador de la **Ec.** (9-21) tiende a la unidad y la expresión de velocidad se reduce a la forma homogénea

$$r = k_s \bar{C}_m K_A K_B \left(C_A C_B - \frac{1}{K} C_C \right)$$

o

$$r = k \left(C_A C_B - \frac{1}{K} C_C \right) \quad (9-22)$$

La descomposición del ácido fórmico en diversas superficies catalíticas exhibe este **comportamiento**.¹⁰ En este caso hay un solo reactante, por lo que la velocidad es de primer orden con respecto a la concentración de ácido fórmico.

⁹ R. L. Kabel y L. N. Johanson, *AIChE J.*, 8, 621 (1962).

¹⁰ C. N. Hinshelwood y B. Topley, *J. Chem. Soc.*, 123, 1014 (1923).

Si el producto de una reacción se adsorbe fuertemente y la adsorción del **reactante** es débil, el término $K_C C_C$ resulta mucho mayor que los demás en el denominador. Si la reacción es además irreversible, la **Ec.** (9-21) se transforma en

$$r = k_s \bar{C}_m K_A K_B \frac{C_A C_B}{(K_C C_C)^2}$$

Supóngase que sólo había un reactante; esto es, que la reacción correspondía a la forma $A \rightarrow C$. El denominador quedaría elevado a una potencia unitaria en lugar de estar al cuadrado, por lo que

$$r = k_s \bar{C}_m K_A \frac{C_A}{K_C C_C} \quad (9-23)$$

Este resultado muestra el efecto retardante que un producto fuertemente adsorbido puede tener sobre la velocidad. La descomposición del amoníaco en un alambre de platino corresponde a esta forma de ecuación de velocidad; es decir, el hidrógeno se adsorbe fuertemente y el amoníaco tiene una adsorción débil," por lo que

$$r = k \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{H}_2}}$$

Considérese nuevamente una reacción de tipo $A \rightarrow C$, pero supóngase que C sólo se adsorbe débilmente, mientras que la adsorción de A es fuerte. Entonces, la expresión de velocidad, análoga a la **Ec.** (9-23), sería de orden cero con respecto a A ; es decir,

$$r = k_s \bar{C}_m K_A \frac{C_A}{K_A C_A} = k \quad (9-24)$$

Estos casos especiales en los que la reacción superficial es controlante, tienen todos la forma de la isotema de Langmuir. Una adsorción débil corresponde a valores pequeños de θ o \bar{C}_A , y la **Ec.** (7-16) muestra que \bar{C}_A es de primer orden con respecto a C_A , tal como lo predice la **Ec.** (9-22). Cuando la adsorción es muy fuerte, el parámetro crítico es la concentración de los centros vacíos disponibles para la adsorción del reactante. La **Ec.** (9-16) muestra que ésta es inversamente proporcional a la presión del producto (o a \bar{C}_C), en concordancia con la **Ec.** (9-23).

Adsorción o **desorción** controlante. Conservando todavía la reacción simple $A + B \rightleftharpoons C$, supóngase que la adsorción de A es una etapa lenta. Entonces, la adsorción de B , la reacción de superficie, y la **desorción** de C , tendrán lugar en equilibrio. La velocidad puede formularse a partir de la ecuación de adsorción (9-1). Los valores de C_A en esta expresión, se obtienen de las ecuaciones de equilibrio de la velocidad de

¹¹ C. N. Hinshelwood y R. E. Burk, *J. Chem. Soc.*, 127, 1105 (1925). Aunque se forman dos productos en la descomposición, el nitrógeno sólo se adsorbe ligeramente y no aparece en la ecuación de velocidad.

superficie [Ec. (9-10)], de la adsorción de B [Ec. (9-12)], y de la desorción de C, [Ec. (9-13)]. De esta forma,

$$C_A = \frac{\bar{C}_v \bar{C}_C}{K_s \bar{C}_B} = \frac{\bar{C}_v (K_C C_C \bar{C}_v)}{K_s (K_B C_B \bar{C}_v)} = \frac{\bar{C}_v K_C C_C}{K_s K_B C_B}$$

De la relación entre las diferentes constantes de equilibrio, [Ec. (9-20)], la expresión para \bar{C}_A puede simplificarse a la forma

$$C_A = \frac{K_A \bar{C}_v C_C}{K C_B} \quad (9-25)$$

Sustituyendo este valor de \bar{C}_A en la ecuación que controla la velocidad (9-1), se tiene

$$r = k_a \bar{C}_v \left(C_A - \frac{1}{K} \frac{C_C}{C_B} \right) \quad (9-26)$$

La expresión para \bar{C}_v puede formularse de la Ec. (9-15), de los valores de equilibrio \bar{C}_B y \bar{C}_c y de las Ecs. (9-12) y (9-13), y de \bar{C}_A , empleando la Ec. (9-25). Con esta expresión para \bar{C}_v sustituida en la Ec. (9-26), se obtiene una ecuación de velocidad final cuando la adsorción de A controla el proceso. La ecuación es

$$r = \frac{k_a \bar{C}_m [C_A - (1/K)(C_C/C_B)]}{1 + K_B C_B + (K_A/K)(C_C/C_B) + K_C C_C} \quad (9-27)$$

Si, en lugar de la adsorción, la velocidad de desorción del producto C controla la reacción total, la expresión para r deberá formularse a partir de la Ec. (9-11). La adsorción y la reacción de superficie tendrán lugar en condiciones de equilibrio. Sustituyendo los valores de equilibrio de \bar{C}_C y de \bar{C}_B en la Ec. (9-11) se obtiene

$$r = k_d \bar{C}_m K \frac{C_A C_B - (1/K) C_C}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C K C_A C_B} \quad (9-28)$$

9.3 Análisis cuantitativo de ecuaciones de velocidad

Existen ilustraciones para una sola reacción del procedimiento para desarrollar las expresiones de velocidad en términos de las propiedades del fluido, en base a los conceptos de Langmuir. Yang y Hougen¹² han considerado diferentes clases de reacciones y mecanismos, y analizaron los resultados en casos en los que los factores controlantes son la adsorción, la desorción o la reacción superficial. Dividiendo la ecuación final entre un coeficiente cinético [por ejemplo, $k_a \bar{C}_m K$ en la Ec. (9-28)], una fuerza impulsora [$C_A C_B - (1/K) C_C$] y un término de adsorción ($1 + K_A C_A +$

¹² K. H. Yang y A. Hougen, *Chem. Eng. Progr.*, 46, 146 (1950).

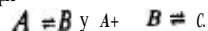
$K_B C_B + K_C K_A C_B$), les fue posible preparar **tablas** con las cuales puede obtenerse rápidamente la ecuación de velocidad de una situación **específica**.¹³

Las ecuaciones como la (9-21), la (9-27) y la (9-28) **tendrán** valor si pueden usarse para predecir la velocidad en un amplio intervalo de condiciones y, por tanto, serán apropiadas para emplearse en el diseño de reactores. Para utilizarse como expresiones de trabajo, las diferentes constantes (cinéticas y de equilibrio) deben sustituirse por valores numéricos.¹⁴ No se ha comprobado que sea posible obtener valores de K a partir de mediciones de adsorción, que puedan usarse con confianza en las ecuaciones de velocidad. Por tanto, todas las constantes deben determinarse a partir de datos cinéticos experimentales. Esto significa, por ejemplo, que $k_d C_m K_A, K_B$ y K_C en la **Ec. (9-28)**, se obtendrían de mediciones de velocidad. Ya que las ecuaciones con cuatro constantes ofrecen considerable flexibilidad, frecuentemente es posible ajustar datos experimentales con ecuaciones basadas en varios mecanismos diferentes y suposiciones respecto a qué etapa es la que controla. La ventaja de este método de formulación de ecuaciones de velocidad radica en la forma sistemática con que se introducen los **parámetros** pertinentes. Es un procedimiento mecanizado que no permite mucha flexibilidad, y no proporciona una idea clara del mecanismo real de las reacciones catalíticas heterogéneas. Thomas y **Thomas**¹⁵ han resumido los avances logrados en los estudios de mecanismos de reacciones específicas. **Boudart**¹⁶ presenta algunas interesantes comparaciones y correlaciones de conceptos para reacciones catalíticas homogéneas y heterogéneas.

La interpretación cuantitativa de los datos cinéticos en términos de este tipo de ecuación de velocidad se trata en la **Sec. 9-4** con un ejemplo ilustrativo. Sin embargo, antes de proceder a la evaluación de constantes de las ecuaciones de velocidad, es útil considerar algunas de las implicaciones de las expresiones de velocidad desde un punto de vista cualitativo.

Los términos de adsorción en el denominador son todos diferentes. Cuando controla la velocidad de superficie, se incluyen los grupos de equilibrio de adsorción (K, C) para cada componente, y el término en su totalidad está elevado al cuadrado, debido a que la reacción es entre el A adsorbido y el B adsorbido. Para la **adsorción** en donde A controla, no se encuentra presente ningún grupo para la adsorción de A , y el término está elevado a la primera potencia. Cuando controla la **desorción**, no existe ningún grupo de C en el término de adsorción. Estas diferencias originan relaciones separadas y distintas entre la presión (para reacciones gaseosas) y la velocidad. Por tanto, el tratamiento de los datos en función de la presión, proporciona un método útil para establecer las diferencias entre las ecuaciones. La temperatura no es una variable tan útil como la presión, debido a que todas las constantes son **fun-**

¹³ Véase también J. M. Thomas y W. J. Thomas, en "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", Págs. 458-459, Academic Press Inc., New York, 1967, para ecuaciones de velocidad presentadas en forma tubular para diversos mecanismos controlantes para las reacciones



¹⁴ Las Ecs. (9-21), (9-27) y (9-28) fueron desarrolladas para condiciones de temperatura constante. De aquí que a las diversas constantes de velocidad específica, k , y de equilibrio, K , se les llame constantes. Son, en teoría, constantes con respecto a la presión y a la conversión, pero varían con la temperatura.

¹⁵ Véase también J. M. Thomas y W. J. Thomas, en "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", Págs. 458-459, Academic Press Inc., New York, 1967, para ecuaciones de velocidad presentadas en forma tubular para diversos mecanismos controlantes para las reacciones $A = B$ y A



ciones fuertes de la temperatura, y algunas son comunes a todas las ecuaciones. El valor principal de la temperatura radica en la determinación de las energías de activación para los procesos de adsorción y de superficie. Se pueden usar mediciones a diferentes niveles de conversión obtenidas por la velocidad variable del flujo en un reactor continuo para evaluar diversas ecuaciones. Sin embargo, a medida que varía la conversión, las diversas concentraciones (o las presiones parciales para reacciones gaseosas) no cambian independientemente, sino en una forma específica determinada por la estequiometría de la reacción. Como en el caso de las reacciones homogéneas, los datos iniciales de velocidad pueden resultar útiles. Los reactantes y sus concentraciones se conocen con bastante precisión y la reacción inversa (y las concentraciones de los productos) pueden ignorarse. En un reactor de flujo continuo tubular, las velocidades iniciales se evaluarían con comidas a conversiones bajas (esto es, en un reactor diferencial) para diferentes concentraciones de la alimentación.

En los Ejs. 9-2 y 9-3 se ilustra el tratamiento cuantitativo de la conversión en función de datos de velocidad. En el siguiente ejemplo se ilustra la importancia de la presión total como variable para evaluar formas de ecuaciones de velocidad.

Ejemplo 9-1. Una reacción gaseosa **catalizada** por un sólido tiene la forma



Trace la velocidad *inicial* (velocidad a conversión cero) en función de la presión total para los siguientes casos:

- (a) El mecanismo es la reacción entre el *A* adsorbido y las moléculas de *B* adsorbidas en el catalizador. El paso controlador es la reacción de superficie;
- (b) El mismo mecanismo que en (a), pero la adsorción de *A* es la que controla.
- (c) El mismo mecanismo que en (b), pero la **desorción** de *C* es la que controla. Suponga que la constante de equilibrio total es grande con respecto a las constantes de equilibrio de adsorción.
- (d) El mecanismo es una reacción entre el *A* adsorbido y el *B* en la fase gaseosa. El paso controlador es la reacción de superficie.

En cada caso, suponga que los reactantes iniciales *A* y *B* están presentes en una mezcla equimolar.

SOLUCIÓN: Para una reacción gaseosa, la concentración C_i de cualquier componente *i* es proporcional a su presión parcial; para una mezcla de gases ideales $C_i = p_i/R_g T$. Por tanto, a temperatura constante, las presiones parciales de las ecuaciones de velocidad pueden sustituirse por C_i , lo que únicamente hace cambiar el valor de las constantes. A conversión cero, la presión del producto *C* es cero, y para una mezcla equimolar

$$P_A = P_B = \frac{1}{2}P_T$$

Para los tres primeros casos, las Ecs. (9-21), (9-27) y (9-28), son las ecuaciones de velocidad apropiadas.

(a) En condiciones iniciales, la Ec. (9-21) se simplifica a

$$r_0 = k_s \bar{C}_m K_A K_B \frac{\frac{1}{2} p_i^2 / (R_g T)^2}{\left[1 + \frac{1}{2} (K_A + K_B) p_i / R_g T\right]^2}$$

Combinando las constantes, esta ecuación puede escribirse como

$$r_0 = \frac{a p_i^2}{(1 + b p_i)^2} \quad (\text{A})$$

donde a y b son las constantes totales resultantes.

(b) En forma similar, la Ec. (9-27) para la adsorción de A , cuando ésta es la etapa controlante, puede reducirse a la forma

$$r_0 = k_a \bar{C}_m \frac{\frac{1}{2} p_i / R_g T}{1 + \frac{1}{2} K_B p_i / R_g T} = \frac{a' p_i}{1 + b' p_i} \quad (\text{B})$$

(c) La Ec. (9-28) para el caso en el que controla la desorción de C , puede escribirse como

$$r_0 = k_d \bar{C}_m K \frac{\frac{1}{2} p_i^2 / (R_g T)^2}{1 + \frac{1}{2} (K_A + K_B) p_i / R_g T + \frac{1}{4} K_C K p_i^2 / (R_g T)^2}$$

Si la constante de equilibrio K es grande con respecto a K_A , K_B y K_C , únicamente el último término del denominador es importante, y el resultado es

$$r_0 = \frac{k_d \bar{C}_m}{K_C} = a'' \quad (\text{C})$$

La Ec. (A), para cuando controla la reacción de superficie, representa un caso donde la velocidad inicial será proporcional al cuadrado de la presión a presiones bajas, y se aproximará a un valor constante a presiones altas. Este tipo de relación se muestra en la Fig. 9-1a. El caso de la adsorción como etapa controlante se muestra en la Fig. 9-1b y cuando la desorción es la que controla, en la Fig. 9-1c. Si la constante de equilibrio no fuera muy grande en este caso (c), la ecuación de velocidad inicial sería como se muestra en la Fig. 9-1a.

(d) Para este caso, la ecuación de velocidad puede obtenerse de la Ec. (9-7). Combinando ésta con las Ecs. (9-2) y (9-13) para los valores de equilibrio de \bar{C}_A y \bar{C}_C se obtiene

$$r = k_s \bar{C}_v \left(K_A C_A C_B - \frac{K_C}{K_S} C_C \right)$$

Puesto que no hay ahora una adsorción de B , la Ec. (9-16) para \bar{C}_v se transforma en

$$\bar{C}_v = \frac{\bar{C}_m}{1 + K_A C_A + K_C C_C}$$

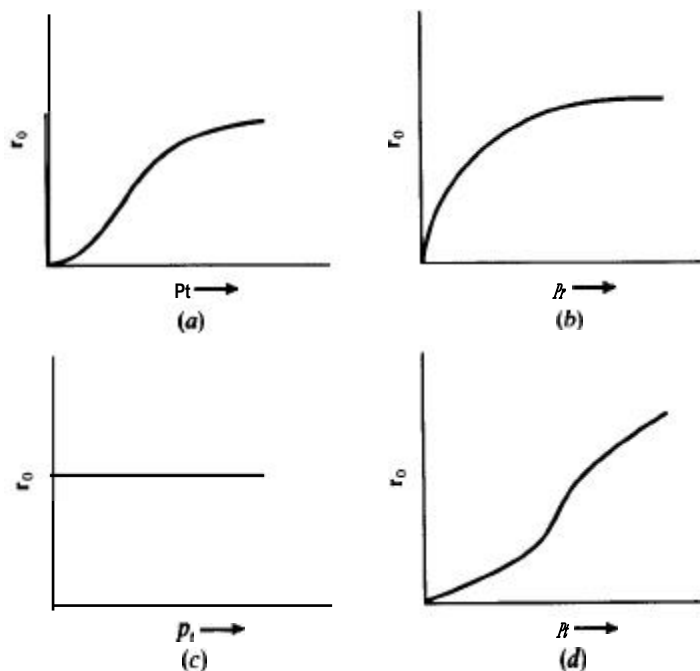


Fig. 9-1 Velocidad inicial en función de la presión total para la reacción $A + B \rightarrow C$

La relación de las constantes de equilibrio [Ec. (9-20)] es

$$K = \frac{K_A K_s}{K_C}$$

Sustituyendo estas dos expresiones en la ecuación de velocidad se obtiene

$$r = k_s K_A C_m \frac{C_A C_B - (1/K) C_C}{1 + K_A C_A + K_C C_C} \quad (\text{D})$$

La **Ec. (D)** es la expresión apropiada para el caso en que la velocidad de superficie controla y no hay adsorción de B. En condiciones iniciales y sustituyendo las concentraciones con presiones parciales, el resultado es

$$r_0 = k_s K_A C_m \frac{\frac{1}{4} p_i^2 / (R_g T)^2}{1 + \frac{1}{2} K_A p_i / R_g T} = \frac{a'' p_i^2}{1 + b''' p_i} \quad (\text{E})$$

Un diagrama esquemático de la **Ec. (E)** muestra que la velocidad es proporcional a p_i a presiones altas (Fig. 9-1d).

Supóngase que los datos de velocidad experimentales para la reacción $A + B \rightarrow C$ se obtuvieron en un intervalo amplio de presiones totales, todos a la **mis-**

ma temperatura. La comparación de una gráfica de los resultados observados con curvas del tipo de la Fig. 9-1, sería de gran valor para establecer la ecuación de velocidad más precisa. Sin embargo, algunas veces es difícil cubrir un intervalo suficientemente amplio en la presión, para poder observar todos los cambios de forma de las curvas.

9.4 Interpretación cuantitativa de los datos cinéticos

Para evaluar las constantes de velocidad y de equilibrio de adsorción en ecuaciones como la (9-21), se necesitan datos de velocidad en función de las concentraciones en la fase fluida. Se requieren datos a una serie de temperaturas, para poder establecer la dependencia de estas constantes con respecto a la temperatura. Las concentraciones apropiadas para emplearse son las directamente adyacentes al centro considerado. En el siguiente tratamiento se **supondrá** que estas concentraciones locales se han establecido en base a concentraciones medidas en la corriente global, por medio de métodos como los que **se consideran** en los Caps. 10 y 11. El objetivo en este caso consiste en determinar la ecuación de velocidad más apropiada en el centro catalítico.

Para obtener la mejor concordancia entre la ecuación y los datos cinéticos se requieren métodos estadísticos. La reducción al mínimo de las desviaciones entre la velocidad observada y la pronosticada con la ecuación es relativamente simple, siempre y cuando las constantes estén relacionadas en forma lineal en la ecuación de **velocidad**.¹⁷ Cuando no existe esta relación lineal, el **análisis** es más complicado, pero el procedimiento general es el mismo y consiste en las siguientes etapas:

1. Supónganse varios mecanismos y etapas controlantes para cada mecanismo. Desarrolle una ecuación de velocidad para cada combinación del mecanismo y etapa controladora.
2. Determinéense los valores numéricos de las constantes que produzcan la mejor concordancia entre cada ecuación y los datos de velocidad observados.
3. Seleccione la ecuación que mejor concuerda con los datos y con la información independiente disponible para dicha reacción.

Las no linealidades de las relaciones entre las constantes complican el paso 2. Sin embargo, se han desarrollado **métodos**¹⁸ reiterativos muy útiles para determinar los mejores valores de las constantes y existen numerosas **aplicaciones**.¹⁹ Los datos **cinéticos**²⁰ para la hidrogenación de etileno y propileno con un catalizador de

¹⁷ O. A. Hougen y K. M. Watson, "Chemical Process Principles", Vol. III, "Kinetics and Catalysis", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1948.

¹⁸ G. E. P. Box y W. G. Hunter, *Technometrics*, 3, 311 (1962); W. G. Hunter y R. Mezaki, *AIChE J.*, 10, 315 (1964); J. R. Kittrell, W. G. Hunter y R. Mezaki, *AIChE J.*, 10, 1014 (1964); J. R. Kittrell, W. G. Hunter y C. C. Watson, *AIChE J.*, 11, 105 (1965) y 12, 5 (1966).

¹⁹ Véase Sol W. Weller, "Chemical Reaction Engineering Reviews", *Adv. Chem. Ser.*, 148, Amer. Chem. Soc., Washington DC. (1975).

²⁰ G. B. Rogers, M. M. Lin y O. A. Hougen, *AIChE J.*, 12, 369 (1966).

Pt/Al₂O₃, constituyen un ejemplo de mecanismo de centros duales que se han analizado muchas veces^{21, 22} con el enfoque de Langmuir-Hinshelwood.

En el Ej. 9-2 se ilustra parcialmente el método de evaluación de diversas constantes para un caso lineal.

Ejemplo 9-2. Olson y Schuler²³ determinaron las velocidades de la reacción de oxidación del bióxido de azufre, usando un lecho empacado con gránulos catalíticos de platino sobre alúmina. Se usó un reactor diferencial, y las presiones parciales, medidas por medio de las composiciones de la corriente global, se corrigieron a valores de la fase fluida en la superficie catalítica, por medio de los procedimientos descritos en el Cap. 10 (véase el Ej. 10-1). La presión total era de unos 790 mm de Hg.

De estudios previos²⁴ y de la naturaleza cualitativa de los datos de velocidad, el mecanismo más apropiado pareció ser el de una reacción de superficie controlante entre el oxígeno atómico adsorbido y el bióxido de azufre sin adsorber. Para determinar todas las constantes en la ecuación de velocidad para este mecanismo, es necesario variar cada presión parcial independientemente durante el trabajo experimental. Es decir, la medición de la velocidad de la reacción a diferentes presiones totales y a composición constante, no es suficiente para determinar todas las constantes de equilibrio de adsorción. Similarmente, si los datos se obtienen a composición constante de los reactores iniciales, pero con conversiones variables, las presiones parciales de los componentes individuales no varían independientemente. Sin embargo, en estos casos, es posible verificar la validez de la ecuación de velocidad, aun cuando no puedan determinarse valores de las constantes de equilibrio de adsorción separadas. Olson y Schuler estudiaron el efecto de la conversión por sí misma. En la Tabla 9-1 se incluyen algunos de sus datos a 480 °C (interpolados para intervalos uniformes de velocidades de reacción).

Tabla 9-1

r, moles g/(h) (g de catalizador)	Presión parcial en la superficie catalítica (atm)		
	SO ₂	SO ₃	O ₂
0.02	0.0428	0.0255	0.186
0.04	0.0331	0.0352	0.190
0.06	0.0272	0.0409	0.193
0.08	0.0236	0.0443	0.195
0.10	0.0214	0.0464	0.196
0.12	0.0201	0.0476	0.197

²¹ R. Mezaki, *J. Catal.*, 10, 238 (1966).

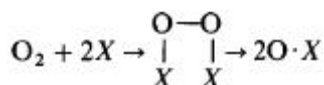
²² S. Kolboe, *J. Catal.*, 24, 40 (1972).

²³ R. W. Olson, R. W. Schuler, y J. M. Smith, *Chem. Eng. Progr.*, 46, 614 (1950).

²⁴ O. Ueyehara y K. M. Watson, *Ind. Eng. Chem.*, 35, 541 (1943).

Obtenga la ecuación de velocidad sugerida por el mecanismo supuesto y compruebe qué tan bien concuerda con los datos experimentales de velocidad.

SOLUCIÓN: Para desarrollar una expresión de la velocidad de la reacción, debe postularse el método para obtener oxígeno atómico adsorbido. Si se supone que el oxígeno molecular primero se adsorbe en un par de centros vacíos, y que este producto se disocia luego en dos átomos adsorbidos, el proceso puede escribirse como



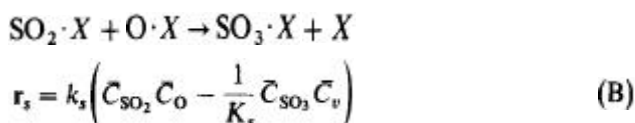
Puesto que la reacción de superficie es la etapa que controla, la adsorción de oxígeno debe estar en equilibrio. Entonces la concentración de oxígeno atómico adsorbido está dada por la ecuación de equilibrio

$$K_{\text{O}} = \frac{\bar{C}_{\text{O}}^2}{p_{\text{O}_2} \bar{C}_v^2}$$

en la cual, \bar{C}_{O} representa la concentración del oxígeno atómico adsorbido y \bar{C}_v la del par de centros vacíos. Resolviendo esta expresión para \bar{C}_{O} , se obtiene

$$\bar{C}_{\text{O}} = K_{\text{O}}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/2} \bar{C}_v \quad (\text{A})$$

La reacción de superficie se representa por las expresiones



Las concentraciones de, SO_3 y SO_2 adsorbidas sobre el catalizador están dadas por las expresiones convencionales de equilibrio

$$\bar{C}_{\text{SO}_3} = K_{\text{SO}_3} p_{\text{SO}_3} \bar{C}_v \quad \bar{C}_{\text{SO}_2} = K_{\text{SO}_2} p_{\text{SO}_2} \bar{C}_v \quad (\text{C})$$

Sustituyendo estos valores de \bar{C}_{O} , \bar{C}_{SO_2} y \bar{C}_{SO_3} en la Ec. (B), se obtiene

$$r_s = k_s \left(K_{\text{O}}^{1/2} K_{\text{SO}_2} p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2} - \frac{K_{\text{SO}_3}}{K_s} p_{\text{SO}_3} \right) \bar{C}_v^2 \quad (\text{D})$$

La concentración total de centros es la suma

$$\bar{C}_m = \bar{C}_v + K_{\text{O}}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/2} \bar{C}_v + K_{\text{SO}_2} p_{\text{SO}_2} \bar{C}_v + K_{\text{SO}_3} p_{\text{SO}_3} \bar{C}_v + K_{\text{N}_2} p_{\text{N}_2} \bar{C}_v \quad (\text{E})$$

El último término se incluye para tomar en cuenta la posibilidad de que el N_2 sea adsorbido por el catalizador. Eliminado \bar{C}_v de la Ec. (D) mediante la Ec. (E) y siendo $K_{\text{O}}^{1/2} K_{\text{SO}_2} K_s / K_{\text{SO}_3} = K$, la Ec. (D) se transforma en

$$r = \frac{k_s C_m^2 K_O^{1/2} K_{SO_2} [p_{SO_2} p_{O_2}^{1/2} - (1/K) p_{SO_3}]}{[1 + K_{SO_2} p_{SO_2} + K_O^{1/2} p_{O_2}^{1/2} + K_{SO_3} p_{SO_3} + K_{N_2} p_{N_2}]^2} \quad (F)$$

Debido a que las presiones parciales de bióxido de azufre y del trióxido de azufre son **pequeñas**, el valor de p_{N_2} no variará significativamente con la conversión. Por tanto, $K_{N_2} p_{N_2}$ puede considerarse como constante en la **Ec. (F)**. Puesto que la conversión fue la única variable que causó cambios de **composición**, p_{O_2} , p_{SO_2} y p_{SO_3} no son independientes, sino que están relacionadas a la composición constante inicial y a la conversión. De aquí, p_{O_2} en el denominador de la **Ec. (F)** puede expresarse en términos de la conversión, o, más convenientemente, en términos de p_{SO_3} . Al hacer esto, la **Ec. (F)** se puede simplificar a:

$$r = \frac{k_s C_m^2 K_O^{1/2} K_{SO_2} [p_{SO_2} p_{O_2}^{1/2} - (1/K) p_{SO_3}]}{[A' + B' p_{SO_3}]^2}$$

Combinando las constantes y reordenando, se obtiene la forma lineal

$$R = A + B p_{SO_3} \quad (G)$$

donde

$$R = \left[\frac{p_{SO_2} p_{O_2}^{1/2} - (1/K) p_{SO_3}}{r} \right]^2 \quad (H)$$

Puesto que la única variable fue la conversión, no se pueden determinar las constantes individuales de equilibrio de adsorción K_O, K_{SO_2}, K_{SO_3} y K_{N_2} . No obstante, se pueden usar valores de velocidad en función de datos de composición como los de la Tabla 9-1, para evaluar las constantes A y B en la **Ec. (G)**. Esto se hace calculando un valor de R para cada uno de los n grupos de datos de la Tabla 9-1. Entonces, A y B pueden determinarse con la reducción al mínimo del cuadrado de las desviaciones entre R y $A + B p_{SO_3}$. Las ecuaciones para A y B son:

$$B = \frac{\sum_i R_i p_{SO_3,i} - (\sum_i p_{SO_3,i} \sum R_i)/n}{\sum_i p_{SO_3,i}^2 - (\sum_i p_{SO_3,i})^2/n} \quad (I)$$

$$A = \frac{\sum_i R_i - B \sum_i p_{SO_3,i}}{n} \quad (J)$$

Las sumas incluyen todos los n valores de R y p_{SO_3} . Para evaluar R es necesario conocer la constante de equilibrio total K . A 480 °C, K se estima de la ecuación

$$\ln K = \frac{22,200}{R_g T} - 10.5$$

y resulta igual a 73. Siguiendo este método y usando los grupos 6 ($n = 6$) de datos de la Tabla 9-1, se tiene que

$$B = 12.9 \text{ (atm)}^{1/2} [\text{mol g/(h)(g catalizador)}]$$

$$A = 0.176 \text{ (atm)}^{3/2} [\text{mol g/(h)(g catalizador)}]$$

Con estos valores, la ecuación de velocidad [con base en las Ecs. (G) y (H)] es

$$r = \frac{p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2} - (1/K) p_{\text{SO}_3}}{[0.176 + 12.9 p_{\text{SO}_3}]^2} \text{ mol g/(h)(g catalizador)} \quad (\text{K})$$

Esta expresión puede usarse para calcular la velocidad a cualquier conversión, esto es, p_{SO_3} . Por ejemplo, para el primer grupo de datos de la Tabla 9-1,

$$r = \frac{0.0255(0.186)^{1/2} - (1/73)(0.0428)}{[0.176 + 12.9(0.0428)]^2}$$

= 0.0196 mol g/(h)(g catalizador) [o 5.44×10^{-6} mol kg/(s)(kg de catalizador)]
comparado con la velocidad de 0.02 de la Tabla 9-1

Los resultados para los otros grupos de datos muestran una concordancia similar, lo que indica que la Ec. (K) representa bastante bien los datos de velocidad.

9.5 Ecuaciones de velocidad redox

En algunos casos es útil formular ecuaciones de velocidad a partir del comportamiento conocido de los catalizadores para un cierto tipo de reacciones. Uno de los ejemplos es la oxidación sobre óxidos metálicos. Hace tiempo que se ha demostrado²⁵ que al hacer fluir la sustancia que se desea oxidar, sin aire ni oxígeno, sobre el catalizador apropiado, se obtiene algo del producto oxidado y se extrae oxígeno del óxido metálico. El catalizador puede reactivarse exponiéndolo a la acción de oxígeno o aire. Este proceso de dos etapas, por medio del cual la sustancia que se oxida reduce al catalizador, que posteriormente se **reoxida**, se conoce con el nombre de mecanismo **redox**. Conduce a ecuaciones de velocidad de la misma forma general que las basadas en el método de Langmuir-Hinshelwood y, de hecho, la formulación de las velocidades tiene las mismas suposiciones como punto de partida. De acuerdo con el concepto de Langmuir, la velocidad de oxidación de un componente es proporcional a su concentración C en el fluido y a la concentración \bar{C}_0 de los centros oxidados del catalizador. De esta forma,

$$r = k_1 C \bar{C}_0 \quad (9-29)$$

²⁵ Puede encontrarse un resumen bibliográfico de las oxidaciones catalíticas con muchas referencias

en A. Capelli, "Chemical Reaction Engineering Reviews", Adv.

Chem. Ser. 148, Pág. 212, Amer. Chem.

Soc., Washington, DC (1975).

Supóngase que la velocidad r_0 de reoxidación de la superficie catalítica es directamente proporcional a la concentración de oxígeno C_{O_2} en el fluido y a la concentración de los centros no oxidados. Esta última será $\bar{C}_M - \bar{C}_O$, suponiendo que el grado de adsorción de las otras sustancias aparte del oxígeno es pequeño.

$$r_0 = k_2 C_{O_2} (\bar{C}_M - \bar{C}_O) \quad (9-30)$$

Para una condición de estado estacionario del catalizador y suponiendo que se requiere un mol de oxígeno para la oxidación, las dos velocidades pueden igualarse entre sí para obtener

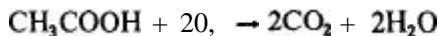
$$\bar{C}_O = \frac{(k_2 \bar{C}_M) C_{O_2}}{k_1 C + k_2 C_{O_2}} \quad (9-31)$$

Sustituyendo esta expresión de \bar{C}_O en la Ec. (9-29) se obtiene la velocidad de oxidación:

$$r = \frac{(k_1 k_2 \bar{C}_M) C_{O_2} C}{k_1 C + k_2 C_{O_2}} = \frac{k C_{O_2} C}{k_1 C + k_2 C_{O_2}} \quad (9-32)$$

Se ha desarrollado²⁶ una forma más general de la Ec. (9-32), en la que la velocidad de reoxidación es proporcional a cualquier potencia de la concentración de oxígeno²⁷ y a cualquier número de moles de oxígeno necesarias para la oxidación. La Ec. (9-32) sugiere que la velocidad es de primer orden con respecto a la sustancia que se desea oxidar a concentraciones bajas (cuando $k_1 C$ en el denominador es mucho menor que $k_2 C_{O_2}$), y de orden cero a concentraciones altas. El Ej. 9-3 ilustra una oxidación catalítica en fase líquida.

Ejemplo 9-3. Se han medido velocidades de reacción para la oxidación en fase líquida de soluciones acuosas diluidas de ácido acético en agua, a 68 atm de presión total y temperaturas de 250 °C a 280 °C, en un reactor catalítico diferencial de lecho empacado.²⁸ El oxígeno se predisolvió en la solución de ácido acético y agua para que sólo fluyera una fase líquida sobre el lecho de partículas catalíticas (no hay fase gaseosa presente). La reacción de oxidación es



El catalizador consiste de óxidos de Mn, Co y La sobre un portador de alúmina de zinc. Se estudiaron tres tamaños de partículas catalíticas. Los diámetros esféricos equivalentes fueron: $d_p = 0.038$ cm, $d_p = 0.054$ cm y $d_p = 0.18$ cm.

²⁶ Por ejemplo, si el oxígeno se disociara al adsorberse, r_0 sería proporcional a $C_{O_2}^{1/2}$ (véase la nota al pie de la Pág. 422).

²⁷ P. Mars y D. W. van Krevelan, *Chem. Eng. Sci. Spec. Suppl.*, **3**, 41 (1949). fueron de los primeros investigadores que cuantificaron el mecanismo redox. Desarrollaron expresiones más generales que la Ec. (9-32).

²⁸ Janez Levec y J. M. Smith, *AIChE J.*, **22**, 159 (1976).

Se midió el efecto de la concentración de oxígeno sobre la velocidad total a 260 °C, para $d_p = 0.054$ cm y una concentración promedio de ácido acético, $C_{HA} = 33.3 \times 10^{-7}$ mol g/cm³. Las velocidades de oxidación [mol g/(s)(g catalizador)], expresadas como velocidad (r , de producción de bióxido de carbono, son como sigue:

Concentración de oxígeno, C_{O_2} , mol g/cm ³	promedio (r_{CO_2}/C_{HA}) , cm ³ /(g)(s)
1.23×10^{-7}	2.70×10^{-2}
3.68×10^{-7}	4.29×10^{-2}
5.69×10^{-7}	5.19×10^{-2}
8.70×10^{-7}	6.30×10^{-2}

El efecto de la concentración de ácido acético sobre la velocidad total se midió a tres temperaturas con una concentración constante de alimentación de oxígeno de 10.4×10^{-7} mol g/cm³. Los datos para el tamaño de partícula $d_p = 0.054$ cm son:

$1/C_{HA}$ cm ³ /mol g	$(C_{O_2}^{1/2}/r_{CO_2})$, (g)(s)/(mol) ^{1/2} (cm) ^{1.5}		
	260°C	270°C	280°C
1.21×10^5	3.48×10^3	2.47×10^3	1.90×10^3
3.10×10^5	4.70×10^3	3.30×10^3	2.55×10^3
6.30×10^5	6.00×10^3	4.05×10^3	3.00×10^3
13.0×10^5	10.2×10^3	5.5×10^3	4.40×10^3

Las concentraciones de fase líquida de las dos tablas anteriores corresponden a valores promedio en un reactor *diferencial*.

Finalmente, se midieron velocidades totales para los tres tamaños de partícula en un intervalo de temperaturas a concentraciones de alimentación constantes de ácido acético y oxígeno de 33.3×10^{-7} mol g/cm³ y 10.4×10^{-7} mol g/cm³, respectivamente. Los datos son como sigue:

$1000/T$ (K) ⁻¹	$r_{CO_2} \times 10^7$, g mol/(g)(s)		
	$d_p = 0.038$ cm	$d_p = 0.054$ cm	$d_p = 0.18$ cm
1.807	3.50	3.55	2.10
.....	3.45
1.842	2.50	2.60	1.70
1.876	2.00	1.40
1.912	1.42	1.13

Algunas corridas preliminares a temperatura (280 °C) y concentración de alimentación constantes, demostraron que la velocidad de flujo de líquido a través del reactor no afecta a la velocidad de reacción, r_{CO_2} . La porosidad de las partículas catalíticas era 0.55. Para todas las corridas, el reactor operó isotérmicamente.

camente. Obtenga una ecuación para la velocidad *intrínseca* (esto es, la velocidad sin resistencia a la difusión) de la reacción de oxidación. Obtenga valores numéricos para las constantes de la ecuación a cada temperatura.

SOLUCIÓN: Las velocidades experimentales son valores totales. Antes de poder desarrollar una ecuación para la velocidad intrínseca en un centro catalítico, es necesario considerar la importancia potencial de los efectos de difusión externos e internos (intragranular). El hecho de que la velocidad de flujo líquido no afecta a los resultados, indica que la transferencia externa de masa no está afectando a la velocidad de reacción. Esto se debe a que la velocidad líquida afecta al coeficiente de transferencia de masa del fluido a la partícula y modifica la concentración de los reactantes en la superficie externa de la partícula catalítica (véase el Cap. 10). Los datos de la tercera tabla del enunciado del problema muestran que la velocidad es independiente del **tamaño** de partícula cuando $d_p = 0.054$ cm o menos, pero que disminuye con partículas más grandes. Esto significa que la difusión intragranular no afecta a la velocidad para $d_p = 0.054$ cm. El **tamaño** de las partículas es una variable muy pertinente para usarse en el **análisis** de los efectos de difusión intragranular, pues la longitud de la trayectoria de difusión está determinada por d_p (véase el Ej. 11. 10). De acuerdo con esto, las velocidades totales para $d_p = 0.054$ cm pueden considerarse como velocidades intrínsecas correspondientes a valores de concentraciones del fluido **global.**²⁹

El siguiente paso consiste en proponer diversas ecuaciones de velocidad para analizar si representan correctamente los efectos de las concentraciones de oxígeno y ácido acético, tal como lo expresan los datos de las dos primeras tablas. El orden de la reacción con respecto al oxígeno es de aproximadamente un medio, como se aprecia al **graficar** r_{CO_2} en función de $C_{O_2}^{1/2}$ usando los valores de la primera tabla (que corresponden a una concentración constante de ácido acético). El orden de un medio corresponde a la gráfica de la Fig. 9-2. A concentraciones constantes de oxígeno, existe una relación lineal entre $\gamma 1/C_{HA}$ y $(C_{O_2})^{1/2}/r_{CO_2}$. Esto resulta evidente en la línea recta que se obtiene cuando se **grafican** los datos de la segunda tabla con estas coordenadas, tal como lo muestra la Fig. 9-3. La ecuación para las líneas rectas de la Fig. 9-3 corresponde a la forma

$$\frac{(C_{O_2})^{1/2}}{r_{CO_2}} = a \left(\frac{1}{C_{HA}} \right) + b \tag{A}$$

que puede resolverse en términos de la velocidad para obtener

$$r_{CO_2} = \frac{(1/a)C_{O_2}^{1/2}C_{HA}}{1 + (b/a)C_{HA}} = \frac{k_A C_{O_2}^{1/2} C_{HA}}{1 + k_B C_{HA}} \tag{B}$$

donde k_A y k_B son funciones de la temperatura. Los valores de k_A y k_B pueden determinarse con la pendiente ($a = 1/k_A$) y la intercepción ($b = a k_B$) de las líneas de la Fig. 9-3. Los resultados a cada temperatura son:

²⁹ En el Cap. 11 se estudian en detalle los efectos de transporte intragranular.

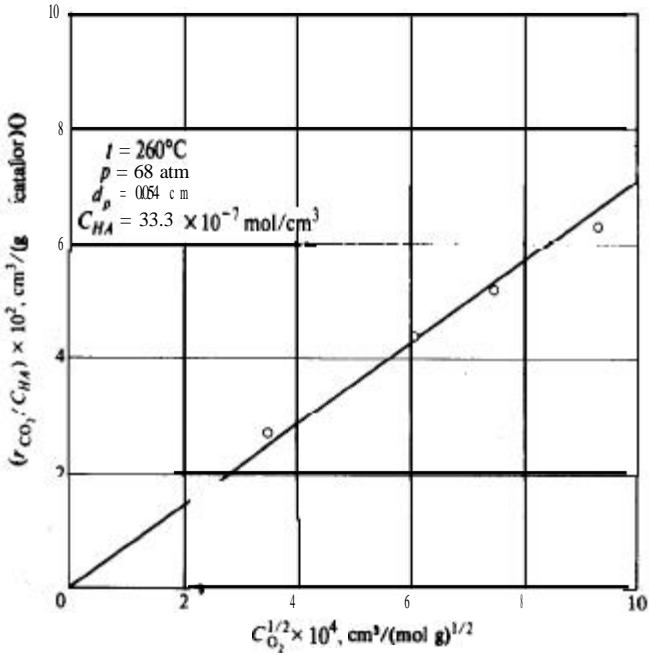


Fig. 9-2 Efecto de la concentración de oxígeno sobre la velocidad de oxidación catalítica de ácido acético acuoso.

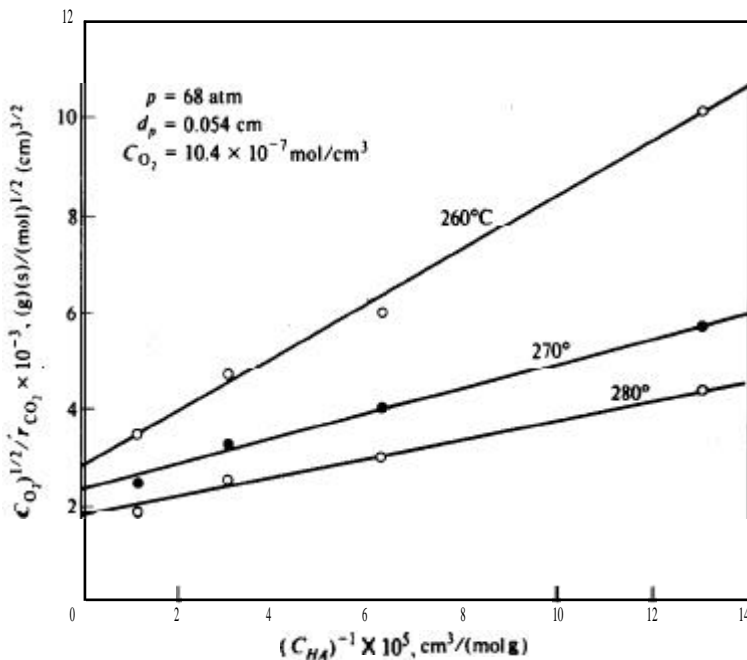


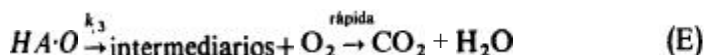
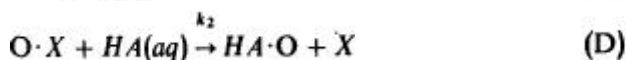
Fig. 93 Efecto de la concentración de ácido acético sobre la velocidad de oxidación catalítica de ácido acético acuoso.

t °C	k_A $\text{cm}^{4.5}/(\text{mol})^{1/2}(\text{g})(\text{s})$	k_B $\text{cm}^3/(\text{g mol})$
260	1.9×10^2	52×10^5
270	3.2×10^2	7.1×10^5
280	5.4×10^2	98×10^5

Hasta ahora no hemos obtenido conclusiones relativas al mecanismo de la reacción y, en realidad, muy poco se puede decir cuando sólo se consideran los datos de velocidad. Lo que hemos hecho es establecer que la **Ec. (B)** correlaciona bien los datos experimentales. Si deseamos especular, podemos seleccionar un mecanismo (probablemente varios) que conduzca a la **Ec. (B)**. Utilizaremos aquí este enfoque como ilustración del mecanismo **redox** de la oxidación. Como punto de partida, supóngase que la reacción se verifica por medio de la siguiente serie de etapas elementales:

1. Adsorción reversible del oxígeno por medio de un mecanismo de disociación que forma un centro oxidado en la superficie del catalizador.
2. Reacción de este centro oxidado con el ácido acético de la fase líquida para formar un complejo $HA \cdot O$.
3. Descomposición del $HA \cdot O$ en productos intermedios, de acuerdo a la constante de velocidad k_3 .
4. Continuación de la reacción con más oxígeno para formar CO_2 y H_2O , mediante etapas que son intrínsecamente rápidas con respecto a 1 y 3.

De acuerdo con este mecanismo, las reacciones individuales son:



donde X se refiere al centro catalítico reducido. En estado estable, se puede suponer que es posible aplicar la hipótesis de estado estacionario (**Sec.2-4**) a los complejos $O \cdot X$ y $HA \cdot O$. Entonces,

$$\frac{d\bar{C}_{O \cdot X}}{dt} = 0 = k_1 C_{O_2}^{1/2} \bar{C}_X - k_1' \bar{C}_{O \cdot X} - k_2 \bar{C}_{O \cdot X} C_{HA} \quad (F)$$

$$\frac{d\bar{C}_{HA \cdot O}}{dt} = 0 = k_2 \bar{C}_{O \cdot X} C_{HA} - k_3 \bar{C}_{HA \cdot O} \quad (G)$$

Las Ecs. (F) y (G) pueden resolverse en términos de $C_{O \cdot X}$ y $C_{HA \cdot O}$ para obtener

$$\bar{C}_{O \cdot X} = \frac{k_1 C_{O_2} \bar{C}_X}{k'_1 + K_2 C_{HA}} \quad \text{(H)}$$

$$\bar{C}_{HA \cdot O} = \frac{k_1 k_2 C_{O_2}^{1/2} C_{HA} \bar{C}_X}{k_3 (k'_1 + k_2 C_{HA})} \quad \text{(I)}$$

Entonces, la velocidad de formación del CO_2 está dada por la reacción (E):

$$r_{CO_2} = k_3 \bar{C}_{HA \cdot O} = \frac{(k_1 k_2 \bar{C}_X) C_{HA} C_{O_2}^{1/2}}{k'_1 + k_2 C_{HA}}$$

$$= \frac{(k_1 k_2 \bar{C}_X / k'_1) C_{O_2}^{1/2} C_{HA}}{1 + (k_2 / k'_1) C_{HA}} \quad \text{(J)}$$

Para las concentraciones tan bajas de oxígeno y ácido acético en estas soluciones acuosas diluidas, la fracción de superficie cubierta por el complejo $X \cdot O$ puede ser bastante baja. Entonces, \bar{C}_X en la Ec. (J) sería casi constante y el resultado es una expresión de velocidad que concuerda con los datos experimentales, Ec. (B).

9-6 Cinética de la desactivación catalítica

En la Sec. 8-8 se mencionó que la pérdida de actividad catalítica con el transcurso del tiempo es un hecho bastante frecuente en los reactores comerciales. En realidad, la necesidad de tomar en cuenta la desactivación en el *diseño* de un reactor no es tan importante como podría parecer. Esto se debe a que 1) si un catalizador pierde actividad con rapidez y no puede regenerarse *in situ*, probablemente no es de uso económico, y 2) si se puede regenerar, el proceso puede llevarse a cabo de forma continua (como en el caso de un reactor de lecho fluidificado con unidad regeneradora), por lo que el reactor opera con una actividad intermedia constante. Sin embargo, en algunos casos, la pérdida de actividad es gradual, por lo que también es posible operar económicamente durante un cierto periodo de tiempo. Además, algunas veces se usan reactores duales con el catalizador de una de las unidades en proceso de regeneración (*in situ*), mientras el otro opera con la reacción deseada. En estos casos, es importante conocer cómo cambia la conversión de la reacción deseada con el tiempo de operación. Para determinar esto se debe contar con una descripción cuantitativa del efecto de la desactivación sobre las velocidades. Consideraremos el efecto sobre la velocidad intrínseca en un centro catalítico, ignorando los efectos de transporte listados en el Cap. 7. Después, en la Sec. 11-13, se estudia el efecto de la **desactivación** sobre la velocidad *total*.

La formulación de mecanismos para explicar las velocidades de envenenamiento y el efecto sobre la reacción deseada (o principal) puede resultar tan difícil como el establecimiento del mecanismo de la propia **reacción** principal. Por tanto, existen razones muy poderosas para adoptar el procedimiento de ecuaciones de velocidad a base de la ley exponencial empírica al estudiar la desactivación. Este procedimiento

ha sido desarrollado por **Levenspiel**³⁰ para diversos tipos de **reacciones de desactivación**.

Ilustraremos cómo determinar la velocidad en función del tiempo para un caso simple en el que se supone que la desactivación ocurre por bloqueo de los centros activos, suponiendo que la velocidad de la reacción principal es directamente proporcional a los centros no bloqueados.³¹ Se establece que q representa la concentración de los centros bloqueados (o la concentración de veneno en el catalizador) en cualquier momento, y que q_0 es la concentración **máxima**, correspondiente a un catalizador completamente desactivado. Entonces, si la reacción principal es



su velocidad será proporcional a la fracción de centros no envenenados, esto es, a $1 - q/q_0$:

$$r_B = kC_A \left(1 - \frac{q}{q_0}\right) = kC_A(1 - \phi) \quad (9-34)$$

donde ϕ representa la fracción, q/q_0 , de centros envenenados.

La velocidad de la reacción de envenenamiento determina cómo varía ϕ con el tiempo. Si los centros están bloqueados por un producto, C, formado por la reacción de B, el proceso se denomina envenenamiento en **serie** y la reacción de **desactivación** se escribe como

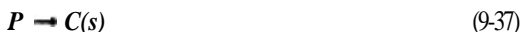


Su velocidad será proporcional a la concentración de B y a la fracción de centros no envenenados, es decir,

$$r_c = \frac{dq}{dt} = \frac{q_0}{dt} \frac{d\phi}{dt} = k_{B,P} C_B (1 - \phi) \quad (9-36)$$

La deposición de carbón en el cracking de hidrocarburos, en la que algunos de los productos primarios siguen reaccionando con el hidrógeno y el coque, es un ejemplo de una desactivación en serie.

Supóngase que el veneno es una impureza en la corriente de alimentación. El veneno se depositará independientemente de la reacción principal de acuerdo **ala** reacción:



Si la reacción de desactivación (o adsorción) sólo se verifica en los centros activos, su velocidad está dada por

³⁰ O. Levenspiel, *J. Catal.*, 25, 265 (1972).

³¹ Este caso ha sido considerado por S. Masamune y J.

M. Smith, *AIChE J.*, 12, 384 (1966). El tratamiento de Levenspiel es más general, pues toma en cuenta otros procesos de primer orden.

$$r_c = \frac{q_0 d\phi}{dt} = k_p C_p (1 - \phi) \quad (9-38)$$

donde C_p es la concentración del veneno. A esto se le llama envenenamiento *independiente*.

Existe un tercer tipo, o desactivación *paralela*, que ocurre cuando A puede reaccionar de dos maneras: 1) para depositar C en los centros, y 2) para formar el producto B deseado por medio de la **Ec.** (9-33). La reacción de envenenamiento y su velocidad pueden escribirse como



$$r_c = q_0 \frac{d\phi}{dt} = k_{A,p} C_A (1 - \phi) \quad (9-40)$$

Cualquiera que sea el tipo de envenenamiento, la velocidad de producción de B en función del tiempo se obtiene integrando las Ecs. (9-36), (9-38) o (9-40) y combinando el resultado con la **Ec.** (9-34). Esto se hace fácilmente cuando la concentración en las Ecs. (9-36), (9-38) y (9-40) es constante. Podemos concluir que, si se miden las velocidades en función del tiempo, manteniendo constante la concentración apropiada, es posible obtener una expresión adecuada para predecir los efectos de la desactivación.

Por ejemplo, si se sospecha que existe envenenamiento *independiente*, se puede integrar la **Ec.** (9-38) para una concentración fija de veneno C_p y obtener

$$\int_0^\phi \frac{d\phi}{1 - \phi} = \left(\frac{k_p C_p}{q_0} \right) \int_0^t dt$$

o bien,

$$1 - \phi = \exp \left[- \left(\frac{k_p C_p}{q_0} \right) t \right] \quad (9-41)$$

Con este resultado para $1 - \phi$, la velocidad de la reacción principal, **Ec.** (9-34), es

$$r_B = k C_A \exp \left[- \left(\frac{k_p C_p}{q_0} \right) t \right] \quad (9-42)$$

Supóngase que se mide r_B experimentalmente con la misma alimentación (para que C_p permanezca constante) pero a diferentes concentraciones de reactante. Si los resultados muestran una relación de primer orden con C_A y una disminución exponencial con el tiempo, el envenenamiento independiente es una posibilidad muy factible.

Si las mediciones se llevan a cabo con concentraciones de reactante constantes, se obtendría de todas formas una disminución exponencial con el tiempo, tanto para un envenenamiento independiente como para uno paralelo. De esta forma, la integración de la **Ec.** (9-40) con C_A constante y su sustitución en la **Ec.** (9-34) nos da

$$r_B = kC_A \exp \left[- \left(\frac{k_{A,p} C_A t}{q_0} \right) \right] a_1 \exp [-a_2 t] \text{ (para } C_A \text{ constante')} \quad (9-43)$$

donde a_1 y a_2 son constantes. Por tanto, se requieren experimentos a diferentes concentraciones de reactante para diferenciar entre el envenenamiento independiente y el paralelo. Se pueden desarrollar ecuaciones de velocidad para cualquier tipo de envenenamiento, para compararlas con los datos experimentales de velocidad (véase el Prob. 9-12).

PROBLEMAS

91. Se ha **propuesto**³² que la hidrogenación catalítica del acetileno en fase gaseosa se verifica mediante las siguientes etapas:

1. Adsorción de **HCl**

2. Reacción superficial entre el **HCl** adsorbido y el acetileno en fase gaseosa, para producir cloruro de vinilo adsorbido que se **desorbe** en la fase gaseosa.

Diversos estudios experimentales preliminares indican que las resistencias difusionales externas e internas son despreciables. Además, la constante de equilibrio para la reacción homogénea es muy grande.

Se mide la velocidad de reacción por gramo de catalizador con presiones totales variables, pero una composición de reactantes constante. Los resultados muestran una relación lineal entre **r** y **p**, incluso para presiones muy cercanas a cero. **¿Qué** conclusiones se pueden establecer con respecto a la etapa controladora de la reacción?

92. Se estudian experimentalmente dos reacciones catalíticas gas-sólido, (1) y (2), en reactores de lecho fijo. Las velocidades de reacción por unidad de masa de catalizador, a composición y presión total constantes, corresponden a las variaciones con respecto a la velocidad de masa y la temperatura que se muestran en la Fig. 94. La superficie interior de los poros en los dos casos es completamente efectiva. **¿Qué** sugieren los resultados con respecto a las dos reacciones?

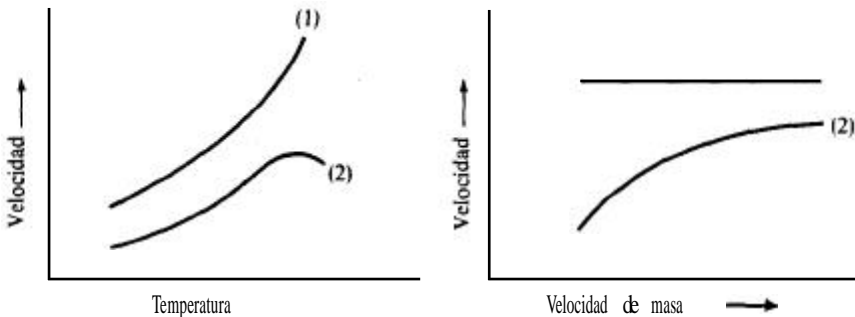


Fig. 9-4 Velocidad en función de la temperatura y la velocidad de masa.

³² S. Shankar, Tesis de Doctorado, Monash University, Australia, 1976.

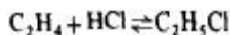
93. En un estudio de la cinética de dos diferentes reacciones catalíticas **gas-sólido**, se encuentra que las resistencias difusionales son despreciables. También que las reacciones son irreversibles. Como una ayuda **para** establecer el mecanismo de la reacción, se mide la velocidad a composición constante con un intervalo de temperaturas bastante amplio. Para la primera reacción, (1), la velocidad aumenta exponencialmente en la totalidad del intervalo de temperaturas. Para la segunda reacción, (2), la velocidad aumenta y después disminuye a medida que se eleva la temperatura. ¿Qué significa esta información con respecto a la etapa que controla en cada una de las reacciones?

94. Una reacción de isomerización tiene la forma simple $A \rightarrow B$. Suponiendo que las condiciones de operación y la condición del catalizador son **tales**, que las etapas de difusión externa e interna tienen gradientes de presión despreciables, proponga ecuaciones de velocidad para los siguientes casos:

- (a) La adsorción de **A** en el catalizador es la etapa que controla.
- (b) La interacción superficial entre el **A** adsorbido y un centro adyacente vacío, es el paso controlante.
- (c) La **desorción** de **B** de la superficie es la etapa que controla.

En todos los casos, el mecanismo es: adsorción de **A**, reacción en la superficie para formar **B** adsorbido, y **desorción** de **B** en la fase gaseosa. Trace una **gráfica** de la velocidad de la reacción (por unidad de masa de catalizador) en función de la presión total (o **composición** constante) en cada uno de los tres casos anteriores. También, para comparar, incluya una curva de la velocidad de la reacción homogénea, suponiéndola de primer orden. Las curvas deben ser para **composición** constante.

9-5. Thodos y **Stutzmann**³³ estudiaron la formación de cloruro de etilo usando óxido de zirconio (sobre gel de sílice) como catalizador en presencia de metano inerte,

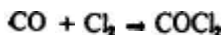


Si la reacción de superficie entre el etileno y el **HCl** adsorbidos controla la cinética total, obtenga una expresión para la velocidad. Despreciando las resistencias interna y externa al transporte, evalúe las constantes de la **ecuación** de velocidad a 350 °F con base en los siguientes datos:

Moles	$r \times 10^4$, lb/(h)(lb catalizador)	Presiones parciales, atm			
		CH ₄	C ₂ H ₄	HCl	C ₂ H ₅ Cl
271	706	0.300	0.370	0.149	
2.63	7.090	0.416	0.215	0.102	
2.44	7001	0.343	0.289	0.181	
2.58	9.889	0.511	0.489	0.334	
2.69	10169	0.420	0.460	0.175	

La constante de equilibrio de la **reacción** total a 350 °F es 35.

96. Potter y **Baron**³⁴ estudiaron la **reacción**



³³G. Thodos y L. F. Stutzmann, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 413 (1958).

³⁴C. Potter y S. Baron, *Chem. Eng. Progr.*, **47**, 473 (1951).

a presión atmosférica, usando como catalizador carbón activado. Los estudios preliminares mostraron que la velocidad de la reacción no depende de la velocidad de masa de los gases a través del reactor. El análisis de los datos de velocidad indicó que la reacción tiene lugar por la adsorción del Cl₂ y del CO en la superficie del catalizador y una reacción de superficie entre los complejos adsorbidos. Se supone que la reacción de superficie, mas bien que la adsorción o la desorción, es la que controla la velocidad total de la reacción. Además, las mediciones preliminares de adsorción indican que el cloro y el fósforo se adsorbían fácilmente en el catalizador, no así el monóxido de carbono. Por tanto, la constante de equilibrio de adsorción del monóxido de carbono, aun cuando no es cero, se consideró despreciable con respecto a la del Cl₂ y del COCl₂.

(a) Con base en esta información desarrolle una expresión para la velocidad de la reacción en términos de las presiones parciales en la corriente global de fase gaseosa. La reacción es irreversible. (b) Determine los mejores valores para las constantes de equilibrio de adsorción para el Cl₂ y el COCl₂ y el producto $\bar{C}_m k_s K_{CO}$, a partir de los siguientes datos experimentales, para los cuales la temperatura fue 30.6 °C, el tamaño del catalizador 6 a 8 mallas y

- \bar{C}_m = concentración total de centros activos, en moles por gramo de catalizador
- k_s = constante específica de la velocidad de la reacción de superficie
- K_{CO} = constante de equilibrio de adsorción del CO.

moles	r , g/(h)(g catalizador)	Presión parcial, atm		
		CO	Cl ₂	COCl ₂
0.00414		0.406	0.352	0.226
0.00440		0.396	0.363	0.231
0.00241		0.310	0.320	0.356
0.00245		0.287	0.333	0.376
0.00157		0.253	0.218	0.522
0.00390		0.610	0.113	0.231
0.00200		0.179	0.608	0.206

Suponga que las partículas catalíticas de 6-8 mallas son suficientemente pequeñas como para que la superficie de los poros sea efectiva en su totalidad. 9-7. Potter y Baron hicieron también mediciones a otras temperaturas, y sus resultados a 42.1, 52.5 y 64.0 °C se muestran a continuación. Supóngase que las constantes de equilibrio de adsorción y la constante de velocidad k_s , corresponden a una ecuación de la forma $y = ae^{-b/RT}$, donde a y b son constantes y y es $K_{CO_2}, K_{COCl_2}, \text{ o } \bar{C}_m k_s K_{SO}$.

T, °C	$r \times 10^3$, moles g/(h) (g catalizador)	Presión parcial, atm		
		CO	Cl ₂	COCl ₂
42	488	0.206	0.578	0.219
42	10.73	0.569	0.194	0.226
42	134	0.128	0.128	0.845
42	918	0.397	0.370	0.209
42	910	0.394	0.373	0.213
52	14.28	0.380	0.386	0.234
52	15.46	0.410	0.380	0.210

T, °C	r × 10 ³ , moles g/(h) (g catalizador)	Presión parcial, atm		
		co	Cl ₂	COCl ₂
52.5	6.00	0.139	0.142	0.118
52.5	3.68	0.218	0.122	0.660
64.0	25.14	0.412	0.372	0.216
64.0	24.46	0.392	0.374	0.234
64.0	13.78	0.185	0.697	0.118
64.0	8.29	0.264	0.131	0.605

Determine los valores de **a** y **b** para cada caso.

98. Remicker y Gates³⁵, investigaron la reacción en fase líquida entre el fenol y la acetona para producir **bisfenol A** y agua a 364 K. El catalizador era un copolímero de estireno sulfonado-divinilbenceno. La reacción es

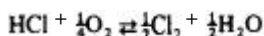


Obtenga una ecuación de velocidad basada en los siguientes etapas elementales (**A** = acetona, **-SO₃H** = grupo activo del polímero, **P** = fenol, **I** = alcohol terciario intermedio):

- (a) Adsorción reversible de acetona.
- (b) Reacción reversible de la acetona adsorbida con fenol (no adsorbido), para producir el intermedio adsorbido de alcohol terciario.
- (c) Reacción superficial irreversible entre el fenol adsorbido y el alcohol terciario adsorbido, para producir agua adsorbida y **bisfenol A** (no adsorbido).

Suponga que la etapa que controla es la (c). Este mecanismo es una aproximación del desarrollo más preciso de Remicker y Gates.

99. El proceso Deacon para producir cloro se basa en la reacción catalítica de fase gaseosa



Furusaki³⁶ estudió la cinética de esta reacción reversible, con un catalizador de **CuCl₂, KCl, SnCl₂** sobre sílice en diferentes reactores diferenciales e integrales. La velocidad de desaparición del **HCl** se correlaciona por medio de la ecuación

$$r = \frac{k[C_{HCl} C_{O_2}^{1/4} - (1/K)C_{Cl_2}^{1/2} C_{H_2O}^{1/2}]}{[1 + K_1 C_{HCl} + K_2 C_{Cl_2}]^2}$$

- (a) Describa una serie de etapas fundamentales de **adsorción** y reacción superficial que produzca esta expresión de velocidad.
- (b) Los datos de velocidad a 350 °C, obtenidos en el reactor diferencial con una alimentación de **HCl** y aire (sin **Cl₂** o **H₂O**) son como sigue:

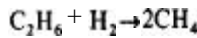
³⁵ *AIChE J.*, 20, 833 (1974).

³⁶ Shintaro Furusaki, *AIChE J.*, 19, 1009 (1973).

Velocidad x 10 ⁶ mg/(g catalizador(s))	C _{HCl} x 10 ⁶ ml mg/cm ³
10.5	0.24
11.2	0.27
10.3	0.33
13.5	0.44
12.8	0.45
15.2	0.68
15.3	0.74
15.7	0.89

Con base en estos datos, evalúe tantas constantes k , K_1 y K_2 como le sea posible.

9-10. Los datos de velocidad intrínseca de la hidrogenólisis de **etano**³⁷

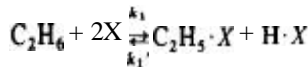


sobre catalizadores metálicos (como Ni, Co), obedecen la ecuación empírica

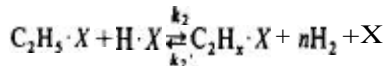
$$r = k C_{C_2H_6}^a C_{H_2}^b$$

Los **parámetros** k , a y b dependen del catalizador. Supóngase que el mecanismo es:

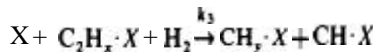
1. Adsorción reversible de C_2H_6 sobre un centro catalítico



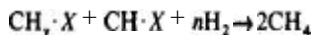
2. Extracción de hidrógeno



3. Reacción del H_2 para romper el enlace C — C



4. Reacción posterior del H_2 para producir CH_4



A. Obtenga una ecuación de velocidad a partir del mecanismo postulado, suponiendo que la velocidad está controlada por la etapa 3 (que es irreversible) y que se puede aplicar la hipótesis del estado estacionario para obtener la concentración de C_2H_6 adsorbido.

B. ¿Será la ecuación empírica una buena aproximación para el resultado obtenido en A?

9-11. Los datos de oxidación de soluciones acuosas de ácido fórmico con oxígeno disuelto sobre un catalizador comercial de **CuO-ZnO a 200 — 240 °C**, sugieren³⁸ una **relación de pri-**

³⁷ J. H. Sinfelt, *Cat. Rev.*, 3, 175 (1970).

³⁸ G. Baldi, S. Coto, C-K. Chow y J. M. Smith, (1974).

mer orden tanto para el oxígeno molecular como para el ácido fórmico. Los datos preliminares muestran que el catalizador puede reducirse en presencia de ácido fórmico en solución, que no contiene oxígeno, para después reoxidarse con el oxígeno añadido a la solución que fluye sobre el lecho catalítico. Por tanto, parece tratarse de un mecanismo redox.

A. Sugiera un mecanismo y registre las suposiciones necesarias para explicar los datos experimentales (esto es, los efectos de primer orden del oxígeno y el ácido fórmico).

B. Algunos de los valores dados a 25 °C son como sigue:

$C_{O_2} \times 10^7$ ml g/cm ³	(Velocidad/&) cm ³ /(g)(min)
25	32
60	63
12	74
100	106

$$(C_{AF} = 28.7 \times 10^{-7} \text{ mol g/cm}^3)$$

AF = ácido fórmico

$C_{FA} \times 10^7$ ml g/cm ³	Velocidad/ C_{O_2} cm ³ /(g)(min)
12	14
18	20
20	20
23	23
30	32
63	74
96	110

$$[C_{O_2} = 10 \times 10^{-7} \text{ mol g/cm}^3]$$

Para $C_{O_2} = 10.9 \times 10^{-7}$ y $C_{AF} = 28.7 \times 10^{-7}$ mol g/cm³, los datos para el efecto de la temperatura sobre la velocidad son:

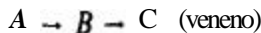
$t, \text{ }^\circ\text{C}$	20	22	25	25	28
(Velocidad) x $10^5 \text{ cm}^3/(\text{mol g})(\text{s})$	57	39	18	088	053

Con esta información, determine las constantes k_0 y E en la siguiente expresión de constante de velocidad de segundo orden:

$$k_2 = k_0 \exp(-E/R_A T)$$

9-12. Obtenga una expresión para la velocidad en función del tiempo para las reacciones principal y de envenenamiento, ambas de primer orden, en un reactor de suspensión. El reactor opera por lotes tanto para las partículas catalíticas sólidas como para la mezcla líquida reaccionante. La desactivación ocurre por bloqueo de los centros activos con el veneno C, que se produce del reactante A, en paralelo con la formación del producto deseado B. (La resolución se simplifica dividiendo las ecuaciones de velocidad de formación de B y C para eliminar el tiempo como variable. Nótese que en un reactor por lotes, el tiempo de desactivación es igual al tiempo de reacción.)

9-13. Reconsidere el Prob. 9-12 para un envenenamiento en serie en el que las reacciones son:



Suponga en este caso que la velocidad de producción de C es mucho menor que la velocidad de formación de B a partir de A (envenenamiento lento). Esto significa que la concentración de B es igual a la concentración inicial de A menos la concentración de A en cualquier momento.

PROCESOS DE TRANSPORTE EXTERNO EN REACCIONES HETEROGENEAS

Independientemente de qué tan activa sea una partícula catalítica, sólo puede ser efectiva si los reactantes pueden llegar a dicha superficie. La transferencia de **reactante** del fluido global a la superficie externa de la partícula catalítica requiere de una fuerza impulsora, que es en este caso la diferencia de concentraciones. El que esta diferencia de concentraciones entre el fluido global y la superficie de la partícula sea significativa o despreciable, depende de las características de la velocidad *en el* fluido cercano a la superficie, de las propiedades físicas del fluido, y de la velocidad intrínseca de la reacción química en el catalizador; esto es, depende del coeficiente de transferencia de masa entre el fluido y la superficie, y de la constante de velocidad para la reacción catalítica. En cualquier caso, la concentración de reactante en la superficie catalítica es inferior a la que prevalece en el fluido global. Por tanto, la velocidad observada, esto es, la velocidad *total*, es más baja que la correspondiente a la concentración de reactantes en el fluido *global*.

El mismo tipo de razonamiento sugiere que existirá una diferencia de temperatura entre el fluido global y la superficie del catalizador. Su magnitud dependerá del coeficiente de transferencia de calor entre el fluido y la superficie catalítica, de la constante de velocidad de reacción y del calor de reacción. Si la reacción es endotérmica, la temperatura de la superficie del catalizador será inferior a la del fluido global (Fig. 10-1), y la velocidad que se observe será menor que la correspondiente a la temperatura del fluido global; las resistencias a las transferencias de masa y de energía se complementan entre sí. Si la reacción es exotérmica, la temperatura de la superficie del catalizador será superior a la del fluido global. Por tanto, la velocidad total puede ser mayor o menor que la que corresponde a las condiciones del fluido global; aumenta cuando la temperatura se eleva, y disminuye cuando se reduce la concentración de reactantes.

Nuestro objetivo en este capítulo consiste en estudiar cuantitativamente la forma en que estos procesos afectan a la velocidad, la cual es la velocidad que necesitamos para **diseñar** reactores heterogéneos. A estos procesos se les llama *externos* para

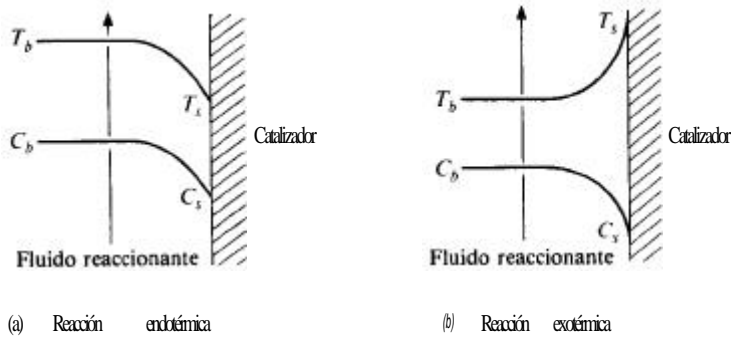


Fig. 10-1 Perfiles externos de concentración y temperatura para reacciones catalíticas fluido-sólido.

dar a entender que **están** completamente *separados* de la reacción en la superficie catalítica, aunque en serie con ella. En los catalizadores porosos, tanto la reacción como las transferencias de masa y de calor se verifican en el mismo lugar en el *interior* del gránulo catalítico. El análisis cuantitativo de este tipo de situación exige considerar **simultáneamente** las etapas físicas y químicas. En el Cap. II se estudiará el efecto de estos procesos físicos internos.

Los coeficientes de transferencia de masa y de energía entre un fluido y un catalizador dependen del flujo y de la distribución geométrica del fluido y las partículas catalíticas. En otras palabras, dependen del tipo de reactor. Por ejemplo, estos coeficientes son diferentes en un sistema de lecho fijo, donde el fluido fluye alrededor de partículas estacionarias, y en un lecho fluidificado, en el que las partículas y el fluido **están** en movimiento. En este capítulo se considera primero el caso de lechos fijos y después se estudian los reactores fluidificados y de tres fases (de suspensión y percoladores).

Al **diseñar** un reactor supondremos que se cuenta con una ecuación para la velocidad **intrínseca**, esto es, la velocidad en términos de concentraciones y temperaturas en la superficie del catalizador. Con respecto a los efectos de transporte externo, el problema consiste en evaluar una velocidad *total* para cualquier conjunto de concentraciones y temperaturas del fluido global. Esto se logra usando las ecuaciones de transferencia de calor y de masa que sirven para evaluar las concentraciones y la temperatura en la superficie catalítica. De esta manera, los valores de C y T en la superficie se usan en la ecuación de velocidad intrínseca para determinar la velocidad total. La otra forma del problema es la interpretación de mediciones de laboratorio para obtener una ecuación de la velocidad intrínseca. En este caso se conoce la velocidad para un conjunto de condiciones globales de concentración y temperatura. Las ecuaciones de transferencia de calor y de masa así obtenidas, se usan para evaluar las concentraciones y temperaturas en la superficie. Entonces, estos valores pueden relacionarse con la velocidad medida para buscar una ecuación de velocidad intrínseca de acuerdo a los métodos del Cap. 9. En los ejemplos de este capítulo se consideran ambos tipos de problemas.

REACTORES DE LECHO FIJO

Los reactores de lecho fijo (o empacado) se refieren a sistemas de dos fases en los que el fluido reaccionante fluye a través de un tubo lleno de partículas o gránulos catalíticos estacionarios. En estos reactores, habrá regiones cerca de la superficie externa de las partículas en las que la velocidad del fluido será muy baja. En estas regiones, que resultan especialmente evidentes cerca de los puntos de contacto entre las partículas, la transferencia de masa y energía entre el fluido global y la superficie del gránulo se produce primordialmente por conducción. A medida que aumente la distancia de la superficie, el mecanismo dominante será la convección. La complejidad de las trayectorias de flujo alrededor de un gránulo individual suspendido en una corriente de fluido es considerable. Cuando esto se combina con interacciones entre los gránulos, tal como sucede en los reactores de lecho fijo, el problema de predecir o correlacionar las velocidades *locales* no tiene solución en la actualidad. Por tanto, las velocidades de transporte se definen por lo general en términos de un coeficiente *promedio* de transferencia de calor o de masa. Aun cuando los datos experimentales muestran que existen variaciones, se supondrá también que el coeficiente promedio puede aplicarse a *toda* la superficie del gránulo. Con estas suposiciones es posible usar un solo valor del coeficiente de transferencia de calor o de masa, para describir las velocidades de transferencia entre el fluido global y la superficie de los gránulos.

El error que se introduce al usar un coeficiente promedio no es tan serio como podría suponerse, pues las correlaciones entre el coeficiente de transferencia de masa, k_m , y el coeficiente de transferencia de calor, h , están basadas en datos experimentales para lechos de partículas (véase la **Sec.** 10-2). Es decir, los resultados experimentales son, por lo general, para valores promedio de los coeficientes. Por otra parte, Gillespie y cols.¹ han llevado a cabo un interesante estudio de la variación del coeficiente de transmisión de calor con respecto a la posición del gránulo en el lecho y con la localización en la superficie de un gránulo. Los resultados mostraron que los valores de h eran más bajos para las primeras dos capas de gránulos (medidas desde la entrada) que en el resto **del** lecho. Además, el coeficiente resultaba mayor cerca de la pared del lecho que en la sección central del tubo cilíndrico, debido probablemente a la mayor velocidad que existe a una distancia aproximadamente igual al **tamaño** de un gránulo desde la **pared**.² Los coeficientes locales también variaban con la posición; los valores más altos se obtuvieron en la superficie perpendicular a la dirección del flujo global en el lecho. Petersen³ ha descrito la situación de los intentos analíticos para predecir las variaciones locales de h .

En los problemas de **diseño** de reactores, se supone que se conoce la velocidad en el interior del centro catalítico (Cap. 9). También se cuenta con valores para la temperatura y las concentraciones del fluido global. Con esto se calcula la velocidad total mediante la resolución simultánea de las ecuaciones para la velocidad de **reac-**

¹ B. M. Gillespie, E. D. Grandall y J. J. Cabery, *AIChE J.*, 14 483 (1968).

² C. E. Schwartz y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1209 (1953).

³ E. E. Petersen, "Chemical Reaction Analysis", Págs. 129-164, Prentice-Hall, Inc., Englewood

ción y transferencia de masa y energía, y en el proceso se eliminan las concentraciones desconocidas en la superficie del gránulo catalítico. Si todas las ecuaciones son lineales con respecto a las concentraciones superficiales y las temperaturas, es posible resolverlas analíticamente, tal como lo ilustran las Ecs. (10-5) y (10-6). Si algunas ecuaciones no son lineales, es necesario resolverlas por medios numéricos. Cuando el objetivo es una ecuación de velocidad intrínseca, la velocidad global se obtiene directamente de las mediciones experimentales; por ejemplo, a partir de datos de reactores diferenciales o integrales, tal como se explicó en la **Sec. 4-3**, o de otros tipos de reactores de laboratorio, como se describe en el Cap. 12. La velocidad total puede usarse en las ecuaciones de transferencia de masa y energía, para determinar las concentraciones y la temperatura en la superficie del gránulo catalítico. Después, estos valores de superficie tienen que corresponder con la velocidad observada para poder establecer la forma de la ecuación de velocidad mediante el procedimiento descrito en el Cap. 9.

Antes de proceder con ilustraciones cuantitativas, consideremos el efecto cualitativo de las resistencias externas sobre las velocidades de reacción (**Sec. 10-1**), resumiendo la **información** disponible para coeficientes de transferencia de masa y de calor (**Sec. 10-2**).

10-1 Efecto de los procesos físicos sobre las velocidades de reacción observadas

Supóngase que una reacción gaseosa irreversible sobre un catalizador *sólido* es de orden n . En estado estable, la velocidad, expresada por unidad de masa de catalizador, puede describirse bien en términos de la velocidad de difusión del gas global a la superficie, o en términos de la velocidad en la superficie. Estas expresiones ($C =$ concentración del **reactante** son:

$$r_p = k_m a_m (C_b - C_s) \quad (10-1)$$

$$r_p = k C_s^n \quad (10-2)$$

donde C_b y C_s son las concentraciones en el gas global y en la superficie, respectivamente. En la primera expresión, k_m (en centímetros por segundo), es el coeficiente de transferencia de masa entre el gas global y la superficie sólida, y a_m es el **área** de la superficie externa por unidad de masa del gránulo. Supóngase que la constante de velocidad de reacción k es mucho mayor que $k_m a_m$. Bajo estas condiciones, C_s tiende a cero y la **Ec. (10-1)** muestra que la velocidad por gránulo es

$$r_p = k_m a_m C_b \quad (10-3)$$

En el otro extremo, k es mucho menor que $k_m a_m$. Entonces, C_s tiende a C_b y la velocidad, de acuerdo con la **Ec. (10-2)** es

$$r_p = k C_b^n \quad (10-4)$$

La **Ec.** (10-3) representa el caso en el que la difusión controla el proceso total. La velocidad esta determinada por $k_m a_m$; la cinética de la etapa química en la superficie catalítica no es importante. La **Ec.** (10-4) da la velocidad cuando la resistencia a la transferencia de masa es despreciable con respecto a la de la etapa química, esto es, cuando la cinética de la reacción superficial controla a la velocidad.

Considérese el caso para el que el verdadero orden de la **reacción** superficial es 2 de acuerdo con la **Ec.** (10-2), pero la difusión controla a la velocidad, por lo que se puede aplicar la **Ec.** (10-3). Los datos experimentales **graficados** en forma de la velocidad en función de C_b darían una línea recta. Si no se considerara la difusión, y se empleara la **Ec.** (10-2) para interpretar los datos, el orden sería unitario, lo que constituiría una **conclusión** errónea. Este ejemplo simple ilustra que al no considerar las transferencias externas de masa, se puede llegar a conclusiones falsas relativas a la cinética de una reacción catalítica.

Cuando la resistencia a la difusión y a la reacción ambas son significativas, las **Ecs.** (10-1) y (10-2) pueden resolverse fácilmente para la concentración superficial desconocida. Este resultado para C_s puede sustituirse en la **Ec.** (10-1), y así obtener una expresión para la velocidad en términos de la concentración global C_b . Esto se hizo en el Cap. 7 (véanse la **Sec.** 7-1 y la **Fig.** 7-1), con los siguientes resultados:

$$C_s = \frac{k_m a_m}{k + k_m a_m} C_b \quad (7-3)$$

$$r_p = k_0 C_b = \frac{1}{1/k + 1/k_m a_m} C_b \quad (7-4) \quad \text{O} \quad (10-5)$$

donde

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_m a_m} \quad (10-6)$$

Las **Ecs.** (10-5) y (10-6) muestran que para los casos intermedios, la velocidad que se observa es una función tanto de la constante de velocidad de la **reacción** k , como del coeficiente de transferencia de masa k_m . En un problema de **diseño**, k y k_m tendrían valores conocidos, por lo que las **Ecs.** (10-5) y (10-6) dan la velocidad total en términos de C_b . Por **otra parte** k_0 se puede medir al interpretar los datos cinéticos de laboratorio. Si se conoce k_m , k puede calcularse de la **Ec.** (10-6). En el caso de que la reacción no sea de primer orden, las **Ecs.** (10-1) y (10-2) no pueden combinarse fácilmente para eliminar C_s . El enfoque preferido consiste en utilizar el coeficiente de transferencia de masa para evaluar C_s y después aplicar la **Ec.** (10-2) para determinar el orden de la reacción, n , y el valor numérico de k .⁴ Olson y cols.⁵ han descrito un ejemplo usando este procedimiento.

⁴ **Nótese** que no es necesario que la cinética de la reacción superficial se exprese como un caso simple de orden n como se hizo en la **Ec.** (10-2). El procedimiento es igualmente aplicable a la forma de la **ecuación** de velocidad desarrollada en el Cap. 9 [por ejemplo, la **Ec.** (9-21)].

⁵ R. W. Olson, R. W. Schuler y J. M. Smith, **Chem. Eng. Progr.**, 46, 614 (1950).

Los efectos de la difusión también pueden conducir a una energía de activación falsa. Supóngase que se miden las velocidades de reacción totales para un gránulo catalítico no poroso a diferentes temperaturas, y que la velocidad superficial es de primer orden. Las velocidades que se observan pueden usarse para calcular la constante de velocidad total k_0 a partir de la Ec. (10-5). Si arbitrariamente despreciamos la difusión externa, se podría calcular una energía de activación aparente, E' con base en la ecuación de Arrhenius,

$$k_0 = A' e^{-E'/R_g T} \quad (10-7)$$

donde A' es el factor de frecuencia aparente. Este resultado daría un valor de E erróneo si la difusión externa representara una resistencia significativa. De hecho, los puntos de los datos para diferentes temperaturas no formarían una línea recta, sino que sería una curva, tal como lo muestra la línea continua de la Fig. 10-2. Esto puede verse al reordenar la Ec. (10-6) en la siguiente forma:

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_m a_m} = \frac{e^{E/R_g T}}{A} + \frac{1}{k_m a_m}$$

o

$$k_0 = \frac{A k_m a_m e^{-E/R_g T}}{k_m a_m + A e^{-E/R_g T}} \quad (10-8)$$

donde $A e^{-E/R_g T}$ sustituye a la constante de velocidad real, k , de la etapa superficial. En este caso, E es la energía de activación verdadera de la reacción superficial. Puesto que el coeficiente de transferencia de masa depende muy poco de la temperatura, la Ec. (10-8) muestra que k_0 tiende a un valor casi constante e igual a $k_m a_m$ a temperaturas muy elevadas. A temperaturas bajas, $k_0 \approx A e^{-E/R_g T}$, puesto que $k_m a_m$ es el término dominante en el denominador, se obtiene entonces una línea recta en la gráfica de Arrhenius. La Fig. 10-2 ilustra estos resultados. A temperaturas bajas se obtiene una línea recta, y su pendiente daría la energía de activación correcta de la reacción superficial. A temperaturas más elevadas se obtiene una curva que llega a aplanarse hasta formar una línea casi horizontal. En esta región, E' variará con la temperatura. Cuando los datos de velocidad experimentales para reacciones catalíticas fluido-sólido forman una línea curva, tal como sucede en la Fig. 10-2, es probable que las resistencias a la difusión externa sean importantes.

Estas ilustraciones de la importancia de las resistencias a la transferencia externa de masa se han basado en condiciones isotérmicas. Las diferencias de temperatura debidas a la resistencia a la transferencia externa de calor, también pueden ser importantes. Las situaciones no isotérmicas se considerarán en la Sec. 10-3.

10-2 Coeficientes de transferencia de masa y de calor (fluido-partícula) en lechos empacados

Los coeficientes promedio del transporte entre la corriente global y la superficie de la partícula en un reactor de lecho fijo, pueden correlacionarse en términos de gru-

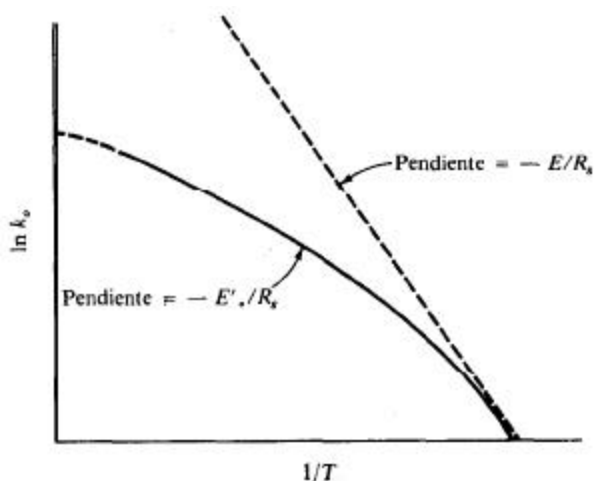


Fig. 10-2 Energías de activación verdadera (E) y aparente (E').

pos adimensionales que describen las condiciones del flujo. Para la transferencia de masa, el grupo $k_m \rho / G$ o número de Sherwood, es una función empírica del número de Reynolds $d_p G / \mu$ y del número de Schmidt $\mu / \rho \mathcal{D}$. Es muy común correlacionar los datos experimentales en términos de factores j , que se definen como las siguientes funciones de los números de Sherwood y Schmidt:

$$j_D = \frac{k_m \rho}{G} \left(\frac{a_m}{a_t} \right) \left(\frac{\mu}{\rho \mathcal{D}} \right)^{2/3} \quad (10-9)$$

El cociente (a_m/a_t) toma en cuenta la posibilidad de que el área efectiva de transferencia de masa, a_m , sea inferior al área externa total, a_t , de las partículas.⁶

Existen muchos estudios experimentales^{7,11} de transferencia de masa en lechos fijos, acompañados de resúmenes críticos y análisis de los resultados.^{12,13} Para números de Reynolds mayores de 10, la siguiente relación¹³ entre j_D y el número de Reynolds representan muy bien los datos disponibles:

$$j_D = \frac{0.458}{\epsilon_B} \left(\frac{d_p G}{\mu} \right)^{-0.407} \quad (10-10)$$

⁶ En los estudios experimentales de transferencia de masa, sólo se puede medir directamente el producto $k_m a_m$. Sin embargo, éste es el producto que se necesita para evaluar los efectos de la transferencia de masa en los reactores, tal como lo indican las Ecs. (10-5) o (JO-S).

⁷ D. Thoenes y H. Kramers, *Chem. Eng. Sci.*, 8, 271 (1958).

⁸ R. D. Bradshaw y C. O. Bennett, *AIChE J.*, 7, 48 (1961).

⁹ J. J. Carberry, *AIChE J.*, 6, 460 (1960).

¹⁰ L. J. Petrovic y G. Thodos, *Ind. Chem. Fundam.*, 7, 274 (1968).

¹¹ E. J. Wilson y C. J. Geankoplis, *Ind. Eng. Chem.*, 5, 9 (1966).

¹² S. Whitaker, *AIChE J.*, 18, 361 (1972).

¹³ P. N. Dwivedi y S. N. Upadhyay, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 16, 157 (1977).

G = velocidad de masa (superficial) basada en el área de sección transversal del reactor vacío ($G = \mu \rho$)

d_p = diámetro de la partícula catalítica para esferas¹⁴

μ = viscosidad del fluido

ρ = densidad del fluido

D = difusividad molecular del componente transferido

ϵ_B = fracción de espacios vacíos del espacio intragranular (fracción de espacios vacíos del lecho)

La transferencia de calor entre un fluido y un gránulo en un lecho fijo, se verifica por la misma combinación de procesos moleculares y de convección que describen a la transferencia de masa. La ecuación **análoga** a la (10-9) para transferencia de calor es

$$j_H = \frac{h}{c_p G} \left(\frac{a_m}{a_t} \right) \left(\frac{c_p \mu}{k_f} \right)^{2/3} \quad (10-11)$$

El coeficiente de transferencia de calor \hat{h} se define en términos de la diferencia de temperatura entre el fluido global, T_b , y la superficie, T_s , como

$$Q'_L = h a_m (T_s - T_b) \quad (10-12)$$

donde Q' es la velocidad de transferencia de calor por unidad de masa de catalizador. Aunque las correlaciones que aparecen en la bibliografía algunas veces diferencian j_H de j_D , la validez de la diferencia (en ausencia de radiación) es incierta. Por consiguiente, la **Ec.** (10-10) también puede usarse **para j_H** , de acuerdo con la analogía original propuesta por **Chilton** y Colburn.¹⁵ A temperaturas superiores a 400 °C y para partículas grandes ($\geq 1/4$ "), la transferencia de calor por radiación puede ser **importante**.¹⁶

La relación entre las diferencias de temperatura y de concentración entre el fluido y la superficie del gránulo, puede establecerse combinando las correlaciones para k_m y h . De esta forma, un balance de energía en el gránulo requiere que, en estado estable,

$$k_m a_m (C_b - C_s)(-AH) = h a_m (T_s - T_b) \quad (10-13)$$

Usando las Ecs. (10-10) y (10-11) para k_m y k , se obtiene

$$T_s - T_b = (C_b - C_s) \frac{-\Delta H}{c_p \rho} \left(\frac{c_p \mu / k_f}{\mu / \rho \mathcal{D}} \right)^{2/3} \left(\frac{j_D}{j_H} \right) \quad (10-14)$$

¹⁴ Para otras formas, el valor aproximado de partícula no esférica.

d_p es el de una esfera con la misma área externa que la

¹⁵ T. C. Chilton y A. P. Colburn, *Ind. Eng. Chem.*, 26, 1183 (1934).

¹⁶ W. B. Argo y J. M. Smith, *Chem. Engr. Prog.*, 49, 443 (1953).

Esta **expresión** puede usarse para evaluar la diferencia de temperatura a partir de $C_b - C_s$. Para muchos gases, el **número de Lewis**, esto es, la relación entre los números de Prandtl y Schmidt, es de aproximadamente 1.0 y, además, $j_c \sim j_D$. Por consiguiente, para la mayoría de los gases, la **Ec. (10-14)** se reduce en forma aproximada a

$$T_s - T_b = \frac{-\Delta H}{c_p \rho} (C_b - C_s) \tag{10-15}$$

Si la velocidad total es afectada por la difusión, de tal forma que $C_b - C_s$ sea apreciable, la **Ec. (10-15)** muestra que es posible que existan diferencias de temperatura significativas entre el fluido y el gránulo. De hecho, la forma en que se relacionan las propiedades en la **Ec. (10-14)** es tal, que es posible que $T_s - T_b$ sea apreciable aun cuando $C_b - C_s$ sea muy **pequeña**.¹⁷ Por tanto, la transferencia externa de calor puede afectar a la velocidad global cuando la resistencia a la transferencia externa de masa es despreciable. Por ejemplo, diversos **experimentos**¹⁸ sobre la oxidación del **hidrógeno** ($H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$) con un catalizador de platino sobre alúmina, produjeron valores de $T_s - T_b$ tan altos como 115 °C, mientras que la diferencia fraccionaria de concentraciones $(C_b - C_s)/C_b$ fue inferior a 5%. Cuando la resistencia a la transferencia de masa no es despreciable, se **observan**¹⁹ valores de $T_s - T_b$ mayores que éstos. En el caso extremo en el que la transferencia externa de masa controla a la velocidad total [$C_s \rightarrow 0$], la **Ec. (10-15)** muestra que el valor máximo de $T_s - T_b$ corresponde a la elevación **adiabática** de la temperatura, $(-\Delta H)C_b/c_p \rho$, de la reacción.

Una de las modificaciones del reactor de lecho fijo es la que incluye una serie de tamices o rejillas del sólido catalítico sobre el que fluye el fluido reaccionante. Este método se emplea algunas veces para reacciones de oxidación; por ejemplo, las oxidaciones de acetaldehído a ácido acético usando tamices de plata como catalizador. Este tipo de reacciones suelen estar caracterizadas por constantes de velocidad elevadas, por lo que la transferencia de masa de los reactantes del fluido a la superficie sólida, puede constituir una parte significativa de la resistencia total. Gay y Maughan²⁰ han reportado datos de transferencia de masa usando tamices simples. La expresión que correlaciona los datos tiene la forma

$$j_D = \frac{\epsilon k_m \rho}{G} \left(\frac{\mu}{\rho \mathcal{D}} \right)^{2/3} = C \left(\frac{4G}{\beta \mu} \right)^{-m} \tag{10-16}$$

donde ϵ es la porosidad del tamiz simple, β es el área de transferencia externa de calor del tamiz por unidad de volumen; esto es, la recíproca del radio hidráulico del tamiz, y los otros símbolos son los mismos que se definieron para la **Ec. (10-9)**. Los

¹⁷ John Hutchings y J. J. Carey, *AICHE J.*, 12, 20 (1966).
¹⁸ J. Maymo y J. M. Smith, *AICHE J.*, 12, 845 (1966).
¹⁹ C. N. Satterfield y H. Resnick, *Chem. Eng. Prog.*, 50, 504 (1954); F. Yoshida, D. Ramaswami y O. Hogen, *AICHE J.*, 8, 5 (1962).
²⁰ B. Gay y R. Maughan, *Intern. J. Heat Mass Transfer*, 6, 227 (1963).

Tabla 10-1 Coeficientes C y m en la Ec.(10-16).

Tamaño de malla de tamiz	C	m	ϵ	β, pie^{-1}
10	262	0.73	0.817	390
16	426	0.85	0.795	535
24	280	0.81	0.763	858
60	146	0.77	0.690	2080

coeficientes C y m se dan en la Tabla 10-1 para los cuatro tamaños de tamiz investigados. Coppage y London²¹ obtuvieron resultados de transferencia de calor para tamices similares.

Para una matriz de 20 o más tamices se encontró²² que los datos de transferencia de calor siguen las líneas j_H de la Fig. 10-3. Las curvas que se muestran corresponden a los extremos de porosidad. Para valores intermedios, las curvas quedarán situadas entre las dos que se incluyen en la figura. El número de Reynolds para la Fig. 10-3 se define como

$$Re' = \frac{4r_H G}{\mu} \tag{10-17}$$

donde el radio hidráulico r_H es

$$r_H = L \frac{A_f}{A_h} \tag{10-18}$$

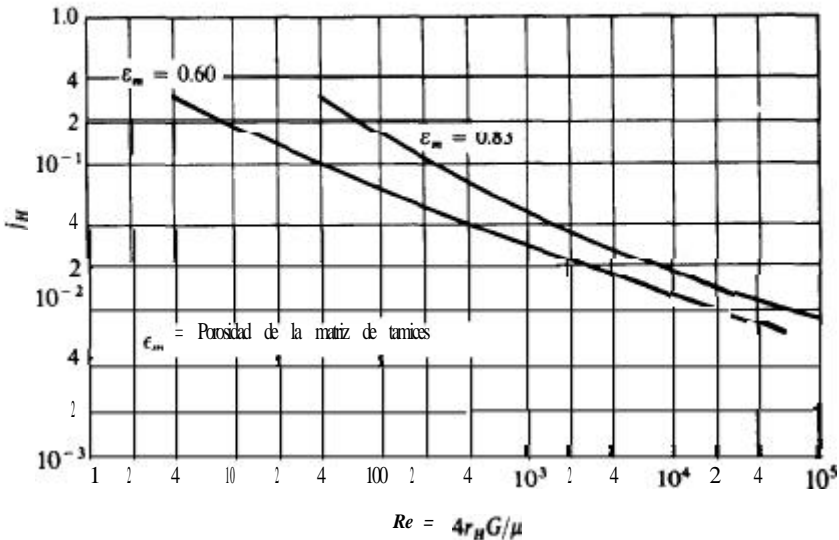


Fig. 103 Correlación de transferencia de calor para una matriz de tamices.

²¹ J. E. Coppage y A. L. London, *Chem. Eng. Progr.*, 52, 57 (1956).

²² A. L. London, J. W. Mitchell y W. A. Sutherland, *ASME J. Heat Transfer*, 82, 199 (1960).

- L = longitud de la matriz de tamices en la dirección del flujo
- A_f = área total de la sección transversal del tamiz, multiplicada por la porosidad ϵ_m de la matriz de tamices
- A_s = área de transferencia del calor de la matriz de tamices
- G = velocidad de masa basada en A_f

103 Tratamiento cuantitativo de los efectos de transporte externo

Se necesitan cuatro ecuaciones para el estudio de los efectos del transporte externo: una para cada *transferencia*, de masa y de energía, a la superficie catalítica, y dos ecuaciones de velocidad de *reacción*, una para la masa transformada y la otra para la energía involucrada a causa de la reacción. Supondremos por simplicidad, cinéticas de primer orden para las ecuaciones de la reacción, observando que el método de aplicación de ecuaciones es igual para las cinéticas no lineales (véase el Ej. 10-2). También limitaremos la discusión en esta sección a una sola reacción; la selectividad en sistemas reaccionantes múltiples se considera en la **Sec.** 10-5.

Las velocidades de transferencia de masa y energía son las Ecs. (10-1) y (10-12), y la masa transformada en la reacción está dada por la **Ec.** (10-2) con $n = 1$. La correspondiente energía desprendida en la reacción es

$$Q'_R = (-\Delta H)r_p = (-\Delta H)A(e^{-E/R_0T_1})C_s \quad (10-19)$$

donde la segunda igualdad se obtiene expresando k en términos de la función de Arrhenius de la temperatura.

A. Comportamiento isotérmico. Los Ejs. 10-1 y 10-2 ilustran las aplicaciones para el comportamiento isotérmico de estas ecuaciones, en problemas de **diseño** consistentes en calcular la velocidad total y en el problema de la interpretación de cinéticas de laboratorio. Para este tratamiento, sólo se necesitan ecuaciones como la (10-1) y la (10-2) para la transferencia y conversión de masa del reactante. Después se analiza el comportamiento no isotérmico en los Ejs. 10-3 y 10-4.

Ejemplo 10-1. Se han **medido**²³ velocidades de oxidación de SO₂ con aire en un reactor diferencial de lecho fijo. El catalizador de platino estaba depositado solamente en la superficie **externa**²⁴ de gránulos cilíndricos de Al₂O₃ de $1/8'' \times 1/8''$, de tal manera que los efectos de transporte intragranular resultaban despreciables. También se midieron las composiciones gaseosas globales de entrada y salida del reactor y sus velocidades de flujo. Por tanto, fue posible calcular la velocidad global con la ecuación **usual** para reactores diferenciales [la **Ec.** (4-5)

²³ R. W. Olson y J. M. Smith, *Chem. Eng. Prog.*, **42**, 614 (1950).

²⁴ Por lo general, los catalizadores de metales nobles se preparan de tal manera que el metal activo sólo penetra a una distancia **pequeña** en los poros del portador inerte (como la alúmina). Por tanto, la difusión intragranular no reduce la efectividad del catalizador (véase el Cap. 11).

Tabla **10-2**

Conversión media de	SO ₂	r _p , moles (g SO ₂ /(h) catalizador)	p _b , atm		
			SO ₂	SO	O ₂
0.1		0.0956	0.0603	0.0067	0.201
0.6		0.0189	0.0273	0.0409	0.187

con la masa de los gránulos catalíticos sustituyendo al volumen del reactor]. El objetivo del estudio era determinar la importancia de la resistencia a la difusión externa por medio del cálculo de la magnitud de $C_b - C_s$. Si esta diferencia es apreciable, se deberán usar los valores de C_s y así desarrollar una ecuación para la velocidad intrínseca. En la Tabla 10-2 se muestran velocidades totales experimentales para dos niveles de conversión de SO₂ a SO. Evalúe la diferencia de concentraciones del SO₂ entre el gas global y la superficie del gránulo y comente la importancia de la difusión externa. Desprecie las posibles diferencias de temperatura. Los gases pasan a través del reactor a una velocidad superficial de masa de 147 lb/(h)(pie)² o 0.199 kg/(m)²(s) y a una presión de 790 mm Hg, o 105 x 10³ Pa (pascals). La temperatura de los gránulos catalíticos era de 480 °C (753 K) y el gas de alimentación contenía 6.42 mol % de SO₂ y 93.58 mol % de aire. Suponga que las propiedades del gas corresponden a las del aire. El área externa de los gránulos catalíticos era de 5.12 pie²/(lb de granulos), y la fracción de espacios vacíos del lecho era 0.43.

SOLUCIÓN: Para la interpretación de los datos de laboratorio con los que se ha medido la velocidad r_p, sólo se necesita la Ec.(10-1) para evaluar C_b - C_s. Si se elimina k_ma_m de esta ecuación por medio del uso de la correlación de datos de transferencia de masa, Ec.(10-9), el resultado es

$$C_b - C_s = \frac{r_p(\mu/\rho D)^{2/3}}{a_t(G/\rho)j_D} \tag{10-20}$$

Para calcular C_b - C_s para el SO₂ a partir de esta ecuación, necesitamos evaluar los números de Reynolds y de Schmidt. A 480 °C, la viscosidad del aire es aproximadamente 0.09 lb/(h)(pie) o 3.72 x 10⁻⁵ (Pa)(s). El diámetro de partícula que se va a usar es el diámetro de una esfera con la misma área de los gránulos cilíndricos. Por tanto, πd_p² será igual a la suma de las áreas de las superficies lateral y frontal del cilindro:

$$\pi d_p^2 = \pi dL + 2 \frac{\pi d^2}{4} = \pi \frac{1}{96} \left(\frac{1}{96} \right) + \frac{2\pi}{4} \left(\frac{1}{96} \right)^2$$

$$d_p^2 = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{96} \right)^2$$

$$d_p = 0.0128 \text{ pies o } 0.00390 \text{ m}$$

El número de Reynolds es

$$\frac{0.0128(147)}{\mu} = \frac{0.09}{0.09} = 21$$

o en unidades SI,

$$\frac{0.0039(0.199)}{\mu} = \frac{3.72 \times 10^{-5}}{3.72 \times 10^{-5}} = 21$$

De la Ec. (10-10),

$$j_D = \frac{0.458}{0.43} (21)^{-0.407} = 0.31$$

Al determinar el grupo de Schmidt, el valor correcto para \mathcal{D} sería la **difusividad** molecular del trióxido de azufre en una mezcla de nitrógeno, oxígeno y dióxido de azufre, en la cual también estuvieran difundiendo el O_2 y el SO_2 . Se **dispone**²⁵ de procedimientos para evaluar difusividades en estos sistemas complejos. Sin embargo, en este caso se introduciría poco error al considerar a \mathcal{D} como la difusividad binaria del SO_2 en aire. Este valor puede estimarse con la teoría cinética de **Chapman-Enskog**. En la **Sec. 1 H** se incluyen la ecuación para \mathcal{D} y algunas ilustraciones. Con base en el Ej. 1 I-1, la difusividad molecular de SO_2 -aire es $0.629 \text{ cm}^2/\text{s}$, o $2.44 \text{ pie}^2/\text{h}$ ($6.30 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$).

La densidad del aire será

$$\frac{28.9}{359} \left(\frac{273}{480 + 273} \right) \left(\frac{790}{760} \right) = 0.0304 \text{ lb/ pie}^3 (0.487 \text{ kg/m}^3)$$

Por lo que el grupo de Schmidt es

$$\frac{\mu}{\rho \mathcal{D}} = \frac{0.09}{0.0304(2.44)} = 1.21 \text{ o } \frac{3.72 \times 10^{-5}}{0.487(6.30 \times 10^{-5})} = 1.21$$

Para una conversión de 10%, $r_p = 0.0956 \text{ mol g/(h)(g)}$ o mol lb/(h)(lb) , y $a_m = 5.12 \text{ pie}^2/\text{lb}$. Sustituyendo todos estos resultados en la Ec. (10-20) se obtiene

$$C_b = C_s = \frac{0.0956}{5.12} \frac{(1.21)^{2/3}}{0.31(147/0.0304)}$$

$$= 1.40 \times 10^{-5} \text{ mol lb/pie}^3 (16.0 \text{ mol kg/m}^3)$$

²⁵ R. C. Reid, J. M. Prausnitz y T. K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids", 3a. Ed. Cap. 11, McGraw-Hill Book Company, New York, 1977.

Los resultados numéricos son más significativos si se transforman en presiones parciales. En atmósferas, la diferencia entre las presiones global y en la superficie para el bióxido de azufre es

$$\begin{aligned}(p_b - p_s)_{\text{SO}_2} &= R_g T (C_b - C_s) = 0.73 [1.8(480 + 273)] (1.40 \times 10^{-5}) \\ &= 0.0139 \text{ atm} \\ p_s &= 0.0603 - 0.0139 = 0.0464 \text{ atm (o } 4.7 \times 10^3 \text{ Pa)}\end{aligned}$$

Por tanto, p_s es aproximadamente 23% inferior a p_b .

Si se calcula en la misma forma el valor de A_p para una conversión de **60%**, los resultados a las dos conversiones se pueden resumir como en la Tabla 10-3. Los valores relativamente altos de $p_b - p_s$ indican que la resistencia a la difusión externa es importante, aunque el efecto se reduce con la conversión más alta debido a que la velocidad es menor.

Si en el Ej. 10-1 se despreciara la difusión externa y se utilizaran valores de C_b para relacionar la velocidad de superficie con la composición (esto es, para obtener una ecuación para la etapa química en la superficie), se obtendrían errores serios, especialmente a conversiones bajas. La alta temperatura y la baja velocidad de masa conducen en este caso a grandes resistencias a la difusión externa. A temperaturas más bajas, la velocidad superficial sería inferior y a una velocidad más elevada, k_m aumentaría; ambos efectos reducirían el valor $C_b - C_s$. En investigaciones de laboratorio se ha hecho costumbre efectuar mediciones preliminares con una serie de velocidades de masa crecientes. Si todas las demás condiciones se mantienen constantes durante esta serie de corridas, la importancia de la difusión externa disminuirá al aumentar la velocidad de masa. Cuando la velocidad experimental ya no se eleva al aumentar G , la difusión externa es despreciable y $C_s \approx C_b$. Si se llevan a cabo mediciones a esta velocidad de masa, se pueden emplear concentraciones globales y así obtener una expresión para la etapa química en la superficie. La velocidad crítica debe determinarse a la temperatura máxima, para que la resistencia a la difusión sea despreciable a todas las demás temperaturas. En el Cap. 12 se describen otros métodos para eliminar las resistencias externas en los reactores de laboratorio. En lugar de hacerlo por medio de una selección de las condiciones experimentales, podemos tomar en cuenta estas resistencias calculando los valores superficiales de concentración (y temperatura), tal como se ilustra en el Ej. 10-1. Sin embargo, esto introduce una incertidumbre en los resultados, al grado que las correlaciones para k_m (y h) son erróneas.

Tabla 10-3

Nivel de conversión	Presiones parciales del SO_2 , atm				
	p_b	$p_b - p_s$	p_s	β	$(p_b - p_s)/p_b$
0.1	0.0603	0.0139	0.0464	0.0464	0.23
0.6	0.0273	0.0027	0.0246	0.0246	0.10

Ejemplo 10-2. Supóngase que se va a diseñar un reactor de lecho fijo para la oxidación de SO, usando un catalizador de platino/Al₂O₃. La ecuación de la velocidad intrínseca es la misma que se desarrolló en el Ej. 9-2, a partir de datos de velocidad experimentales. Los efectos de transporte intragranular son despreciables, pero las diferencias externas de concentración y temperatura pueden ser importantes. Supondremos condiciones isotérmicas a 480 °C para simplificar los cálculos, aun cuando esta suposición es poco realista (véase el Ej. 10-3). La velocidad superficial de masa del gas a través del lecho será 147 lb/(h)(pie)². Para demostrar el procedimiento que toma en cuenta la limitación del transporte externo de masa, calcule la velocidad global en un punto del reactor en el que las presiones globales parciales son las de la Tabla 10-2 (que corresponden a 10% de conversión).

SOLUCIÓN: La Ec. (F) del Ej. 9-2 proporciona la ecuación de Langmuir-Hinshelwood de velocidad intrínseca. Puesto que la composición de la alimentación es fija, las diversas presiones parciales están relacionadas entre sí por la estequiometría de la reacción. Por tanto, la Ec. (F) puede expresarse como la Ec. (K) del Ej. 9-2, que se escribe en la siguiente forma:

$$r = \left[\frac{p_{SO_2} p_{O_2}^{1/2} - (1/K)p_{SO_3}}{(0.176 + 12.9 p_{SO_3})^2} \right]_s, \text{ mol g(h)(g catalizador)} \quad (A)$$

Las presiones parciales (en atm) de esta expresión corresponden a la superficie catalítica. Debemos usar las Ecs. (10-1) y (A) para evaluar estas presiones superficiales a partir de los valores globales conocidos (de la Tabla 10-2). Para este problema, la Ec. (A), no lineal, reemplaza a la Ec. (10-2). Esto hace necesaria una resolución numérica. Uno de los procedimientos consiste en suponer un valor para la velocidad global y después calcular p_s para cada componente de la Ec. (10-1). En este caso específico, no existe incertidumbre acerca de la suposición inicial de la velocidad, pues se dispone del valor experimental [$r = 0.0956$ mol gSO₂/(h)(g catalizador) o 2.66×10^{-5} mol kg/(s)(kg de catalizador)] en la Tabla 10-2. La Ec. (10-1) con la Ec. (10-9) para $k_m a_m$, se transforma en la Ec. (10-20). Ya hemos usado esta ecuación [en el Ej. (10-1)] para calcular $(p_b - p_s)$ para el SO₂. El resultado es

$$(p_b - p_s) = 0.0139 \text{ atm (1.408 Pa)}$$

0

$$(p_s)_{SO_2} = 0.0603 - 0.0139 = 0.0464 \text{ atm (4.70 Pa)}$$

Para el oxígeno, la velocidad será $0.0956/2$ mol g/(h)(g catalizador), por lo que la Ec. (10-20) se transforma en

$$(C_b - C_s)_{O_2} = \frac{(0.0956)/2}{5.12} \frac{(0.81)^{2/3}}{0.31(147/0.0304)} = 5.4 \times 10^{-6} \text{ mol lb/pie}^3$$

o

$$\begin{aligned}(P_b - p_s)_{O_2} &= R_g T (C_b - C_s)_{O_2} = 0.73[1.8(753)]5.4 \times 10^{-6} \\ &= 0.0054 \text{ atm (0 550 Pa)} \\ (p_s)_{O_2} &= 0.201 \rightarrow 0.005 = 0.196 \text{ atm}\end{aligned}$$

En unidades SI:

$$(C_b - C_s)_{O_2} = \frac{2.66 \times 10^{-5}}{1.05} \frac{(0.81)^{2/3}}{0.31(0.199/0.427)} = 8.7 \times 10^{-5} \text{ mol kg/m}^3$$

y

$$\begin{aligned}(p_b - p_s)_{O_2} &= R_g T (C_b - C_s)_{O_2} = 8.314(1000)(753)(8.7 \times 10^{-5}) \\ &= 550 \text{ Pa}\end{aligned}$$

Un cálculo similar para el SO_3 nos da

$$(p_b - p_s)_{SO_3} = 0.0130 \text{ atm}$$

y

$$(p_s)_{SO_3} = 0.0067 + 0.0150 = 0.0217 \text{ atm}$$

Con estos valores de las presiones parciales en la superficie catalítica podemos usar la **Ec. (A)** para comprobar la velocidad supuesta:

$$\begin{aligned}r &= \frac{0.0464(0.196)^{1/2} - (1/73)0.0217}{[0.176 + 12.9(0.0217)]^2} \\ &= 0.097 \text{ mol lb/(h)(g catalizador)}\end{aligned}$$

Puesto que este resultado es muy similar al valor supuesto, sí se trata de la velocidad global deseada para una localización en el reactor donde la conversión es 10%.

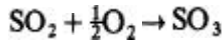
B. Comportamiento no isotérmico. En estado estable, la pérdida de calor Q_L' del catalizador, dada por la **Ec.(10-12)**, es igual al calor desprendido Q_R' debido a la reacción, expresado por la **Ec. (10-19)**. Esta igualdad establece la diferencia de temperaturas $T_s - T_b$ en términos de los coeficientes de transferencia de calor y de masa y de las propiedades (AH, k , E) del sistema reaccionante. De esta forma, si igualamos Q_L' y Q_R' , y hacemos lo mismo con las expresiones de r_p de las Ecs. (10-1) y (10-2), se obtienen dos ecuaciones. Para una reacción de *primer orden*, estas expresiones son:

$$\frac{h a_m (T_s - T_b) = r_p (-\Delta H) = (-\Delta H) A (e^{-E/R_s T_s}) C_s}{\text{Ec. (10-12) para } Q'_i \quad \quad \quad \text{Ec. (10-19) para } Q'_r} \quad (10-21)$$

$$\underbrace{k_m a_m (C_b - C_s)}_{\text{Ec. (10-1)}} = \underbrace{r_p = A (e^{-E/R_s T_s}) C_s}_{\text{Ec. (10-2)}} \quad (10-22)$$

En un problema de **diseño**, generalmente se conocen los valores de A , E , ΔH , k_m y a_m . Se trata de calcular la velocidad total para valores dados de la concentración y la temperatura globales. Las Ecs. (10-21) y (10-22) pueden resolverse numéricamente para los valores desconocidos de C_s y T_s . Entonces, la velocidad queda dada por la **Ec. (10-1)** o la (10-2). El problema de la interpretación de datos de laboratorio para determinar una ecuación de velocidad intrínseca es **más** directo. En este caso, A y E son desconocidas, se miden la velocidad global y C_b y T_b , y se determinan T_s y C_s . Los valores de C_s y T_s se calculan directamente de la parte derecha de las igualdades de las Ecs. (10-22) y (10-21). Los Ejs. 10-3 y 10-4 ilustran estos cálculos.

Ejemplo 10-3. La temperatura reportada en el Ej. 10-1 se midió insertando termopares en los **gránulos** catalíticos, con lo cual se obtuvo T_s . Calcule la diferencia de temperaturas $T_s - T_b$ para las condiciones del Ej. 10-1. El calor de la reacción



es aproximadamente -23 000 cal/mol g a 480 °C y la energía de activación puede tomarse como 20 000 cal/mol g

SOLUCIÓN: $T_s - T_b$ puede obtenerse de la **Ec. (10-21)**. De esta forma,

$$T_s - T_b = \frac{r_p (-\Delta H)}{h a_m} \quad (A)$$

Expresando h en términos de j_H y usando la **Ec. (10-11)** se obtiene

$$T_s - T_b = \frac{r_p (-\Delta H) (c_p \mu / k_f)^{2/3}}{a_i j_H c_p G} \quad (B)$$

Para aire a 480 °C, el **número de Prandtl** es $c_p \mu / k = 0.70$ y $c_p = 0.26$ Btu/lb °F. Del Ej. 10-1, el número de Reynolds es 21. Entonces, de la **Ec. (10-10)**, $j_H = j_D = 0.31$. Usando los datos del Ej. 10-1, encontramos, para el nivel de conversión de 0.1,

$$T_s - T_b = \frac{0.0956 \cdot 23,000 (1.8) (0.70)^{2/3}}{5.12 \cdot 0.31 (0.26) (147)} = 51^\circ\text{F} \text{ o } 28^\circ\text{C}$$

$$T_b = T_s - 28 = (480 + 273) - 28 = 725 \text{ K o } 452^\circ\text{C}$$

La diferencia de temperaturas también podría haberse obtenido a partir de la diferencia de concentraciones (calculada en el Ej. 10-1) usando el balance de energía de la Ec. (10-14).

$$T_s - T_b = 1.40 \times 10^{-5} \frac{23,000(1.8)}{0.26(0.0304)} \left(\frac{0.70}{1.21} \right)^{2/3} = 51^\circ\text{F} \text{ o } 28^\circ\text{C}$$

Con una energía de activación de 20 000 cal/mol g, una caída de temperatura de 28 °C causaría una disminución del 40% de la velocidad a 480 °C. Por tanto, se introduciría un error significativo de la velocidad al desprestigiar la diferencia de temperaturas entre el fluido global y la superficie catalítica.

De acuerdo con la Ec. (B), la diferencia de temperaturas es proporcional a la velocidad. Por tanto, a un nivel de conversión del 60%,

$$T_s - T_b = \frac{0.0189}{0.0956} 28 = 5^\circ\text{C}.$$

Debido a la baja velocidad, la diferencia externa de temperaturas tiene ahora poca importancia. Obsérvese en el Ej. 10-1 que también se determinó que la diferencia externa de concentraciones es pequeña con una conversión del 60%.

Ejemplo 10-4. El tratamiento general del problema de predecir la velocidad global con ciertas condiciones establecidas, explica los efectos de transferencia tanto de masa como de calor. Consideraremos esta generalización del Ej. 10-2 suponiendo que sabemos que $t_b \approx 452^\circ\text{C}$ ($T_b = 725\text{ K}$) y que las concentraciones globales para un 10% de conversión corresponden a las de la Tabla 10-2. También supondremos que contamos con la ecuación de la velocidad intrínseca [Ec. (K) del Ej. 9-2]. El objetivo consiste en calcular una velocidad global. Se sabe, con base en los datos de la Tabla 10-2, que la respuesta es $r_p = 0.0956$ mol g(h)(g catalizador). Sin embargo, para ilustrar este tipo de cálculo, pretendemos no conocer la velocidad, tal como lo hicimos en el Ej. 10-2.

SOLUCIÓN: Como en el Ej. 10-2, uno de los métodos de resolución consiste en suponer una velocidad. Después se calcula T_s y C_s (para cada componente) en base al término izquierdo de las igualdades de las Ecs. (10-21) y (10-22). Finalmente, se comprueba la velocidad supuesta usando estos valores de T_s y C_s en la expresión de la velocidad intrínseca.

Suponemos que $r = 0.0956$ y evaluamos $k_m a_m$ y $h a_m$, con las Ecs. (10-9) y (10-11), usando la Ec. (10-10) con $j_D = j_H$. Sustituyendo estos resultados en las Ecs. (10-21) y (10-22) se obtiene

$$T_s - T_b = \frac{r_p(-\Delta H)}{h a_m} = 28^\circ\text{C}$$

$$T_s = T_b + 28 = (452 + 273) + 28 = 753\text{ K}$$

$$(C_b - C_s)_{\text{SO}_2} = 1.40 \times 10^{-5} \text{ mol lb/pic}^3$$

o bien,

$$(p_b - p_s)_{\text{SO}_2} = 0.0139 \text{ atm}$$

Los valores numéricos que se muestran son los que ya se determinaron en los Ejs. (10-3) para AT y (10-1) para ΔC . Se cuenta también con valores similares de ΔC para el oxígeno y el trióxido de azufre a partir del Ej. 10-2. En resumen, los valores correspondientes de p_s son

$$(p_s)_{\text{SO}_2} = 0.0603 - 0.0139 = 0.0464 \text{ atm}$$

$$(p_s)_{\text{O}_2} = 0.201 - 0.0045 = 0.196 \text{ atm}$$

$$(p_s)_{\text{SO}_3} = 0.0067 + 0.0150 = 0.0217 \text{ atm}$$

Comprobamos la velocidad supuesta usando estas presiones parciales de superficie y T_s en la ecuación de la velocidad intrínseca:

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2} - (1/K) p_{\text{SO}_3}}{[A + B p_{\text{SO}_2}]^2} = \frac{0.0464(0.196)^{1/2} - (1/73)0.0217}{[0.176 + 12.9(0.0217)]^2} \quad (\text{A}) \\ &= 0.097 \text{ mol lb/(h)(g catalizador)} \end{aligned}$$

El resultado concuerda bastante bien con el valor supuesto. En un caso normal en el que no se cuente con una buena estimación inicial de r_p , probablemente se requieran cálculos reiterativos. En tales casos, la estimación inicial de r_p podría ser el valor calculado a partir de la ecuación de velocidad intrínseca, suponiendo $p_s = p_b$ y $T_s = T_b$. Nótese también que las dos “constantes” de la ecuación de velocidad intrínseca dependen de la temperatura. De esta forma, en un caso normal, es necesario conocer cómo varían A y B en la Ec. (A) con la temperatura y usar los valores correspondientes a la temperatura superficial calculada. En nuestros cálculos resultó innecesario hacer esto, pues $A = 0.176$ y $B = 12.9$ eran los valores correctos para $T_s = 753 \text{ K}$ (480 °C).

Para reacciones de primer orden se puede usar otro método de cálculo de T_s y C_s . Consiste en usar la igualdad de los términos izquierdo y derecho de las Ecs. (10-21) y (10-22). En este método, no se supone una velocidad; en lugar de ello se resuelven simultáneamente las Ecs. (10-21) y (10-22) en términos de T_s y C_s .

Hougen²⁶ ha resumido muchos aspectos del problema de las resistencias a la transferencia externa de masa y de calor, incluyendo figuras que sirven para predecir cuándo resulta necesario tomar en cuenta dichas resistencias. Esto se hizo para la transferencia de masa, eliminando k_m de las Ecs. (10-9) y (10-1), estableciendo así el valor de $(C_b - C_s)C_b$ en términos de la velocidad de reacción, el número de Reynolds y el número de Schmidt, $\mu\rho/\mathcal{D}$. Si esta relación de concentración es inferior a, por ejemplo, 0.1, la resistencia a la difusión no es importante. En forma similar, se usa-

²⁶ O. A. Hougen, *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 508 (1961).

ron las Ecs. (10-11), (10-12) y (10-19) para preparar una gráfica de $T_s - T_b$ en función de la velocidad, del número de Reynolds y del número Prandtl. El efecto exponencial de la temperatura sobre la velocidad significa que los valores bajos de $T_s - T_b$ pueden tener un efecto considerable sobre la velocidad. Por tanto, debe tenerse cuidado al despreciar las resistencias a la transferencia de calor. El procedimiento más confiable consiste en evaluar la velocidad a T_s y a T_b y observar si la diferencia es significativa, tal como se hizo en el Ej. 10-2. Estos métodos para evaluar resistencias externas son aplicables a cualquier forma de la ecuación de velocidad, pues utilizan una velocidad de reacción experimental.

10-4 Condiciones de operación estables

El requerimiento de que en estado estable, $Q_r = Q_c$, introduce interrogantes muy interesantes con respecto a las condiciones de operación. El problema es similar a la situación de reactores de tanque con agitación, discutida en la Sec. 5-5. Consideraremos este problema para dos casos: cuando la resistencia a la difusión externa es despreciable y cuando es finita.

Resistencia a la difusión despreciable. La igualdad de Q_c y Q_r dada por la Ec. (10-21), y la igualdad de velocidades de transferencia de masa y de la reacción, dada por la Ec. (10-22), establecen los valores de estado estable de C_s y T_s . Aunque no se puede lograr una solución analítica, la intersección de las curvas de Q_c y Q_r en función de $T_s - T_b$, o en función de la elevación adimensional de la temperatura $\theta = (T_s - T_b)/T_b$, determina el valor de T_s . Cuando la resistencia a la transferencia externa de masa es despreciable, $C_s = C_b$, y la Ec. (10-21) nos da el valor de T_s para valores dados de T_b y C_b . De acuerdo con la Ec. (10-19), Q_r será una curva exponencial de 0, tal como lo muestra la Fig. 10-4 para una reacción exotérmica. La Ec. (10-12) para Q_c es lineal con respecto a θ . Podría interceptar a Q_r tal como lo indican las curvas Q_{c1} o Q_{c2} , o podría quedar debajo de Q_r , como lo indica la curva Q_{c3} , dependiendo de la magnitud de h y de la localización de Q_r .

Las curvas de la Fig. 10-4 fueron propuestas originalmente por Frank-Kamenetski²⁷ y son útiles para describir regiones donde existe la posibilidad de varios valores de T_s . Si la posición relativa comprende a la descrita por las curvas Q_c y Q_{c1} , el punto A_1 representa una operación estable. Si la velocidad de transferencia de calor del sólido al fluido es menor, de tal manera que el sistema esté dado por Q_c y Q_{c2} pueden existir dos temperaturas de operación estable, representadas por A_2 y B_2 . La región entre A_2 y B_2 es inestable en cuanto a que la pérdida de calor es mayor que el calor de reacción. Una condición *inicia* en esta región se estabilizará en A_2 . Una condición *inicia* por encima de B_2 sería inestable y sin temperatura de estabilización, pues $Q_r > Q_{c2}$. Análogamente, el sistema de Q_c y Q_{c3} no suele ser estable, pues Q_r es superior a Q_{c3} a cualquier valor razonable de $T_s - T_b$.

²⁷ D. A. Frank-Kamenetski, "Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics", Cap. IX, University Press, Princeton, NJ, 1955.

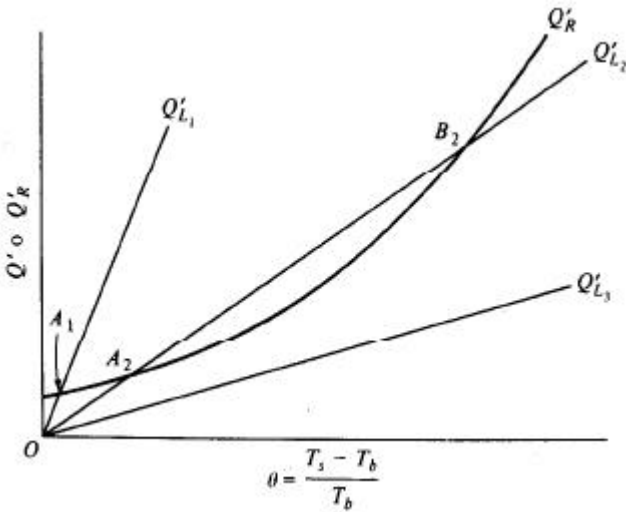


Fig. 10-4 Diferencia de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico (resistencia a la difusión despreciable)

Resistencia finita a la transferencia de masa. En este caso, $C_s < C_b$, por lo que las Ecs. (10-21) y (10-22) tienen que resolverse simultáneamente. Resolviendo la Ec. (10-22) para C_s y sustituyendo el resultado en la Ec. (10-19) para Q'_R se obtiene

$$Q'_R = \frac{(-\Delta H)C_b}{(1/A)e^{E/R_s T_s} + (1/k_m a_m)} \tag{10-23}$$

El valor de estado estable de T_s está determinado por la intercepción de la curva de Q'_R en función de $(T_s - T_b)/T_b$ de la Ec. (10-23) y la curva para Q'_L en base a la Ec. (10-12).

La curva de Q'_R tiende a aplanarse a medida que $T_s - T_b$ aumenta a un valor alto, pues el término $(1/k_m a_m)$ del denominador de la Ec. (10-23) se vuelve dominante. Físicamente, esto significa que la velocidad es tan alta que $C_s \rightarrow 0$ y la transferencia de masa determina la velocidad total. En comparación con las curvas de Q'_R de la Fig. 10-4, se ve que la transferencia de masa tiende a frenar a la reacción; esto es, la velocidad llega a una zona plana que corresponde a la porción casi horizontal de la curva Q'_R en la Fig. 10-5. Asimismo en esta figura se muestran tanto las curvas Q'_R como Q'_L . Las posiciones relativas de las curvas Q'_R y Q'_L se ilustran con el trazo de varias líneas para Q'_L . Para el conjunto $Q'_L - Q'_R$, el punto de operación estable es A_1 . Si la temperatura inicial está en uno cualquiera de los dos lados de este punto, el gránulo se enfriará o se calentará hasta llegar a A_1 . Para el conjunto $Q'_R - Q'_L$, los valores iniciales de T_s debajo del punto A_2 aumentarán a este punto, y los que están por encima de B_2 se reducirán a éste. La intercepción C_2 es, en teoría, otra condición estable. Sin embargo, es pseudoestable debido a que cualquier pequeña perturbación por debajo de C_2 forzaría la temperatura a A_2 , mientras que las ligeras desviaciones

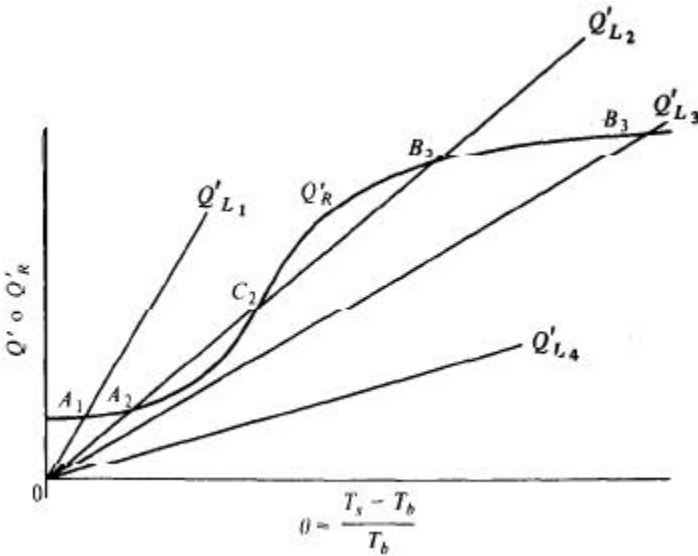


Fig. 10-5 Diferencia de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico (caso general).

por encima la forzarán a B_2 . En la práctica, la totalidad de la región entre A_2 y B_2 es inestable. Para $Q'_R = Q'_{L3}$, sólo existe una operación estable a un valor alto de $T_s = T_b$ correspondiente a B_3 . Aquí, la curva de Q'_R es casi plana y está determinada por el término de difusión $1/k_m$ en la Ec.(10-23). Frank-Kamenetski le llamó a esta región *régimen controlado por la difusión* y a la de A_1 y A_2 *régimen controlado por la reacción*. Para el conjunto $Q'_R = Q'_{L4}$ generalmente no hay una región estable, pues la transferencia de calor hacia afuera del gránulo suele ser inferior al calor de reacción.

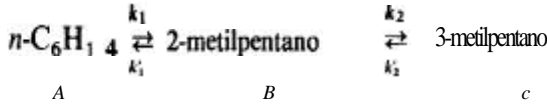
En las combustiones son frecuentes las regiones con valores altos de $(T_s - T_b)/T_b$, pues estos sistemas tienen una $-AH$ elevada. Sin embargo, las hidrogenaciones y otras reacciones, pueden exhibir regímenes tanto de difusión como de reacción en condiciones de operación prácticas.

Este es el mismo tipo de comportamiento de la estabilidad que se observa en las reacciones gas-sólido *no catalíticas*, tal como la combustión de gránulos de carbón en aire. Sin embargo, éste es un problema dinámico, pues el carbón es reactante y el tamaño del gránulo disminuye con el tiempo. Este tipo de reacciones heterogéneas se discute en el Cap. 14.

10-5 Efecto de los procesos de transporte externo sobre la selectividad

Cuando existe más de una reacción, el efecto del transporte externo sobre la selectividad es importante. La selectividad local o de punto, S_p , en cualquier localización del reactor, se ha definido (Sec. 2-11) como la relación de las velocidades de los productos deseables y los indeseables. Para ilustrar el efecto de los procesos de transporte, consideraremos reacciones paralelas y consecutivas para condiciones isotérmicas y no isotérmicas.

Reacciones consecutivas-isotérmicas. Considérese la producción de hidrocarburos de cadena **ramificada** de alto octano, por medio de las siguientes reacciones de isomerización?



donde el 2-metilpentano es el producto deseado. Aunque estas reacciones catalíticas son de primer orden, también son reversibles. El caso reversible se considera en el Prob. 10-9, y en este tratamiento simple despreciaremos las velocidades **inversas**.²⁹

El efecto de la transferencia externa de masa consistirá en reducir la concentración superficial del n-hexano (**A**) por debajo del valor global. Esto hace disminuir la velocidad de formación de 2-metilpentano (**B**) en la primera reacción. Por otra parte, la concentración de **B** será mayor en la superficie catalítica que en la corriente fluida global. Esto incrementa la velocidad de desaparición de **B** mediante la segunda reacción. Este razonamiento cualitativo indica que la selectividad S_p de **B** con respecto a **C**, se reducirá por transferencia externa de masa. Cuantitativamente, la selectividad puede expresarse como el cociente de las velocidades de formación de **B** y **C**:

$$S_p = \frac{r_B}{r_C} = \frac{k_1(C_A)_s - k_2(C_B)_s}{k_2(C_B)_s} \tag{10-24}$$

Las concentraciones superficiales pueden expresarse en términos de valores globales escribiendo los balances de masa para **A** y **B**. En el caso de **A**:

$$(k_m a_m)_A (C_b - C_s)_A = k_1 C_{A_s}$$

o

$$C_{A_s} = \frac{(k_m a_m)_A}{(k_m a_m)_A + k_1} (C_A)_b \tag{10-25}$$

El componente **B** se forma con la reacción **1** y desaparece con la reacción 2. Por tanto, el balance de masa para **B** es

$$(k_m a_m)_B (C_s - C_b)_B = k_1 (C_A)_s - k_2 (C_B)_s$$

Resolviendo esta expresión en términos de $(C_b)_B$ se obtiene

$$(C_B)_s = \frac{k_1 (C_A)_s + (k_m a_m)_B (C_B)_b}{(k_m a_m)_B + k_2}$$

²⁸ Un catalizador adecuado es Pt sobre Al_2O_3 .

²⁹ Para un tratamiento más realista de la isomerización del hexano, véase A. Voorhies, Jr. y G. R. Beecher, Trabajo 20B, 61ava. Reunión Anual del A.I.Ch. E., Los Angeles, Calif., Dic. 1-5, 1968.

Con la **Ec.** (10-25) para $(C_A)_s$, esta expresión para $(C_B)_s$ se transforma en:

$$(C_B)_s = \frac{k_1(k_m a_m)_A(C_A)_b + (k_m a_m)_B(C_B)_b}{(k_m a_m)_A + k_1 + (k_m a_m)_B + k_2} \quad (10-26)$$

Las Ecs. (10-25) y (10-26) pueden sustituirse en la **Ec.** (10-24) para obtener una expresión para S_p en términos de concentraciones globales. El resultado es

$$S_p = \frac{k_1}{k_2} \left(\frac{C_A}{C_B} \right)_b \left[\frac{1 + k_2/(k_m a_m)_B}{[k_1/(k_m a_m)_B](C_A/C_B)_b + [1/(k_m a_m)_A] [(k_m a_m)_A + k_1]} \right] - 1 \quad (10-27)$$

Si no hubiera resistencia a la transferencia de masa, $C_s = C_b$ tanto para A como para B , por lo que la **Ec.** (10-24) se transforma en

$$S'_p = \frac{k_1}{k_2} \left(\frac{C_A}{C_B} \right)_b - 1 \quad (10-28)$$

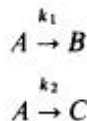
La comparación de las Ecs. (10-27) y (10-28) indica que la selectividad disminuye por causa de los efectos de transporte de masa hasta un grado tal que el término en paréntesis rectangulares de la **Ec.** (10-27) es inferior a la unidad. A medida que los coeficientes de transferencia de masa tienden al infinito (no hay resistencia a la transferencia de masa), el término entre paréntesis rectangulares tiende a 1.0, lo que concuerda con la **Ec.** (10-28).

Para nuestro ejemplo de *isomerización*, $(k_m a_m)_A \approx (k_m a_m)_B = k_m a_m$. Entonces, el término entre paréntesis rectangulares se transforma en

$$\left[\frac{k_m a_m + k_2}{k_1(C_A/C_B)_b + (k_m a_m) + k_1} \right]$$

Esta cantidad será inferior a la unidad para $k_1 > k_2$ en cualquier punto del reactor, es decir, independientemente del valor de $(C_A/C_B)_b$.

Reacciones paralelas — isotérmicas. Considérense las reacciones paralelas con un reactante común (A):

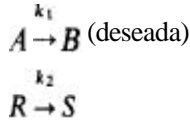


donde B es el producto deseado. La selectividad de B con respecto a C está dada por el coeficiente de velocidades

$$S_p = \frac{r_B}{r_C} = \frac{k_1(C_A)_s}{k_2(C_A)_s} = \frac{k_1}{k_2} \quad (10-29)$$

Cualesquiera que sean las reducciones de las concentraciones causadas por la transferencia de masa, la **Ec. (10-29)** muestra que la selectividad no se afecta. De esta ma, la **Ec. (10-29)** es idéntica a la **Ec. (2-74)**, que ingora los efectos de la transferencia de masa. Para este tipo de reacciones paralelas, la *velocidad* disminuye a causa de la transferencia de masa, pero la *selectividad* permanece inalterada.

Si las reacciones paralelas son completamente independientes:



La **Ec. (10-25)** puede usarse para expresar la **concentración** superficial tanto de **A** como de **R** en términos de valores globales. Entonces, la selectividad es

$$S_p = \frac{r_B}{r_S} = \frac{k_1(C_A)_s}{k_2(C_R)_s} = \frac{\left[\frac{1}{(k_m a_m)_R} + 1/k_2 \right] (C_A)_b}{\left[\frac{1}{(k_m a_m)_A} + 1/k_1 \right] (C_R)_b} \quad (10-29a)$$

Para el caso en el que no existen resistencias externas, la selectividad S'_p es

$$S'_p = \frac{k_1 (C_A)_b}{k_2 (C_R)_b} \quad (10-29b)$$

Por tanto, el efecto del transporte externo de masa sobre la selectividad está dado por el cociente

$$\frac{(S_p)}{(S'_p)} = \left[\frac{(k_m a_m)_R + k_2}{(k_m a_m)_A + k_1} \right] \frac{(k_m a_m)_A}{(k_m a_m)_R} \quad (10-29c)$$

Los dos coeficientes de transferencia de masa **serán** casi iguales para la mayor parte de los sistemas reaccionantes. Por consiguiente, la selectividad se vera reducida por la transferencia externa de masa cuando $k_1 > k_2$. El efecto para resistencias bajas a la transferencia de masa sera muy **pequeño**, pues $k_m a_m$ resulta muy alto con respecto a k_1 o k_2 , y el cociente en la **Ec. (10-29c)** tiende a la unidad.

Condiciones no isotérmicas. Las Ecs. (10-27) y (10-29) resultan aplicables cuando las diferencias externas de temperatura son importantes, pero las constantes de velocidad k_1 y k_2 tienen que evaluarse a la temperatura superficial. Entonces, el efecto de la transferencia de calor sobre la selectividad dependerá de las energías de activación de las reacciones. En general, la selectividad aumenta por medio de las resistencias a la transferencia de masa de una reacción exotérmica, cuando la energía de activación E_1 de la reacción deseada es mayor que E_2 para la reacción de subproductos. Por ejemplo, para reacciones paralelas, la **Ec. (10-29)** nos da

$$S_p = \frac{A_1 e^{-E_1/R_s T_s}}{A_2 e^{-E_2/R_s T_s}} \quad (10-30)$$

Si no hubiera resistencia a la transferencia de calor, $T_s = T_b$. Por tanto, la relación de selectividades con y sin considerar las diferencias externas de temperaturas sería

$$\frac{(S_p)_{T_s}}{(S_p)_{T_b}} = \frac{\exp\left[\frac{E_1}{R_g}\left(\frac{T_s - T_b}{T_s T_b}\right)\right]}{\exp\left[\frac{E_2}{R_g}\left(\frac{T_s - T_b}{T_s T_b}\right)\right]} \quad (10-31)$$

Cuando el calor neto de las reacciones es exotérmico, $T_s = T_b$ es positivo. Por tanto, si $E_1 > E_2$, la selectividad a T_s será mayor que la correspondiente a T_b . Para un efecto calorífico neto endotérmico, la transferencia de calor reducirá la selectividad cuando $E_1 > E_2$.

Para reacciones consecutivas se pueden aplicar las mismas conclusiones. Supóngase que la transferencia de masa es importante, y que lo mismo sucede con la transferencia de calor. Entonces, la selectividad disminuye a causa de la resistencia a la transferencia de masa y aumenta debido a la resistencia a la transferencia de calor, siempre y cuando $E_1 > E_2$ y la reacción sea exotérmica. El efecto de la temperatura será el factor dominante para calores de reacción moderados a altos. Como ilustración, supóngase que las condiciones (calores de reacción, coeficiente de transferencia de calor) son tales que $(T_s - T_b) = 25^\circ\text{C}$ para un conjunto de reacciones consecutivas. Supóngase también que la resistencia a la transferencia de masa es relativamente baja. Las condiciones externas típicas pueden corresponder a los siguientes valores:

$$(k_m a_m)_A = (k_m a_m)_B = 50 \text{ cm}^3/(\text{s})(\text{g catalizador})$$

$$E_1 = 20 \text{ kcal/mol g}$$

$$E_2 = 15 \text{ kcal/mol g}$$

$$A_1 = 6.2 \times 10^8 \text{ cm}^3/(\text{s})(\text{g catalizador})$$

$$A_2 = 1.9 \times 10^6 \text{ cm}^3/(\text{s})(\text{g catalizador})$$

$$T_b = 500 \text{ K}$$

$$(C_A/C_B)_b = 2.$$

Si se desprecian las transferencias externas tanto de masa como de calor, la Ec. (10-28) indica que la selectividad es

Ec. (10-

$$\begin{aligned} S_p &= \left(\frac{k_1}{k_2}\right)_b \left(\frac{C_A}{C_B}\right)_b - 1 \\ &= \frac{6.2 \times 10^8 \exp[-20,000/R_g(500)]}{1.4 \times 10^6 \exp[-15,000/R_g(500)]} (2) - 1 \\ &= 4.2 - 1 = 3.2 \end{aligned}$$

Los efectos combinados de las transferencias de masa y de calor están dados por la Ec. (10-27), con k_1 y k_2 evaluados a $T_s = 525 \text{ K}$. Estos valores son $k_1 = 2.87$ y $k_2 = 1.07 \text{ cm}^3/(\text{s})(\text{g catalizador})$. Por consiguiente,

$$S_p = \frac{2.87}{1.07} (2) \left[\frac{1 + (1.07)/50}{(2.87/50)(2) + (50 + 2.87)/50} \right] - 1$$

$$= 5.36[0.87] - 1 = 3.7$$

El término entre paréntesis rectangulares indica que el efecto de la transferencia de masa consiste en reducir la selectividad en aproximadamente un 13% [1 contra 0.871. Sin embargo, el efecto de la temperatura es una reducción de S_p en $(5.36 - 4.2)/4.2$ o 30%. El resultado neto es un incremento de 3.2 a 3.7.

REACTORES DE LECHO FLUIDIFICADO

En un reactor de lecho fijo, las partículas del catalizador son relativamente grandes y estacionarias. En contraste, en un reactor de lecho fluidificado, Fig. 1-8, las partículas pequeñas (50 a 250 μ) se desplazan de una manera que depende de la velocidad del fluido reaccionante. La Fig. 10-6³⁰ muestra la diversidad de comportamientos de las partículas en un tubo vertical a través del cual fluye el fluido. A velocidades bajas, las partículas no se perturban, por lo que, en esencia, se produce un comportamiento de lecho fijo. En el otro extremo, la velocidad es tan alta que las partículas se elevan hacia la parte superior del reactor con el fluido.³¹ En estas condi-

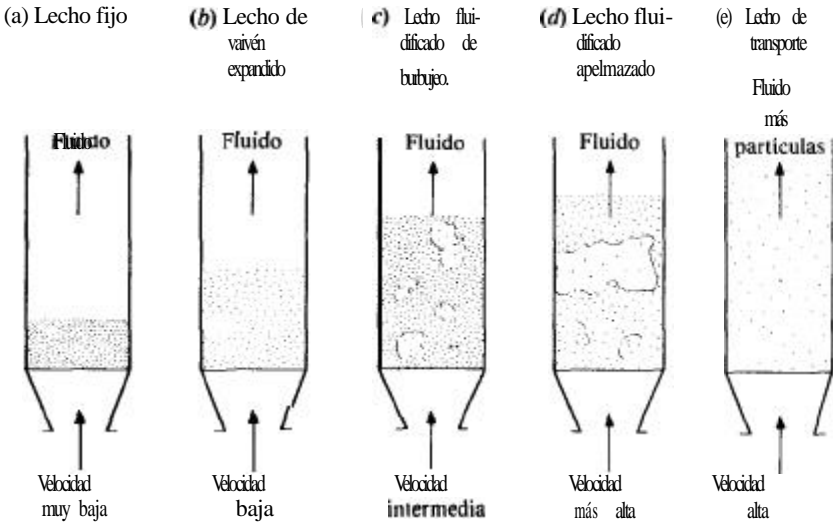


Fig. 10-6 Movimiento de las partículas en un reactor de flujo tubular.

³⁰ Adaptado de la Fig. 1, Cap. 1, "Fluidization Engineering," Wiley & Sons, New York, 1969.

³¹ E. A. Zenz y D. F. Othmer, "Fluidization and Fluid-Particle Systems," Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960.

ciones, el sistema opera como reactor de transporte o de línea de transferencia. En la mayoría de los reactores catalíticos de *lecho fluidificado*, el fluido es un gas y las condiciones normales de operación consisten en un régimen de burbujeo. En estas condiciones, el gas se desplaza a través del reactor de dos maneras: como "burbujas" que contienen relativamente pocas partículas de sólidos y que se mueven con más rapidez que la velocidad promedio, y como base continua "densa" o de "emulsión" en la que la concentración de partículas es **alta**.³² Kunií y **Levenspiel**³³ han descrito este comportamiento en términos del modelo de lecho de burbujeo, y este modelo ha sido usado para el **diseño** de reactores.³⁴ Posteriormente, en el Cap. 13, se considerará el problema de **diseño**. En esta sección estamos interesados en las velocidades de transferencia de masa y de calor entre el fluido y las partículas sólidas.

10-6 Transferencia de masa y de calor partícula-fluido

Una de las características importantes de los lechos fluidificados es la casi total uniformidad de temperatura que se logra en todo el reactor. Esto se debe al mezclado en la fase de emulsión, causado por las burbujas de gases, y a la gran área de transferencia de calor por unidad de masa de catalizador, que está asociada con las partículas pequeñas. Esta misma gran área también está disponible para la transferencia de masa. Por consiguiente, las diferencias de temperatura y concentración entre el fluido y la superficie de la partícula suelen ser insignificantes. Esto contrasta notablemente con el resultado de los reactores de lecho fijo, aun cuando los *coeficientes* de transferencia de masa y de calor en los lechos fluidificados son inferiores a los de lecho fijo. Como resultado, los efectos externos de concentración y temperatura no son muy significativos en el **diseño** de reactores de lecho fluidificado. El problema más importante es el de tomar en cuenta el efecto de derivación del catalizador por las burbujas de gas y la transferencia de masa entre la burbuja y las fases densas, tal como se discute en el Cap. 13.

Kunií y **Levenspiel**³⁵ han resumido los datos disponibles de transferencia de masa y de calor en forma de gráficas de números de Sherwood y Nusselt en función del número de Reynolds. Algunos resultados típicos son los de **Chu y cols.**,³⁶ que pueden expresarse en términos de factores j como

$$j_D \text{ o } j_H = 1.77 \left[\frac{d_p G}{\mu(1-\epsilon_B)} \right]^{0.44} \quad (10-32)$$

para el intervalo $30 < d_p G / \mu(1-\epsilon_B) < 5000$. En este caso, j_D y j_H se definen en las Ecs. (10-9) y (10-11), y

³² J. J. van Deempter, *Chem. Eng. Sci.*, **13**, 343 (1961).

³³ op. cit.

³⁴ J. F. Davidson y D. Harrison, en "Fluidized Solids", Cambridge University Press, London, 1963, también propusieron un modelo de fases de burbujas y de emulsión para describir el comportamiento de los reactores de lecho fluidificado.

³⁵ Op. cit.

³⁶ J. C. Chu, J. Kail y W. A. Wetterath, *Chem. Eng. Prog.*, **49**, 141 (1953).

- ϵ_B = fracción de espacios vacíos en el lecho
- G = velocidad superficial de masa
- d_p = tamaño promedio de las partículas

Esta correlación está basada en datos tanto para lechos líquido-sólido como para gas-sólido.

Ejemplo 10-5. Estime la relación de velocidad de transferencia de masa por unidad de volumen para reactores de lecho fijo y de lecho fluidificado con condiciones de operación razonables. Supóngase que las condiciones son:

	Lecho fluidificado	Lecho fijo
Tamaño de partícula, d_p , cm	0.0063 (250 mallas)	0.635 (¼ plg)
Fracción de espacios vacíos del lecho, ϵ_B	0.90	0.40
Velocidad de masa del fluido, G g/(cm ²)(s)	0.02	0.10

SOLUCIÓN: La velocidad de transferencia de masa por unidad de volumen de reactor en forma de la **Ec. (10-1)** es:

$$r_v = \rho_p(1 - \epsilon_B)r_p = \rho_p(1 - \epsilon_B)k_m a_m(C_b - C_s) \tag{A}$$

donde ρ_p es la densidad de las partículas en sí mismas. Para partículas esféricas de diámetro d_p , el área externa por unidad de masa, a_m , es de $6/d_p\rho_p$. Por consiguiente, la **Ec. (A)** se transforma en

$$r_v = \frac{6(1 - \epsilon_B)}{d_p} k_m(C_b - C_s) \tag{B}$$

La **relación** de las velocidades de transferencia de masa puede obtenerse usando la **Ec. (10-9)** para k_m en la **Ec. (B)**. Para el mismo fluido y la misma diferencia de concentraciones, el resultado es,

$$\frac{r_{\text{fluido}}}{r_{\text{fijo}}} = \frac{[(1 - \epsilon_B)/d_p]_{\text{fluido}}(Gj_D)_{\text{fluido}}}{[(1 - \epsilon_B)/d_p]_{\text{fijo}}(Gj_D)_{\text{fijo}}} \tag{C}$$

Sustituyendo j_D por las Ecs. (10-32) y (10-10),

$$\frac{r_{\text{fluido}}}{r_{\text{fijo}}} = \frac{[1.77(1 - \epsilon_B)^{1.44} G^{0.56} d_p^{-1.44}]_{\text{fluido}}}{[(0.458/\epsilon_B)(1 - \epsilon_B) G^{0.593} d_p^{-1.407}]_{\text{fijo}}} \tag{D}$$

Sustituyendo valores numéricos,

$$\frac{r_{\text{fluido}}}{r_{\text{fijo}}} = 32$$

Por consiguiente, la velocidad de transferencia de masa entre la partícula y el fluido para un lecho fluidificado, puede ser de un orden de magnitud mayor que la de un lecho fijo. Con esta alta velocidad de transporte, resulta evidente que el valor de $C_b - C_s$, calculado con los métodos descritos en la **Sec. 10-3**, será despreciable. Para las diferencias externas de temperatura se aplica un resultado similar.

REACTORES DE SUSPENSION

Todo lo estudiado en este capítulo corresponde a transporte externo para sistemas de dos fases, un fluido y un catalizador sólido. Cuando existen reactantes tanto volátiles como no volátiles, o cuando se requiere un disolvente líquido para todos los reactantes gaseosos, se necesitan reactores de tres fases. Algunos ejemplos son la hidrogenación de aceites con un catalizador de níquel, la oxidación de líquidos (o contaminantes disueltos en líquidos) con catalizadores de óxidos metálicos y la polimerización de etileno o propileno en una suspensión de partículas de catalizador sólido en ciclohexano líquido. Los efectos de transporte externo pueden ser especialmente importantes en los reactores de tres fases, debido a que existen más etapas de interfase; el reactante gaseoso debe transferirse de gas a líquido y después de líquido al catalizador sólido antes de que se verifique la reacción.

Las dos formas comunes de reactores de tres fases son los tipos de **suspensión³⁷** y de lecho percolador descritos previamente en el Cap. 1 (Fig. 1-6). El diseño de reactores de tres fases consiste en las dos etapas usuales asociadas con los sistemas heterogéneos: formulación de una expresión para la velocidad global de la reacción, aplicable a cualquier localización, seguida del uso de esta expresión para predecir el funcionamiento general del reactor. Usando la velocidad global, la segunda etapa puede llevarse a cabo con los procedimientos de reactores homogéneos presentados en los Caps. 3 a 5. En este capítulo sólo discutiremos la primera etapa, que toma en cuenta el transporte externo, para formular una ecuación global de velocidad, primero para reactores de suspensión y después para lechos percoladores. Después, en el Cap. 13, se considera la predicción del funcionamiento del reactor.

La característica distintiva de un reactor de suspensión es que existen partículas **pequeñas** ($\sim 100\mu$) de catalizador suspendidas en un líquido. En un sistema de tres fases, las burbujas de gas se elevan a través de la suspensión agitada, tal como lo indica la Fig. 10-7. A diferencia del lecho fluidificado, existe poco movimiento relativo entre las partículas y el fluido, aun cuando el fluido se agite **mecánicamente**. Las partículas tienden a moverse con el líquido. La disminución del coeficiente de transferencia de masa se debe al **tamaño pequeño** de las partículas, a su baja difusividad en los líquidos, y a la poca velocidad relativa. Por consiguiente, la transferencia externa de masa puede retardar significativamente la velocidad global. No obstante, la

³⁷ Otra forma del reactor de suspensión es el de tipo de dos fases en el que todos los reactantes son líquidos.

³⁸ El término lecho percolador significa un flujo hacia abajo de corrientes concurrentes de gas y líquido sobre un lecho fijo de partículas catalíticas (véase la Fig. **1-6b**). Otras posibles alternativas de los reactores de tres fases son el flujo de líquido hacia abajo a contracorriente del flujo de gas y el de corrientes concurrentes hacia arriba tanto de gas como de líquido.

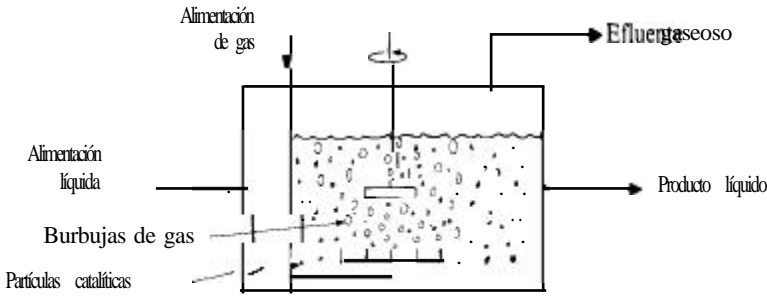


Fig. 10-7 Reactor de suspensión de tres fases.

conductividad térmica de los líquidos, que **es** relativamente alta, incrementa el coeficiente de transferencia de calor. Esto, aunado al **pequeño** calor de reacción por unidad de *volumen* de la suspensión, significa que existe muy poca diferencia de temperaturas entre la partícula y el líquido. Por tanto, las diferencias externas de temperatura generalmente pueden despreciarse en los reactores de suspensión. Nótese la importancia relativa de los efectos de la transferencia de calor y de masa en las suspensiones, en contraste con las que tienen en los reactores de lecho **fijo**.³⁹

Para la transferencia de calor y de masa entre la burbuja de gas y el líquido se presenta una situación similar. La velocidad de la burbuja con respecto al líquido **puede** ser grande, pero el área de transferencia de masa con respecto a la de las partículas suele ser bastante **pequeña**.⁴⁰ Por consiguiente, la transferencia de masa burbuja-líquido también puede retardar significativamente la velocidad global.

Resulta razonable suponer que el líquido y las partículas de catalizador de un reactor de suspensión están bien mezclados (como en un tanque con agitación). Sin embargo, las burbujas de gas se elevan a través del líquido sin mezclarse por completo. Por consiguiente, la concentración de reactante gaseoso en la burbuja cambiará con la posición (a menos que el gas sea un componente puro como en las hidrogenaciones). Como resultado, la velocidad global puede cambiar con respecto a la posición vertical en el reactor.” La reacción total *en unaposición* consiste en los siguientes procesos en **serie**:⁴²

³⁹ Para otros tratamientos de reactores de suspensión véanse C. N. Satterfield y T. K. Sherwood, “The Role of Difusion in Catalysis”, Págs. 43-45, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass., 1963; C. N. Satterfield, “Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis”, Págs. 107-122, Massachusetts Institute of Technology Press, Cambridge, Mass., 1970; Y. T. Shah, “Gas-Liquid-Solid Reactor Design”, Págs. 133-135, McGraw-Hill Book Company, New York, 1979.

⁴⁰ Para un intervalo amplio de condiciones de operación, la velocidad vertical de elevación de las burbujas a través del líquido es del orden de 20 cm/s. Además, el diámetro de las burbujas es 1-3 mm (mucho mayor que el **tamaño** de las partículas) y varía muy poco [D. Misić y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 10, 380 (1971)]. Por tanto, la superficie de burbujas por unidad de volumen de suspensión puede ser mucho menor que la superficie de las partículas.

⁴¹ Cuando no hay fase gaseosa, es decir, si sólo existen reactantes líquidos y la suspensión está bien mezclada, la velocidad global es igual en todo el reactor.

⁴² Para una reacción irreversible. Para el caso reversible, tiene que adicionarse el proceso inverso de transporte para el reactante limitante.

1. Transferencia de masa de la concentración global en la burbuja de gas a la interfase burbuja-líquido.
2. Transferencia de masa de la interfase de la burbuja a la fase líquida global.
3. Mezclado y **difusión** en el líquido global.
4. Transferencia de masa a la superficie externa de las partículas catalíticas.
5. Reacción en la superficie **catalítica**.⁴³

Tal como se mencionó, la elevación de las burbujas a través del líquido, junto con la **agitación** mecánica, suele ser suficiente para lograr condiciones uniformes en el líquido global. Por lo tanto, se puede desprestigiar la resistencia de la etapa **3**.⁴⁴ La velocidad global puede expresarse en términos de las concentraciones globales conocidas, escribiendo ecuaciones de velocidad para cada una de las cuatro etapas restantes. Las velocidades de todas estas etapas son idénticas cuando se trata de un estado estable, y esta igualdad permite eliminar las incógnitas de las concentraciones interfaciales. El procedimiento es igual al que se usó en el desarrollo de la **Ec. (10-5)** para una sola etapa de transferencia de masa. De manera análoga a dicha situación, solamente se puede escribir una ecuación simple explícita para la velocidad global cuando se trata de una **reacción** de primer orden en la superficie **catalítica**.⁴⁵ Si hacemos la suposición de que se trata de una reacción catalítica irreversible de primer orden, la velocidad por unidad o volumen de suspensión libre de burbujas puede escribirse como

$$r_v = k_a C_s \text{ reacción en la superficie} \quad (10-33)$$

donde a_s = área externa de las partículas catalíticas por unidad **de** volumen de líquido (libre de burbujas)

k = constante de velocidad de primer orden

C_s = concentración del reactante (hidrógeno) en la superficie externa de la partícula catalítica

Las velocidades de los tres procesos de transferencia de masa pueden expresarse como

$$r_v = k_g a_g (C_g - C_{ig}) \quad \text{gas global a la interfase de la burbuja} \quad (10-34)$$

$$r_v = k_L a_L (C_{iL} - C_d) \quad \text{interfase de la burbuja al líquido global} \quad (10-35)$$

$$r_v = k_c a_c (C_L - C_s) \quad \text{líquido global a la superficie catalítica} \quad (10-36)$$

donde a_g es el área interfacial burbuja-líquido por unidad de volumen de líquido libre de burbujas, y k_g , k_L , y k_c son los coeficientes apropiados de transferencia de

⁴³ Puesto que en este capítulo sólo nos interesan las resistencias externas (con respecto a la partícula catalítica), no se incluyen las resistencias dentro de la partícula catalítica porosa. Las partículas son inherentemente pequeñas, por lo que la resistencia a la transferencia de masa en su interior puede no ser importante. En el Cap. II se dan las condiciones para establecer la importancia de dichas resistencias internas.

⁴⁴ Esta conclusión ha sido verificada experimentalmente por H. Kolbel y W. Siemes [Umschau, 24, 746 (1957)]; y por W. Siemes y W. Weiss [Dechema Monographien, 32, 451 (1959)].

⁴⁵ En las reacciones de hidrogenación, la baja solubilidad del hidrógeno suele significar que éste es el componente limitante. Entonces, es lógico suponer un comportamiento de primer orden.

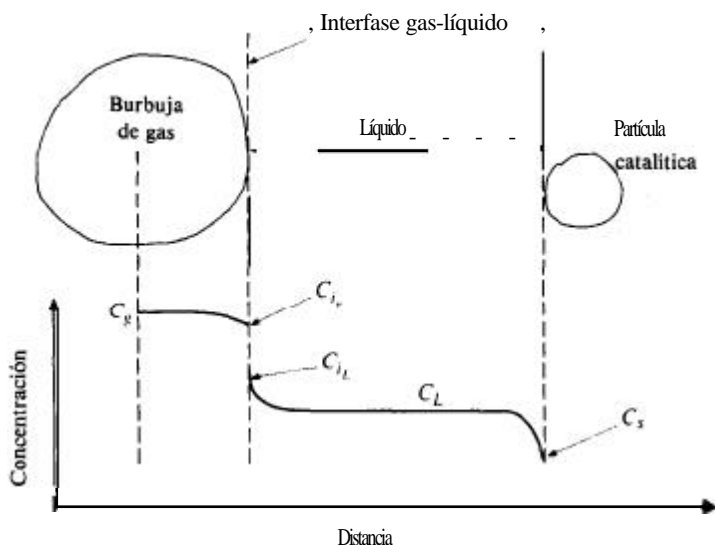


Fig. 10-8 Perfiles de concentración en un reactor de suspensión.

masa. En la Fig. 10-8 se muestran esquemáticamente las diversas concentraciones para una combinación unitaria burbuja-partícula. Si existe equilibrio en la fase burbuja-líquido, C_{ig} y C_{iL} están relacionadas por medio de la ley de Henry,⁴⁶

$$C_{ig} = HC_{iL} \tag{10-37}$$

Estas cinco ecuaciones pueden combinarse para eliminar C_{ig} , C_{iL} , C_L y C_s . Entonces, la velocidad puede expresarse exclusivamente en términos de la concentración reactante en el gas:

$$r_u = k_0 a_c C_g \tag{10-38}$$

Y

$$\frac{1}{k_0} = \frac{a_c}{a_g k_g} + \frac{a_c H}{a_g k_L} + H \left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k} \right) \tag{10-39}$$

La Ec. (10-39) muestra que k_0 total es una función de los tres coeficientes de transferencia de masa, de la velocidad específica de reacción k y de la relación de áreas a_c/a_g . La velocidad aumentará a medida que esta relación disminuya, lo que corresponde a un incremento de la concentración de las burbujas de gas en la suspensión.

⁴⁶ Para una relación lineal de la solubilidad. Algunas veces es más apropiado usar una ecuación de tipo Freundlich [similar a la Ec. (7-21)]. Este es el caso para la solubilidad en agua de

La velocidad se incrementa al aumentar la concentración de partículas catalíticas en la suspensión, puesto que esto incrementa a_c en la **Ec.** (10-38). Cuando la concentración de catalizador es baja, existe suficiente suministro de reactante disuelto para que la transferencia de masa a cada partícula sea independiente del número de partículas. En estas circunstancias, la velocidad global es lineal con respecto a la concentración de catalizador (partículas por unidad de volumen del reactor), puesto que a_c en la **Ec.** (10-38) es directamente proporcional a esta concentración. A medida que la concentración de catalizador aumenta a valores más altos, se presenta una competencia entre las partículas por el reactante y la velocidad llega a estabilizarse en un límite máximo.

La constante de velocidad k es sensible a la temperatura y, en principio, puede asociarse con la temperatura de la partícula catalítica. Sin embargo, tal como ya se mencionó, la temperatura del catalizador es esencialmente la misma que la del líquido. Por consiguiente, las diferencias externas de temperatura no suelen ser importantes en los reactores de suspensión.

No todas las cuatro resistencias indicadas en la **Ec.** (10-39) son importantes en todos los casos. Por ejemplo, en las hidrogenaciones, generalmente se usa hidrógeno puro como reactante. Entonces, no hay resistencia a la difusión del gas global (en la burbuja) a la interfase burbuja-líquido. Además, para gases ligeramente solubles, predomina la resistencia a la transferencia de masa del lado del líquido. Para estas condiciones, $C_g = C_{ig}$ y la **Ec.** (10-39) se reduce a

$$k_0 H \frac{a_c}{a_g k_L} \frac{1}{k_c} \frac{1}{k} \quad (10-40)$$

Aun cuando el reactante gaseoso esté en una mezcla con otros componentes de las burbujas, k_g resulta mucho mayor que k_L/H , por lo que se puede aplicar la **Ec.** (10-40). En este caso, algunas veces es aconsejable definir la velocidad en términos de la concentración de la fase líquida en equilibrio con C_{ig} , esto es, $(C_L)_{eq}$. Puesto que $C_{ig} = C_L = H(C_L)_{eq}$, la **Ec.** (10-38) puede escribirse como

$$r_v = k_0 H a_c (C_L)_{eq} \quad (10-41)$$

donde $k_0 H$ está dada por la **Ec.** (10-40).

Si el catalizador es muy activo, ⁴⁷ k será mucho mayor que k_c o k_L/H . Entonces, la velocidad global está determinada por los coeficientes de transferencia de masa k_L y k_c . En contraste, para algunos sistemas químicos con concentraciones normales de burbujas y partículas, los tres coeficientes de velocidad, k_L , k_c y k pueden ser importantes. * En cualquier caso, los parámetros importantes para el transporte de masa son k_L y k_c . En las **Secs. 10-7 y 10-8** se resumen los datos disponibles para estos coeficientes.

⁴⁷ Por ejemplo, el níquel es un catalizador muy activo, cuando está muy finamente dividido, para muchas reacciones de hidrogenación.

⁴⁸ Por ejemplo, en la oxidación catalítica de SO_2 a SO_3 en una suspensión acuosa de carbón activado a $25^\circ C$ [Hiroshi Komiyama y J. M. Smith,

AIChE J., 21, 670 (1975)].

carbón activado a

10-7 Coeficientes de transferencia de masa: burbuja gaseosa a líquido (k_L)

Los datos para el coeficiente k_L de la Ec. (10-39) son bastante escasos. Por fortuna, pocas veces se requieren valores precisos. Aun en los casos en los que la burbuja es una mezcla de gases, la principal resistencia al transporte, para gases ligeramente solubles, está en el líquido. Por consiguiente, k_L suele ser el coeficiente importante en la transferencia de masa burbuja a líquido. Existen varios estudios y correlaciones experimentales para k_L .⁴⁹⁻⁵³ Su valor depende en parte de la geometría del reactor (especialmente las dimensiones del agitador y de los deflectores) y de la propia velocidad del agitador. En una de estas correlaciones, los efectos se explican en términos de una ligera dependencia con respecto a la velocidad de disipación de la energía usando la ecuación dimensional

$$k_L = 0.592 \sigma^{1/2} (\sigma/\nu)^{1/4} \quad (10-42)$$

La velocidad de disipación de la energía σ por unidad de masa de líquido en [erg/(s(g))], está dada por

$$\sigma = \frac{N_p \rho_L N^3 D_I^5}{W} \phi \quad (10-43)$$

donde D_I = diámetro de la flecha, cm

Y_a = difusividad molecular del reactante en el líquido, cm^2/s

ν = viscosidad cinemática, cm^2/s

k_L = coeficiente de transferencia de masa del lado líquido, cm/s

N = velocidad de la flecha en rps

w = masa del líquido en la suspensión, g

N_p = número de potencia, definido por la expresión

$$N_p = \frac{P}{\rho_L N^3 D_I^5} \quad (10-44)$$

Este número depende del **diseño** (número y tamaño) de los deflectores y de la geometría de los mismos, así como del recipiente, pero suele ser del orden de aproximadamente 10. P corresponde a la entrada de energía, erg/s.

ϕ = factor de corrección ($0 < \phi < 1$) para tomar en cuenta la disminución de la velocidad de disipación de energía debida a las burbujas de gas.

Para $Q/ND_I^4 < 0.035$, Calderbank⁵⁴ proporciona la siguiente expresión

⁴⁹ P. H. Calderbank y M. B. Moo-Young,

Chem. Eng. Sci., 16, 39 (1961).

⁵⁰ B. D. Pasher y G. B.

Wills, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 12, 351 (1973).

⁵¹ P. H. Calderbank,

Trans. Inst. Chem. Eng. (London), 37, 173 (1959).

⁵² D. Misić y J. M. Smith,

Ind. Eng. Chem. Fundam., 10, 380 (1971).

⁵³ V. A. Juvekar y M. M.

Sharma, *Chem. Eng. Sci.*, 28, 825 (1973).

⁵⁴ P. H. Calderbank,

Trans. Inst. Chem. Eng., 36, 443 (1958).

$$\phi = 1 - 12.6Q/ND^3 \quad (10-45)$$

donde Q es la velocidad de flujo de gas (cm^3/s).

Este método de correlación parece explicar las variaciones de la velocidad de la flecha, de los **deflectores** y de la geometría de la flecha, pero requiere medir la velocidad de disipación de energía determinando el momento de torsión del agitador.

En ausencia de una agitación mecánica y para burbujas cuyo **diámetro** sea inferior a 25 mm (que es el intervalo usual de **tamaños** para reactores de suspensión), se **dispone**⁵⁵ de la siguiente correlación

$$k_L \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \mathcal{D}} \right)^{2/3} = 0.31 \left(\frac{\Delta \rho \mu_L g}{\rho_L^2} \right)^{1/3} \quad (10-46)$$

donde $\Delta \rho$ = diferencia de densidades entre la fase líquida y las burbujas de gas, g/cm^3

μ_L = viscosidad de la fase líquida, $\text{g}/(\text{cm})(\text{s})$

g = aceleración de la gravedad, $\text{g}/(\text{s})^2$

ρ_L = densidad de la fase líquida, g/cm^3

k_L = coeficiente de transferencia de masa, cm/s

Esta **correlación** corresponde a burbujas que se elevan a través de la fase líquida debido a la fuerza de la gravedad. La **Ec.** (10-46) se ha aplicado con bastante éxito al transporte de burbujas al líquido en sistemas que contienen partículas catalíticas en forma de **suspensión**.⁵⁶

En ausencia de fuerzas gravitacionales, la transferencia de masa de una burbuja estacionaria se produce por difusión molecular a través del líquido estacionario circundante. Entonces, el **número de Sherwood** es $Sh = d_b k_1 / \mathcal{D} = 2$, donde d_b es el diámetro de la burbuja. Se han desarrollado otras correlaciones para modificar esta relación e incluir el efecto de la turbulencia en la fase líquida, inducida por la agitación **mecánica** o la fuerza de gravedad. **Hughmark**⁵⁷ ha propuesto este tipo de correlación para el número de Sherwood cuando la turbulencia se debe a la fuerza de gravedad. Tanto la **Ec.** (10-46) como la correlación de Hughmark corresponden a reactores de tipo columna, donde las burbujas de gas se elevan a una altura apreciable.

Ejemplo 10-6. Uno de los métodos para determinar los coeficientes de transferencia de masa de la burbuja de gas al líquido, k_L , consiste en introducir una función escalonada del componente transferible, **A**, en la corriente de gas que se alimenta al reactor de suspensión (Fig. 10-7). La variación con el tiempo de la presión parcial p_L del componente en la corriente de **efluente** de gas, es una función de la velocidad y de las propiedades de equilibrio del sistema. Si no están presentes partículas catalíticas, de tal manera que las burbujas de gas se eleven

⁵⁵ P. H. Calderbank, *Trans. Inst. Chem. Engrs. (London)*, **37**, 173 (1959).

⁵⁶ T. Matsura, Disertación doctoral, Technische Universität Berlin, Berlin.

1965.

⁵⁷ G. A. Hughmark, *Ind. Eng. Chem., Process Design Develop. Quart.*, **6**, 218 (1967).

solamente a través del líquido, la relación de p_L con el tiempo depende exclusivamente de k_L y de la solubilidad de A .

- A. Deduzca una ecuación para la fracción $(p_0 - p_L)/p_0$, de la extracción de A de las burbujas de gas en función de t , para un líquido bien agitado cuya altura es L . Suponga que las burbujas de gas, que contienen una baja concentración de A , no producen coalescencia y que tienen un flujo tapón. Suponga también que A es ligeramente soluble en el líquido y que su solubilidad obedece la ley de Henry, $p = H_p C_L$.⁵⁸ En el tiempo requerido para que una burbuja se mueva a través del líquido, la variación de concentración de A en dicha burbuja es alta, pero el cambio de concentración en el líquido es despreciable. No existen ni alimentación ni efluente líquido (el sistema líquido es por lotes).
- B. Se usó el sistema dinámico⁵⁹ para determinar k_L para la transferencia de benceno de las burbujas de gas al agua a 24 °C y una atmósfera de presión. A $t = 0$, la corriente de helio que se burbujea a través del agua se cambia a una corriente de $He-C_6H_6$. Después de hacer esto, se mide continuamente la concentración de benceno en el gas efluente en función del tiempo.

En la Tabla 10-4 se muestran los resultados experimentales para una corrida. La relación V_B (la retención de gas), es un parámetro clave que se obtiene de la velocidad de flujo de gas Q y la velocidad de la burbuja v_B . La retención total de gas en el volumen de líquido V_L es $V_B V_L$. Esta retención total también es igual al producto de la velocidad de flujo de gas y del tiempo de residencia de la burbuja L/v_B .

$$V_B V_L = QL/v_B$$

Tabla 10-4 Absorción de benceno de burbujas de gas a agua líquida (24 °C).

Tiempo, min	$(p_0 - p_L)/p_0$
15	0.68
35	0.47
65	0.30
8.0	0.23
12	0.15
16	0.092
18	0.060
23	0.039
25	0.019
33	0.015
38	0.011

⁵⁸ Nótese que esta definición de la ley de Henry está en términos de la presión parcial del gas, y no de concentraciones como en la Ec. (10-37).

⁵⁹ D. M. Misic y J. M. Smith, op. cit.

0

$$V_B = \frac{QL}{v_B V_L}$$

para la corrida considerada, $V_L = 50 \text{ cm}^3$ ($50 \times 10^{-6} \text{ m}^3$) y $Q = 50.7 \text{ cm}^3/\text{min}$ ($8.45 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$). La velocidad vertical de la burbuja $V_B = 22.5 \text{ cm/s}$ (0.225 m/s). Además, $L = 6.0 \text{ cm}$ (0.06 m). El diámetro promedio de la burbuja era de 1.8 mm ($1.8 \times 10^{-3} \text{ m}$). Calcule k_L para esta corrida.

SOLUCIÓN:

A. Para el gas ligeramente soluble A , la concentración C_{iL} (véase la Fig. 10-7) en la interfase burbuja-líquido, estará en equilibrio con la presión p_a en el gas global de la burbuja. Por consiguiente, $C_{iL} = p_a/H_p$. Entonces, la Ec. (10-35) para la velocidad de transferencia de masa de la burbuja de gas al líquido, por unidad de volumen del líquido libre de burbujas es:

$$r = k_L a_g \left(\frac{p_g}{H_p} - C_L \right) \quad (\text{A})$$

El balance de masa de A en la fase gaseosa, basado en la Ec. (3-1), es⁶⁰

$$-v_B V_B \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p_g}{\partial z} \right) - r = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{V_B p_g}{RT} \right) \quad (\text{B})$$

El primer término representa el flujo específico molal neto de entrada y de salida del elemento de volumen, y el último término es la acumulación de A en las burbujas de gas dentro del elemento de volumen. La velocidad vertical de la burbuja, v_B , y el volumen de burbujas por unidad de volumen de líquido, V_B , serán constantes para concentraciones diluidas y tamaños de burbujas pequeñas. Además, la temperatura no varía. Puesto que la concentración del líquido no cambia significativamente con el tiempo de residencia de la burbuja, pero la variación de p_a es grande, se puede despreciar el término de acumulación en la Ec. (B). Entonces, con la Ec. (A) para r , se tiene,

$$- \left(\frac{v_B V_B}{RT} \right) \frac{dp_g}{dz} = k_L a_g \left(\frac{p_g}{H_p} - C_L \right) \quad (\text{C})$$

Puesto que C_L es constante con respecto a z (líquido bien agitado), la Ec. (C) puede integrarse desde la entrada de la burbuja, $z = 0$, $p_a = p_0$, hasta cualquier altura del líquido z donde la presión parcial es $p(z)$. El resultado es

$$p(z) = H_p C_L + (p_0 - H_p C_L) \exp \left[- \frac{k_L a_g RT z}{H_p V_B v_B} \right] \quad (\text{D})$$

⁶⁰ En un elemento de volumen correspondiente a un recipiente de altura dz y un área de sección transversal unitaria.

Para poder expresar la Ec. (D) en términos del tiempo, es necesario conocer la forma en que la concentración de A en el líquido varía con el tiempo. Para hacer esto se establece un balance de masa para el volumen total del líquido libre de burbujas. De acuerdo con la Ec. (3-1),

$$\frac{V_L}{L} \int_0^L k_L a_g \left(\frac{p(z)}{H_p} - C_L \right) dz = V_L \frac{\partial C_L}{dt} \quad (E)$$

El primer término representa la velocidad total de transferencia de masa de la burbuja de gas al líquido, y el segundo es la acumulación de A en el líquido; donde V_L es el volumen total del líquido. Introduciendo el valor de $p(z)$ de la Ec. (D) en el lado izquierdo de la Ec. (E), e integrando con respecto a z , se obtiene una expresión para dC_L/dt en función de C_L . Esta ecuación diferencial puede integrarse de $C_L = 0$ hasta $t = 0$, y así obtener la siguiente expresión para $C_L(t)$

$$C_L(t) = \frac{p_0}{H} \left[1 - \exp \left\{ -k_L a_g \left(\frac{1 - e^{-\alpha}}{\alpha} \right) t \right\} \right] \quad (F)$$

donde α es el parámetro dimensional

$$\alpha = \frac{k_L a_g R T L}{H_p V_B v_B} \quad (G)$$

Para obtener p_L , se aplica la Ec. (D) cuando $z = L$ con C_L expresada en términos del tiempo por medio de la Ec. (F). El resultado puede reordenarse para obtener una ecuación para la fracción de A que el líquido extrae de las burbujas de gas:

$$\frac{p_0 - p_L}{p_0} = (1 - e^{-\alpha}) \exp \left[-k_L a_g \frac{1 - e^{-\alpha}}{\alpha} t \right] \quad (H)$$

La Ec. (H) es el resultado deseado; expresa $p_L(t)$ en términos de la constante de solubilidad H_p y del coeficiente de transferencia de masa k_L .

B. La Ec. (H) sugiere que al graficar los datos de p_L en función del tiempo en forma de $\ln [(p_0 - p_L)/p_0]$ en función de t , debe producirse una línea recta con una pendiente igual a

$$-k_L a_g (1 - e^{-\alpha}) / \alpha.$$

Por consiguiente, es posible determinar un valor de α a partir de datos experimentales de $(p_0 - p_L)/p_0$ en función de t . De esta manera, se puede calcular k_L con base en la Ec. (G), siempre y cuando se conozca H_p . En la Fig. 10-9 se muestran los datos graficados de esta manera. La pendiente es $-2.8 \times 10^{-3}(\text{s})^{-1}$

Las mediciones de solubilidad⁶¹ para el C_6H_6 en agua a 24 °C dan $H_p = 4.85 \times 10^3 \text{ atm}(\text{cm})^3/(\text{mol g})$ [$0.491(\text{kPa})(\text{m}^3)/\text{mol kg}$]. La relación del área interfacial al volumen de burbujas para burbujas de 1.8 mm es

⁶¹ D. M. Mistic y J. M. Smith, op. cit.

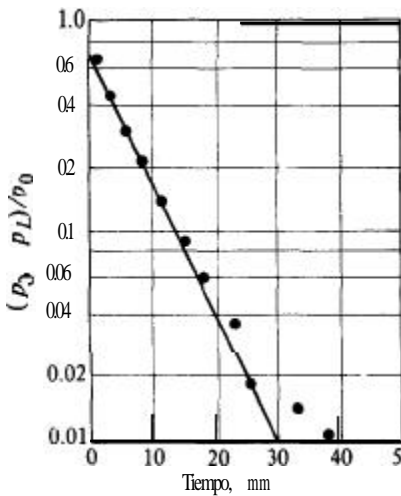


Fig. 10-9 Fracción de benceno absorbido en agua de burbujas de helio-benceno gaseoso.

$$\frac{a_g}{V_B} = \frac{\pi d_b^2}{\pi d_b^3/6} = 33.4 \text{ cm}^{-1} \quad (33.4 \times 10^2 \text{ m}^{-1})$$

El propio volumen de burbujas es

$$V_B = \frac{QL}{v_B V_c} = \frac{50.7(1/60)6.0}{22.5(50)} = 4.51 \times 10^{-3}$$

Entonces,

$$a_g = 33.4(4.51 \times 10^{-3}) = 0.151 \text{ cm}^{-1} \quad (15.1 \text{ m}^{-1})$$

Con estos valores, la Ec. (G) nos da para α :

$$\alpha = \frac{0.151(82.05)(273 + 24)6.0}{4.85 \times 10^3(4.51 \times 10^{-3})(22.5)} k_L$$

$$= 44.9 k_L$$

A partir de la pendiente conocida de la línea de la Fig. 10-9:

$$\text{Pendiente} = -2.8 \times 10^{-3} = -\frac{k_L a_g (1 - e^{-\alpha})}{\alpha}$$

$$= -\frac{0.151 k_L (1 - e^{-44.9 k_L})}{44.9 k_L}$$

0

$$1 - e^{-44.9 k_L} = \frac{44.9(2.8 \times 10^{-3})}{0.151} = 0.833$$

$$k_L = 4.0 \times 10^{-2} \text{ cm/s} \quad (4.0 \times 10^{-4} \text{ m/s})$$

Podemos usar la **Ec. (10-46)** para propósitos comparativos

$$k_L = 0,31 \frac{[(1,0(0,01)980/1^2)]^{1/3}}{[(0,01/2 \times 10^{-5})]^{2/3}}$$

$$= 1,0 \times 10^{-2} \text{ cm/s } (1,0 \times 10^{-4} \text{ m/s})$$

donde se estima que la difusividad del benceno en agua líquida es de $2,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($2,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$). La **Ec. (10-46)** se basa en datos de un líquido sin agitar, lo cual puede explicar en parte la diferencia entre los dos valores. Sin embargo, la diferencia también indica la dificultad de obtener valores precisos de condiciones de transferencia de masa en situaciones físicas difíciles de caracterizar, **tales** como la elevación de burbujas a través de una fase líquida.

10-8 Coeficiente de transferencia de masa: líquido a partícula (k_c)

La velocidad relativa entre las partículas y el líquido determina el grado en que la **convexión** incrementa el número de Sherwood por encima de las condiciones de estancamiento, esto es, por encima de 2. Como ya se mencionó, esta velocidad relativa es baja en las suspensiones, pues las partículas son tan **pequeñas** que tienden a moverse con el líquido. En suspensiones agitadas, la velocidad relativa se debe principalmente a la acción cortante inducida por el agitador. La base para correlacionar k_c en términos de la velocidad de agitación y del **tamaño** de partícula, es la teoría de **Kolmogoroff**⁶² de turbulencia isotrópica. De acuerdo con esta teoría, el número de Reynolds (Re) se define en términos de la velocidad de disipación de energía [véase la **Ec. (10-43)**]. Si el **tamaño** de los remolinos ζ es mayor que el **tamaño** de partícula,

$$\text{Re} = \left(\frac{\sigma d_p^4}{\nu^3} \right)^{1/2} \quad \zeta > d_p \tag{10-47}$$

o, de otra manera,

$$\text{Re} = \left(\frac{\sigma d_p^4}{\nu^3} \right)^{1/3} \quad \zeta < d_p \tag{10-48}$$

donde ζ es una función de σ y de la viscosidad **cinemática** ν . De esta forma,

$$\zeta = \left(\frac{\nu^3}{\sigma} \right)^{1/4} \tag{10-49}$$

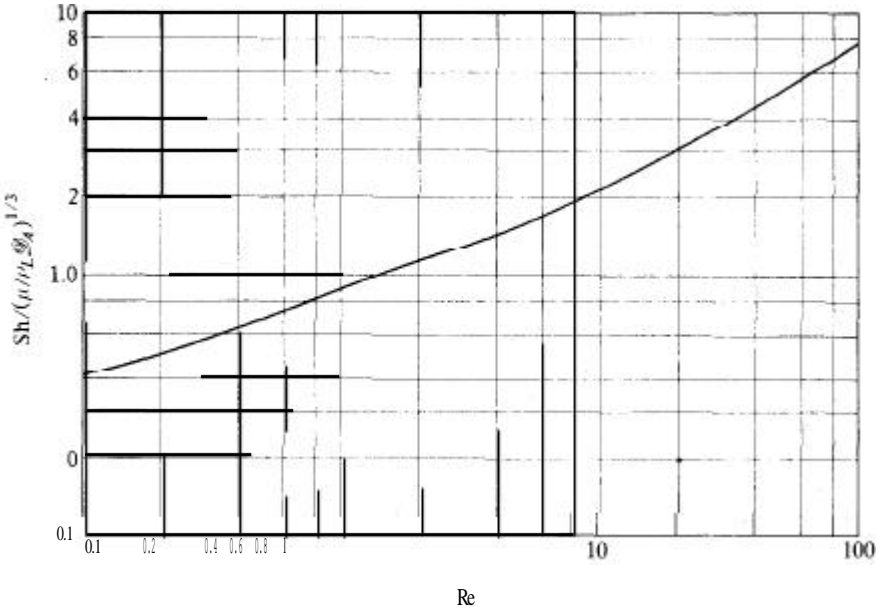
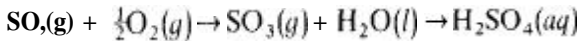


Fig. 10-10 Correlación de los coeficientes de transferencia de masa fluido-partícula en las suspensiones.

Los datos experimentales para k_c se correlacionan muy bien^{63, 64} graficando el número de Sherwood ($k_c d_p / \mathcal{D}_A$) en función del número de Reynolds, definido por las Ecs. (10-47) o (10-48). La Fig. 10-10 muestra los resultados.

En las suspensiones de tres fases, tanto la transferencia de masa burbuja-líquido como la de líquido-partícula puede afectar a la velocidad global, tal como lo ilustra el siguiente ejemplo.

Ejemplo 10-7. El catalizador de la reacción



es carbón activado. Por consiguiente, esta reacción proporciona un medio para estudiar la transferencia de masa en una suspensión acuosa de tres fases de partículas de carbón. Durante el periodo de estado estable, las velocidades se calculan con la Ec. (4-5) a base de las concentraciones medidas de SO_2 en las corrientes de gas de entrada (C_{A0}) y de salida (C_{A0}) del reactor. De esta forma, la velocidad de desaparición de oxígeno es (Q = velocidad volumétrica de flujo de gas; V_L = volumen de líquido):

⁶³ P. Harriott, *AIChE J.*, 8, 93 (1962).

⁶⁴ P. L. T. Brian, H. B. Hales y T. K. Sherwood, *AIChE J.*, 15, 419, 727 (1969).

$$r_{O_2} = 2 r_{SO_2} = \frac{1}{2} \frac{Q}{V_L} (C_{in} - C_{gn})_{SO_2} \tag{A}$$

Estas mediciones⁶⁵ se han llevado a cabo a 25 °C y a 1 atm de presión con alimentaciones de gas que contienen de 1.2 a 2.3% de SO₂ y 21% O₂ en helio. Puesto que el oxígeno es ligeramente soluble en agua, éste es el reactante limitante. Sin embargo, la concentración de O₂ en las burbujas está muy en exceso con respecto al requerimiento estequiométrico, y, por consiguiente, es esencialmente constante a medida que las burbujas se elevan a través del líquido. Los resultados muestran que en estas condiciones, la velocidad es de primer orden con respecto al oxígeno y de orden cero con respecto al SO₂. Puesto que la concentración de oxígeno no cambia a medida que las burbujas se elevan en el líquido, la velocidad es constante en toda la suspensión. Entonces, las Ecs. (10-40) y (10-41), que se desarrollaron para una posición vertical, pueden aplicarse a la totalidad de la suspensión.

En la Tabla 10-5 se dan las velocidades de desaparición de oxígeno calculadas con la Ec. (A), para los tamaños (*d_p*) y para diversas concentraciones (*m_g*) de partículas de carbón. El tamaño de la burbuja de gas era de aproximadamente 3 mm.

También se han medido velocidades reteniendo las partículas de carbón en cestas estacionarias hechas de malla de acero inoxidable. En este caso, la velocidad relativa entre las partículas y el líquido puede ser muy alta al operar el agitador a grandes velocidades. Bajo estas condiciones, la resistencia a la transferencia de masa entre el líquido y la partícula tiende a cero. Para *m_g* = 0.0333 g/(cm³ de agua) y para *d_p* ≈ 0.542 mm, las velocidades sin y con partículas retenidas en las cestas son:

$$r_{O_2} = 5.05 \times 10^{-9} \text{ mol g/(s)(cm}^3 \text{ de agua)}$$

(sin cestas)

$$r_{O_2} = 6.08 \times 10^{-9} \text{ mol g/(s)/cm}^3 \text{ de agua)}$$

(partículas en las cestas)

Tabla 10-5 Velocidades de oxidación de SO₂ en suspensiones acuosas de carbón activado a 25 °C.

Tamaño de las partículas de carbón <i>d_p</i> , mm	Concentración de las partículas, <i>m_g</i> , g/(cm ³ de agua)	Velocidad, <i>r_{O₂}</i> x 10 ⁹ mol/(s)(cm ³ de líquido)
0.099	0.0131	84
0.099	0.00560	422
0.099	0.00222	178
0.030	0.0370	21.0
0.030	0.011	104
0.030	0.00560	144
0.030	0.00278	411
0.030	0.00139	233

⁶⁵ Hiroshi Komiyama y J. M. Smith, *AIChE J.*, 21, 670 (1975).

- A. Calcule los coeficientes de transferencia de masa k_L y k_c .
 B. Para estas condiciones, ¿qué fracción de la resistencia total en la velocidad global se debe a (a) la transferencia de masa gas-líquido, y (b) la transferencia de masa líquido-partícula?

SOLUCIÓN:

A. Las dos series de datos son suficientes para evaluar por separado las tres contribuciones a la velocidad global que se expresan en la Ec. (10-40). Combinando las Ecs. (10-40) y (10-41) para eliminar k_0H se obtiene

$$\frac{(C_L)_{eq}}{r_{O_2}} = \frac{1}{a_g k_L} + \frac{1}{\rho_p} \left[\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k} \right] \quad (B)$$

donde a_s es el área superficial externa de las partículas por unidad de volumen de líquido. Para partículas esféricas,

$$a_s = \frac{\pi d_p^2}{\pi d_p^3/6} \left(\frac{1}{\rho_p} \right) m_s = \frac{6m_s}{d_p \rho_p} \quad (C)$$

donde ρ_p es la densidad de las partículas de carbón ($\rho_p = 0.80 \text{ g/cm}^3$). Sustituyendo la Ec. (C) en la Ec. (B) se obtiene

$$\frac{(C_L)_{eq}}{r_{O_2}} = \frac{1}{a_g k_L} + \frac{d_p \rho_p}{6m_s} \left[\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k} \right] \quad (D)$$

Puesto que $(C_s)_{O_2}$ es constante, r_{O_2} tiene el mismo valor en toda la suspensión. Por consiguiente, las Ecs. (10-40) y (D), que se derivaron para una posición fija en la suspensión, son aplicables a la totalidad del líquido. La constante de la ley de Henry para el oxígeno en agua para 25°C es $H = 35.4 \text{ [mol g/(cm}^3 \text{ de gas)]/[mol g/cm}^3 \text{ de líquido]}$. Entonces,

$$(C_L)_{eq} = \left(\frac{C_g}{H} \right)_{O_2} = \frac{0.21}{(82)(298)(35.4)} = 2.43 \times 10^{-7} \text{ mol g/cm}^3$$

La Ec. (D) nos indica que una gráfica de $1/r_{O_2}$ en función de $1/m_s$ para valores de $(C_L)_{eq}$ y d_p que se mantengan constantes, debe ser una línea recta con una intercepción igual a $1/(C_L)_{eq} a_g k_L$. Tal como lo muestra la Fig. 10-11, los datos de la Tabla 10-5 graficados de esta manera, establecen líneas rectas con una intercepción de aproximadamente $3.6 \times 10^7 \text{ cm}^3(\text{s})/(\text{mol g})$. Entonces, con base en la Ec. (D)

$$\left(\frac{1}{r_{O_2}} \right)_{\text{intercepción}} = 3.6 \times 10^7 = [a_g k_L (C_L)_{eq}]^{-1} \quad (E)$$

para burbujas esféricas de diámetro d_b

$$a_g = \frac{\pi d_b^2}{\pi d_b^3/6} V_B = \frac{6}{d_b} V_B \quad (10-50)$$

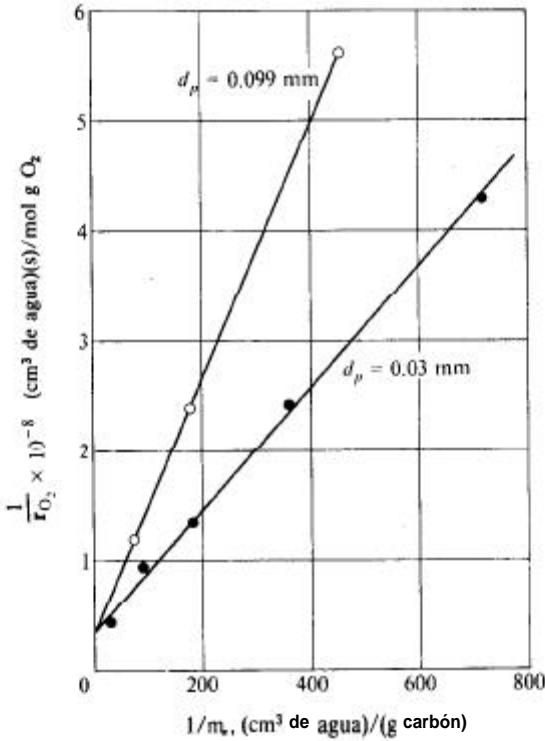


Fig. 10-11

donde V_B es la retención de gas en términos de volumen de burbuja por unidad de volumen de líquido. Las mediciones de retención (la medición del aumento de volumen cuando se burbujea gas a través de la suspensión) dieron $V_B = 0.070$ cm³ gas/(cm³ líquido). Por tanto,

$$a_g = \frac{6}{0.3} (0.07) = 1.4 \text{ cm}^{-1}$$

Sustituyendo los valores de $(C_L)_{eq}$ y a_g en la Ec. (E) se obtiene

$$k_L = \frac{1}{(3.6 \times 10^{-7})(2.43 \times 10^{-7})1.4} = 0.08 \text{ cm/s}$$

Los valores de velocidad (r_{O_2}) para corridas en las cuales las partículas son estacionarias (se mantienen en cestas) pueden usarse para evaluar el coeficiente líquido-partícula k_c . Si $k_c a_c$ en la Ec. (D) es muy alta cuando las partículas se mantienen en cestas,

$$\frac{(C_L)_{eq}}{r_{O_2,b}} = \frac{1}{a_g k_L} + \frac{d_p \rho_p}{6m_s} \frac{1}{0k} \tag{F}$$

Cuando las partículas tienen movimiento libre, se puede aplicar la Ec. (B). Sustrayendo la Ec. (F) de la Ec. (B) se obtiene

$$(C_L)_{eq} \left(\frac{1}{r_{O_2}} - \frac{1}{r_{O_2,b}} \right) = \frac{d_p \rho_p}{6m_s} \left(\frac{1}{k_c} \right) \quad (G)$$

Usando los datos de velocidad para partículas de $d_p = 0.542$ mm, la Ec. (G) nos da

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_c} &= \frac{6m_s(C_L)_{eq}}{d_p \rho_p} \left(\frac{1}{r_{O_2}} - \frac{1}{r_{O_2,b}} \right) \\ &= \frac{6(0.0167)(2.43 \times 10^{-7})}{0.0542(0.80)} \left(\frac{1}{5.05 \times 10^{-9}} - \frac{1}{6.08 \times 10^{-9}} \right) \\ &= 37 \text{ s/cm} \end{aligned}$$

$$k_c = 0.037 \text{ cm/s}$$

Para propósitos de comparación se puede hacer una estimación de k_c en base a la Fig. 10-10. Para el caso particular del sistema de burbujas y agitador usado por Komiyama,⁶⁶ el número de potencia fue de 9.5 en base a la Ec. (10-44). Entonces, el valor de σ calculado a la Ec. (10-43) es de 2.43×10^4 erg/(s)(g); ϕ fue = 0.67. En base a la Ec. (10-49), $\zeta = 0.024$ mm. Puesto que ϕ fue = 0.67. En base a la Ec. (10-49), $\zeta = 0.024$ mm. Puesto que $\zeta < d_p$, el número de Reynolds está dado por la Ec. (10-48).

$$Re = \left[\frac{2.43 \times 10^4 (0.0542)^4}{(0.01)^3} \right]^{1/3} = 58$$

En base a la Fig. 10-10:

$$Sh = \frac{k_c d_p}{\mathcal{D}_A} = 5.6 \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \mathcal{D}_A} \right)^{1/3}$$

La difusividad de oxígeno en agua líquida a 25 °C es aproximadamente 2.6×10^{-5} cm²/s, que corresponde al número de Schmidt, $\mu_L/\rho_L \mathcal{D}_A$, de aproximadamente 340.

Entonces,

$$k_c = 5.6(340)^{1/3} \frac{2.6 \times 10^{-5}}{0.0542} = 0.019 \text{ cm/s}$$

ques es un valor razonablemente cercano al de 0.027 cm/s que se obtiene a partir de los datos de velocidad.

⁶⁶ op. cit

B. Las resistencias a la velocidad global pueden estimarse en base a los valores de los tres términos de la Ec. (D). Si se supone que el tamaño de las partículas no afecta al transporte burbuja-líquido (tal como lo indica la intercepción común en la Fig. 1 O-1), el primer término es (tomado de la Parte A)

$$\frac{1}{a_g k_L} = \frac{1}{1.4(0.08)} = 8.9 \text{ s}$$

La resistencia líquido-partícula es

$$\frac{d_p \rho_f}{6m_s} \left(\frac{1}{k_c} \right) = \frac{0.0542(0.80)}{6(0.0333)(0.027)} = 8.0 \text{ s}$$

La resistencia de la reacción se obtiene de la velocidad y de la Ec. (D):

$$\begin{aligned} \frac{d_p \rho_f}{6m_s} \left(\frac{1}{k} \right) &= \frac{(C_L)_{eq}}{r_{O_2}} - 8.9 - 8.0 \\ &= \frac{2.43 \times 10^{-7}}{5.05 \times 10^{-9}} - 8.9 - 8.0 = 31.2 \text{ s} \end{aligned}$$

Por consiguiente, las resistencias fraccionarias son: transferencia de masa burbuja-líquido = $(8.9/48.1) \times 100 = 18\%$, transferencia de masa líquido-partícula = $(8.0/48.1) \times 100 = 17\%$, resistencia de la reacción = $(31.2/48.1) \times 100 = 65\%$.

10-9 Efecto de la transferencia de masa sobre las velocidades observadas

La Ec. (10-40) muestra que la importancia relativa de las resistencias a la difusión de las burbujas al líquido global y del líquido a la partícula catalítica dependen de la relación de áreas. Si se usa una gran concentración de partículas muy pequeñas, a_c/a_s es tan alta que el único término importante es el primero. Entonces, la Ec. (10-40) se reduce a

$$\frac{1}{k_o H} \frac{a_c}{a_g} \frac{1}{k_L}$$

y la velocidad es, de acuerdo a la Ec. (10-41),

$$r_v = k_L a_g (C_L)_{eq} \tag{10-51}$$

Calderbank y cols.⁶⁷ estudiaron la hidrogenación de etileno usando una concentración alta de partículas de níquel Raney en un reactor de suspensión para tender a es-

⁶⁷ P. H. Calderbank, F. Evans, R. Farley, G. Jepson y A. Poll, "Proceedings of a Symposium on Catalysis in Practice", Pág. 66, Institución of Chemical Engineers (London), 1963.

tas condiciones. El **análisis**⁶⁸ de los datos indica que la etapa controladora era la transferencia de masa del hidrógeno de la burbuja de gas al líquido global.

La **Ec.** (10-51) indica que los parámetros importantes para este **caso son** k_L y el área interfacial gas-líquido a_g . Esta última depende del **tamaño** y la concentración de las burbujas en la suspensión. Por otra parte, se puede expresar en términos del diámetro de las burbujas y de la retención de gas por medio de la **Ec.** (10-50) (véase el Ej. 10-7).

Koide y **cols.**,⁶⁹ proporcionan la siguiente ecuación para el diámetro de partículas formadas en una placa porosa:

$$d_b = 1.35 \frac{u/g \delta}{(\delta u^2 \rho_L / \sigma_L)^{1/4} (g \rho_L)^{1/3}} \quad (10-52)$$

- donde d_b = diámetro de las burbujas, cm
- u = velocidad del gas a través de la placa porosa
- δ = diámetro de los poros de la placa porosa
- σ_L = tensión superficial del líquido
- ρ_L = densidad del líquido

Massimilla, Calderbank y otros, también han reportado datos experimentales sobre tamaños de **burbujas**.⁷⁰

Por otra parte, se puede combinar una gran concentración de burbujas **pequeñas** (alto valor de a_g) con una **concentración** baja de partículas catalíticas grandes (bajo valor de a_c) y una mala agitación (bajo valor de k_c). Entonces la **Ec.** (10-40) se reduce a

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k_c} + \frac{1}{k} \approx \frac{1}{k_c} \quad \text{para un catalizador muy activo} \quad (10-53)$$

En base a la **Ec.** (10-41) la velocidad es

$$r_v = k_c a_c (C_L)_{eq} \quad (10-54)$$

En este caso, el área superficial de las partículas catalíticas tiene importancia **primordial**, junto con el valor de k_c . Para partículas esféricas, a_c está dada por la **Ec.** (C) del Ej. 10-7; esto es,

$$a_c = \frac{6m^3}{d_p \rho_p} \quad (10-55)$$

⁶⁸ D. MacRae, disertación doctoral, University of Edinburgh, Edinburgh, 1956.
⁶⁹ K. T. Koide, T. Hirahara y H. Kubata, *Chem. Eng. (Japan)*, 30, 712 (1966).
⁷⁰ L. Massimilla, A. Solimando y E. Squilace, *Brit. Chem. Eng.*, 6, 232 (1961); P. H. Calderbank, F. Evans y J. Rennie, *Proc. Intern. Symp. Distn. Suppl. Trans. Inst. Chem. Engrs. (London)*, Pág. 51 (1960).

Bajo muchas condiciones, a_c/a_g sería mayor que la unidad. Esto se deduce del hecho de que los diámetros de las burbujas son del orden de 1 mm, mientras que las partículas catalíticas serán de **tamaños** de 0.1 mm (100 micras o 140 mallas). **Entonces**, para formas esféricas, a_c/a_g sería igual a $d_b/d_p = 10$, *para volúmenes iguales de burbujas y partículas en la suspensión*. Si la retención de gas fuera 10 veces más grande que el volumen de catalizador, a_c/a_g se reduciría a la unidad, pero esta relación de volúmenes es muy poco frecuente. Por ejemplo, considérense las **condiciones** del Ej. 10-7. Para $m_s = 0.0333 \text{ g/cm}^3$ y $d_p = 0.0542 \text{ mm}$, que son partículas muy grandes para una suspensión, las Ecs. (10-50) y (10-55) nos dan

$$\frac{a_c}{a_g} = \frac{m_s/d_p \rho_p}{V_B/d_b} = \frac{0.0333/0.0542(0.8)}{0.07/0.3} = 3.3$$

Excepto por las partículas grandes a concentraciones bajas (bajo valor de m_s), el efecto de k_L sobre la velocidad global será mayor que el de k_c . Tal como lo ilustra el Ej. 10-8, la importancia relativa del proceso total de transferencia de masa de la burbuja de gas a la partícula sobre la velocidad global, también depende de la velocidad intrínseca.

Ejemplo 10-8. Coenan⁷¹ ha reportado velocidades de hidrogenación de aceite de semilla de ajonjolí con un catalizador de níquel sobre sílice en un reactor de suspensión. El hidrógeno se introducía por el fondo de un **pequeño** recipiente cilíndrico equipado con aspas de estator y agitador. Las velocidades iniciales de reacción se midieron en función de la concentración de catalizador a 180 °C, una velocidad de agitación de 750 rpm, a presión atmosférica y con una velocidad de hidrógeno de 60 L/h. En la Tabla 10-6 se incluyen los datos convertidos a velocidades globales en términos de mol $\text{g}/(\text{min})(\text{cm}^3 \text{ aceite})$, (en base a una densidad de aceite de $0.9/\text{cm}^3$). Estime $k_L a_g/H$ para estos datos. Comente la importancia de la resistencia del hidrógeno a la disolución en el aceite y estime cuál sería la velocidad de reacción si esta resistencia pudiera eliminarse para una concentración de **catalizador de** 0.07% de Ni en el aceite.

SOLUCIÓN: Se puede aplicar la **Ec.** (10-40). Combinando esta ecuación con la (10-38) se obtiene

$$r_v = \frac{a_c C_g}{H[(a_c/a_g)(1/k_L) + 1/k_c + 1/k]} = \frac{C_g}{H[(1/a_g k_L) + (1/a_c)(1/k_c + 1/k)]} \quad (A)$$

Puesto que la velocidad del gas y la velocidad del agitador son constantes, k_c, k_L y a_g no varían de corrida a corrida. Como la temperatura es constante, k también será invariable. El catalizador consiste de **pequeñas** partículas de sílice que contienen níquel, y su concentración se modifica por la adición de partículas adicionales. La actividad por partícula es constante.

⁷¹J. W. E. Coenan, The Mechanism of the **Selective** Hydrogenation of Fatty **Oils**, en J. H. deBoer (ed.), "The Mechanism of Heterogeneous Catalysis", Pág. 126, Elsevier Publishing Company, New York, 1960.

Tabla 10-6

Concentración de partículas catalíticas ϕ_0 de Ni, en el aceite	$r_v \times 10^5$	$C_g/r_v, \text{min}$
0.018	52	0.52
0.038	85	0.32
0.07	100	0.27
0.14	120	0.22
0.28	136	0.20
1.0	146	0.18

Si suponemos que las partículas no se aglomeran, a_c será directamente proporcional a la concentración de catalizador y la Ec. (A) puede escribirse como

$$\frac{C_g}{r_v} = \frac{H}{a_c k_L} + \frac{AH}{C_{cat}} \left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k} \right) \quad (B)$$

donde A es la constante de proporcionalidad. Esta expresión sugiere que los datos graficados en forma de C_g/r_v en función de $1/C_{cat}$, producirían una línea recta. Suponiendo la validez de la ley de los gases ideales, se puede escribir que

$$C_g = \frac{p}{R_g T} = \frac{1}{82(273 + 180)} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol g/cm}^3$$

Al graficar de esta manera (Fig. 10-12) los datos de la Tabla 10-6, se obtiene una línea recta. La extrapolación a $1/C_{cat} = 0$ produce un valor de intercepción de 0.18 min. De acuerdo con la Ec. (B),

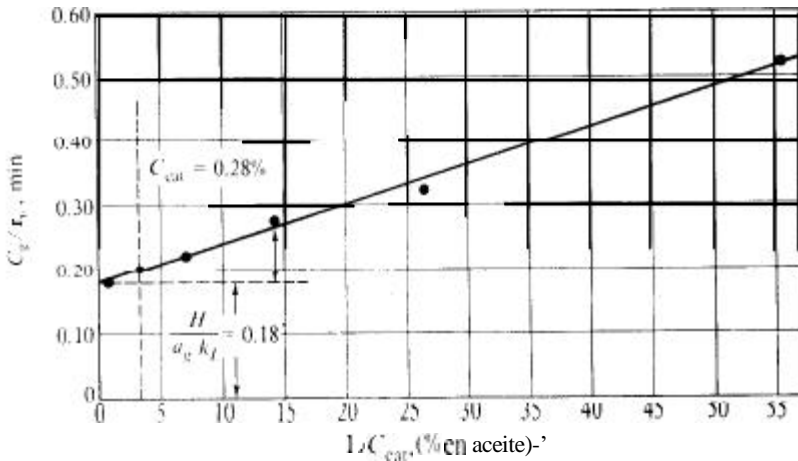


Fig. 10-12 Efecto de la concentración de catalizador sobre la velocidad en un reactor de lechada.

$$0.18 = \frac{H}{a_g k_L}$$

0

$$\frac{k_L a_g}{H} = 5.7 \text{ min}^{-1}$$

En la Fig. 10-12, la resistencia a la disolución del hidrógeno en la suspensión está representada por la línea punteada horizontal. La resistencia total es la ordenada de la línea continua. Operando a concentraciones de catalizador bajas, la combinación de resistencias a la difusión en la partícula y a la reacción química en la superficie catalítica es bastante alta, aunque por sí misma no determina la velocidad. A concentraciones altas, la resistencia a la transferencia de hidrógeno de la burbuja al líquido global domina a la velocidad. De hecho, cuando $C_{cat} = 0.28\%$, $0.18/0.20$ o 90% de la resistencia total se origina en este factor. Los resultados muestran que, al producirse un aumento suficiente de a_c/a_g , a medida que se incrementa la concentración de catalizador a 0.28% , el primer término de la Ec. (10-40) domina a la cantidad total. Los resultados indican también que los aumentos de C_{cat} por arriba de 0.28% contribuyen muy poco a incrementar la velocidad de la reacción.

Si se pudiera eliminar la resistencia a la disolución de hidrógeno cuando $C_{cat} = 0.07\%$, entonces en base a la Fig. 10-12, C_c/r_c sería,

$$\begin{aligned} \frac{C_g}{r_c} &= \frac{AH}{C_{cat}} \left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k} \right) = 0.27 - 0.11 = 0.09 \text{ min} \\ r_r &= \frac{2.7 \times 10^{-5}}{0.09} = 30 \times 10^{-5} \text{ mol g}/(\text{min})(\text{cm}^3 \text{ aceite}) \end{aligned}$$

Este valor es el triple del de la velocidad observada (global). Una disminución del tamaño de las burbujas sería una etapa que contribuiría a este efecto. El aumento de la velocidad de flujo de hidrógeno con tamaños de burbuja constantes tendría el mismo efecto, puesto que esto aumentaría el volumen del gas y a_g . Una mejor agitación también reduciría la resistencia de la burbuja al líquido.

REACTORES DE LECHO PERCOLADOR⁷²

En un flujo hacia abajo de un líquido o un gas sobre un lecho fijo de partículas catalíticas (véanse las Figs. 1-66 y 10-16), la naturaleza del flujo depende de una manera compleja de las velocidades de flujo del líquido y del gas. La Fig. 10-13 muestra los límites *aproximados* para los diferentes sistemas de flujo. Cuando las velocidades de masa del líquido y del gas son bajas, la fase gaseosa es continua y el líquido cae en

⁷² Para resúmenes bibliográficos de reactores de lecho percolador véanse: Satterfield, C. N., *AIChE J.*, **21**, 209 (1975); S. Coto, J. Levec y J. M. Smith, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **15**, 187 (1977); Y. T. Shah, "Gas-Liquid-Solid Reactor Design", Págs. 180-229, McGraw-Hill Book Company, New York, 1979.

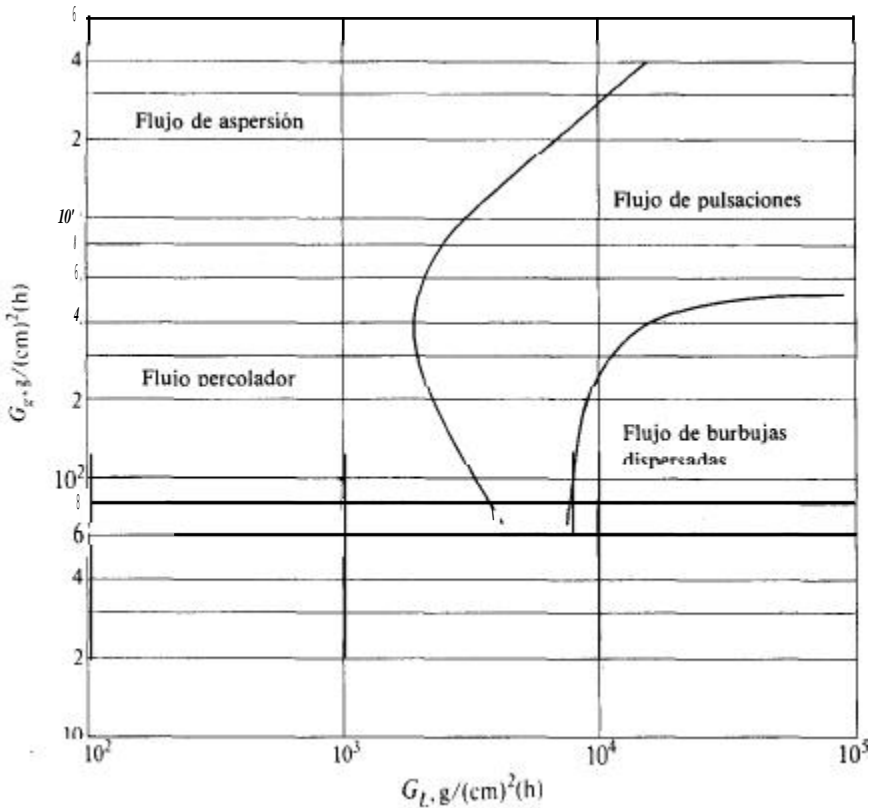


Fig. 10-13 Regímenes de flujo en reactores de lecho percolador (flujo concurrente hacia abajo).

forma de riachuelos de una partícula a la siguiente (sistema de flujo percolador). A velocidades altas para el líquido y bajas para el gas, la fase líquida es continua y el gas se desplaza en forma de burbujas (sistema de burbujas dispersadas). Con velocidades de flujo muy altas para el gas y bajas para el líquido, el líquido cae en forma de gotas a través del gas (sistema de aspersion). Finalmente, cuando las velocidades son altas tanto para el líquido como para el gas, las dos fases caen en forma de gotrones (sistema de flujo de pulsación). Las curvas límite de la Fig. 10-13 son aproximadas, aunque existen informaciones y discusiones más detalladas relativas a los factores que afectan al comportamiento del **flujo**.⁷³⁻⁷⁶

Los datos disponibles de velocidad de transferencia de masa corresponden principalmente al sistema de flujo percolador y nuestra discusión se limitará a este

proce-

⁷³ E. Talmor, *AIChE J.*, 23, 868 (1977).

⁷⁴ Y. T. Sato, H. Hirose, F. Takahashi, M. Toda y Y. Hashiguchi, *J. Chem. Eng. (Japón)*, 6, 315 (1973).

⁷⁵ J. C. Charpentier y M. Favier, *AIChE J.*, 21, 1213 (1975).

⁷⁶ T. S. Chou, F. L. Worley, Jr. y D. Luss, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 16, 424 (1977).

dimiento. La Fig. 10-14 muestra un diagrama del perfil de concentraciones de un reactante en fase gaseosa con flujo percolador. Este perfil es similar al de la Fig. 10-8. Sin embargo, en la Fig. 10-14 se muestra una **pequeña** parte de la partícula (identificada como recubierta de gas) sin riachuelos líquidos. Diversos **estudios**^{77,78} en lechos percoladores han demostrado que dichas superficies existen realmente con velocidades de líquido bajas. Sobre esta superficie, la resistencia a la transferencia de masa de un reactante gaseoso es mucho menor. Al tomar en cuenta el efecto de la superficie recubierta de gas, el problema de **diseño** de lechos percoladores se complica bastante. En esta sección y en el Cap. 13, se supondrá que la velocidad de flujo líquido es suficiente para cubrir toda la superficie exterior. En las **Secs.10-10 a 10-12**, estudiaremos los efectos de transferencia de masa. Después, en el Cap. 13, el **ob-**

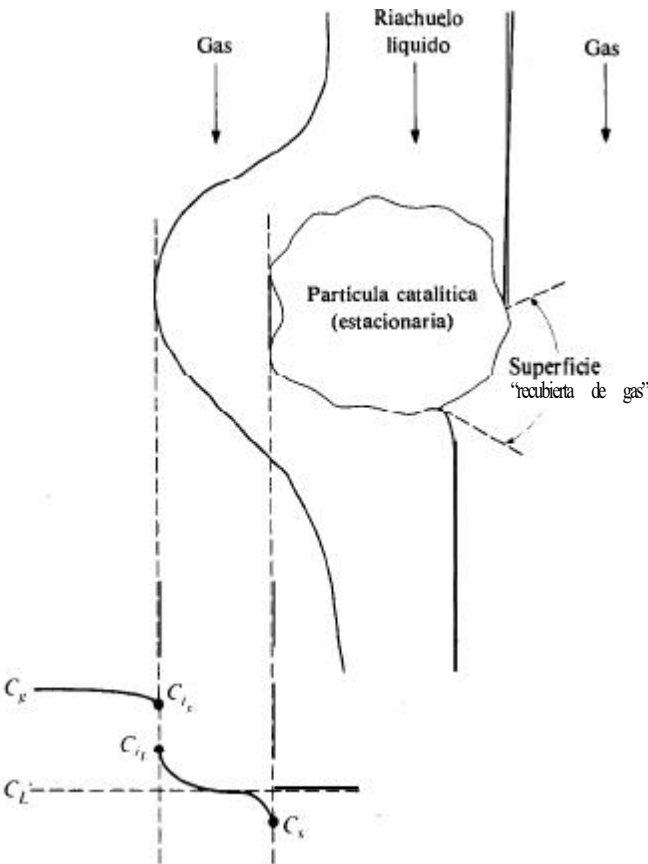


Fig. 10-14 Perfiles de concentración en un reactor de lecho percolador (régimen de flujo percolador).

⁷⁷ M. Haskowitz, R. G. Cabonell, y J. M. Smith, *AIChE J.*, 25, 272 (1979).

⁷⁸ W. Sedlitz y C. N. Kenny, *Chem. Eng. Sci.*, 28, 559 (1973).

jetivo consiste en combinar estas resistencias al transporte con la velocidad intrínseca y un modelo de reactor para predecir la conversión en la totalidad del reactor.

En los lechos percoladores, las limitaciones de la transferencia externa de masa están determinadas por los dos coeficientes volumétricos: gas a líquido, $k_L a_g$ y líquido a partícula, $k_c a_c$. Las áreas a_g y a_c se refieren a la superficie efectiva de transferencia de masa por unidad de volumen del reactor vacío. Puesto que son difíciles de determinar experimentalmente, por lo general, se reportan correlaciones en términos de los productos $k_L a_g$, o $k_c a_c$.

10-10 Coeficientes de transferencia de masa: gas a líquido ($k_L a_g$)

En los lechos percoladores, la fase gaseosa suele ser un componente casi puro (por ejemplo, en las hidrogenaciones) o bien un gas ligeramente soluble (en las oxidaciones). Por consiguiente, el coeficiente más importante para el transporte gas-líquido es el valor del lado del líquido, $k_L a_L$. Sin embargo, existen correlaciones para el coeficiente del lado del gas $k_g a_g$.^{79, 80, 81}

Se han usado dos tipos de correlaciones para $k_L a_L$: una de ellas,⁸² relaciona $k_L a_L$ con la caída de presión para el flujo de dos fases en el reactor, y la otra está en términos de las velocidades del flujo. Una ilustración de este último tipo es la ecuación dimensional⁸³

$$\frac{k_L a_g}{\mathcal{D}_A} = \alpha_L \left(\frac{G_L}{\mu_L} \right)^{\eta_L} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \mathcal{D}_A} \right)^{1/2} \quad (10-56)$$

donde α_L es aproximadamente 7 $(\text{cm})^{\eta_L-2}$ y $\eta_L = 0.40$ para partículas catalíticas granulares (0.054 y 0.29 cm de diámetro)

\mathcal{D}_A = difusividad molecular del compuesto que se difunde (cm^2/s)

G_L = velocidad superficial de masa del líquido $\text{g}/(\text{cm}^2)(\text{s})$

μ_L = viscosidad del líquido, $\text{g}/(\text{cm})(\text{s})$

$k_L a_L$ = coeficiente volumétrico de transferencia de masa del lado del líquido (gas-líquido), s^{-1}

Esta correlación es aplicable para el sistema de flujo percolador; con velocidades de líquido y gas más elevadas, se pueden obtener valores mucho más altos. Nótese que la Ec. (10-56) no involucra la velocidad del gas.

⁷⁹ L. P. Reiss, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 6, 486 (1967).

⁸⁰ A. Gianetto, V. Specchia y G. Baldi, *AIChE J.*, 19, 916 (1973).

⁸¹ S. Coto, J. Levec y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 14, 473 (1975).

⁸² J. C. Charpentier, *Chem. Eng. J.*, 11, 161 (1976).

⁸³ S. Goto y J. M. Smith, *AIChE J.*, 21, 706 (1975).

10-11 **Coefficientes de transferencia de masa: líquido a partícula** $(k_c a_c)$

Los datos para la transferencia de masa entre el fluido y las partículas han sido determinados principalmente a través de la medición de velocidades de disolución de partículas no porosas tales como el ácido benzoico y el β -naftol.⁸⁴⁻⁸⁷ Una correlación para el sistema de flujo percolador que incluye la mayor parte de los datos es:**

$$j_D = 1.64(Re_L)^{-0.331} \tag{10-57}$$

(para $0.2 < Re, < 2400$)

donde

$$j_D = \frac{k_c a_c}{u_L a_t} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \mathcal{D}_A} \right)^{2/3} \tag{10-58}$$

y u_L = velocidad superficial del líquido
 a_t = área total externa de las partículas por unidad de volumen de reactor
 $Re_L = (d_p u_L \rho_L / \mu_L)$

Satterfield y cols.⁸⁹ han obtenido datos y han propuesto correlaciones para $k_c a_c$ tanto para sistemas de flujo percolador como de flujo de pulsación. En concordancia con la **Ec. (10-57)**, sus resultados para el flujo percolador eran casi independientes de la velocidad del flujo de gas.

10-12 Cálculo de la velocidad total

En la **Sec. 10-8** (como en el caso del **Ej. 10-7** con un reactor de suspensión), se ilustró un método para obtener los coeficientes de transferencia de masa y la velocidad de reacción intrínseca a partir de los datos de laboratorio. En esta sección estudiaremos el proceso inverso para un reactor de lecho percolador. Es decir, deseamos calcular lo que ocurre en un punto particular de un lecho percolador, a partir de la cinética intrínseca y de los coeficientes de transferencia de masa. El concepto de la velocidad **global** no resulta muy útil en el **diseño** de reactores cuando existen dos o mas fases en un flujo continuo. Esto se debe a que la velocidad expresada en términos de propiedades globales de una fase no describe lo que está ocurriendo en las otras fases móviles. Para el **diseño**, es más útil escribir las ecuaciones de conservación de cada fase que esta fluyendo, y éste es el procedimiento, en el que no interviene la **veloci-**

⁸⁴ D. W. van Krevelan y J. T. C. Krekels, *Rec. Trav. Chim.*, **67**, 512 (1946).
⁸⁵ Y. Sato, T. Hirose, F. Takahashi y M. Toda, *PACHEC*, Artículo 8.3, Pág. 1187 (1972).
⁸⁶ T. Hirose, M. Toda y Y. Sato, *J. Chem. Eng. (Japan)*, **7**, 187 (1974).
⁸⁷ S. Coto, J. Levec y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **14**, 473 (1975).
⁸⁸ A. Dharwadkar y N. D. Sylvester, *AIChE J.*, **23**, 376 (1977).
⁸⁹ C. N. Satterfield, M. W. van Eek y G. S. Bliss, *AIChE J.*, **24**, 709 (1978).

dad global, que se sigue en el Cap. 13 para los reactores de lecho percolador. Sin embargo, en un lecho percolador donde el líquido recubre completamente a las partículas catalíticas, se puede evaluar una velocidad global en términos de las propiedades globales del líquido. Esta velocidad puede compararse con la velocidad de transferencia de masa entre las corrientes de gas y de líquido. Resulta útil hacer esto, puesto que la comparación nos indica si el reactante se está consumiendo o está aumentando en las corrientes de líquido y de gas. La velocidad global se obtiene igualando en estado estable la velocidad de transferencia de masa del reactante del líquido a la partícula catalítica, con la velocidad de reacción. Para una unidad de volumen³ de reactor, esta igualdad puede escribirse como

$$r_v = (k_c a_c)(C_L - C_s) = \rho_B r(C_s, T_s) \quad (10-59)$$

donde C_L es la concentración global en el líquido y $r(C_s, T_s)$ es la velocidad intrínseca,⁹⁰ por unidad de masa de catalizador, evaluada a la concentración y temperatura del reactante en la superficie catalítica. Cuando se conoce la temperatura T_s (o cuando se conoce T_b y no hay resistencia a la transferencia de calor, de tal manera que $T_s = T_b$) así como C_L , se puede resolver la Ec. (10-59) en términos de C_s . Entonces, este resultado, sustituido en la función $r(C_s, T_s)$, nos da la velocidad global correspondiente a los valores globales C_L y T_b . El procedimiento es análogo al que se ilustró en los Ejs. 10-2 y 10-4 para reactores de lechos fijos (dos fases).

Nótese que la velocidad global se obtiene sin considerar la parte gaseosa. Esto se debe a que se hace la suposición de que el líquido recubre completamente la superficie externa de la partícula. No se puede verificar una reacción sin que se transfiera reactante del líquido a la partícula. Para poder evaluar la velocidad de transferencia de un reactante gaseoso a un líquido, se requiere un coeficiente de transferencia de masa ($k_c a_c$), tal como lo indica el Ej. 10-9, parte B.

En el Ej. 10-9, parte A, se calcula la velocidad global para un sistema en el cual puede existir un reactante en las fases gaseosa y líquida, mientras que el otro sólo está en el líquido. La cinética no es de primer orden, sino que corresponde a la forma de Langmuir-Hinshelwood.

Ejemplo 10-9. Se ha estudiado la oxidación de soluciones acuosas diluidas de ácido acético en un reactor de lecho percolador,⁹¹ usando un catalizador comercial de óxido de hierro. El aire y las soluciones de ácido acético saturado con oxígeno (mediante un burbujeo de aire a través de la solución a presión atmosférica) fluyeron a 252 °C y a 67 atm hacia abajo sobre 0.0541 cm de partículas catalíticas (empacadas a una profundidad de 2.2 cm) en un reactor de 2.54 cm DI. Las velocidades de flujo son $Q_L = 0.66 \text{ cm}^3/\text{s}$ y $Q_G = 3.5 \text{ cm}^3/\text{s}$. A la entrada del reactor, la concentración C_L de oxígeno en el líquido es $2.40 \times 10^{-7} \text{ mol/g/cm}^3$, la del ácido acético es $C_{L,AA} = 33.7 \times 10^{-7} \text{ mol/g/cm}^3$ y la del gas es aire

⁹⁰ Para una cinética de primer orden $r(C_s, T_s) = k(T_s)C_s$.

⁹¹ Janetz Levec y J. M. Smith, *AIChE J.*, 22, 159 (1976)

saturado con agua a 252 °C. La densidad global del lecho catalítico es $\rho_B = 1.17 \text{ g/cm}^3$, mientras que la densidad de las partículas es $\rho_p = 2.05 \text{ g/cm}^3$.

La velocidad intrínseca de desaparición de oxígeno para la reacción $\text{CH}_3\text{COOH}(ac) = 2\text{O}_2(ac) \rightarrow 2\text{CO}_2(ac) + 2\text{H}_2\text{O}$ esta dada por

$$r_{O_2}(\text{mol g/g catalizador})(s) = \frac{9.9 \times 10^9 [\exp(-21,000/R_g T)] C_{s,HA} C_{s,O_2}^{1/2}}{1 + 7.2 \times 10^5 C_{s,HA}} \quad (A)$$

donde las concentraciones corresponden a las de la superficie externa de la partícula catalítica y T esta dada en grados Kelvin. La constante de la ley de Henry para oxígeno en agua líquida a 252 °C es $0.89 \text{ [mol g/(cm}^3 \text{ gas a 25 °C, 1 atm)]/[mol g/cm}^3 \text{ de líquido]}$. Otras propiedades físicas a 252 °C y 67 atm para el agua líquida son como sigue:

$$\rho_L = 0.81 \text{ g/cm}^3$$

$$\mu_L = 1.18 \times 10^{-3} \text{ g/(cm)(s)}$$

$$(\mathcal{D}_{O_2}) = 2.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$(\mathcal{D}_{HA})_L = 1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

- A. Calcule la velocidad global a la entrada del reactor en base a esta información.
- B. Calcule también la velocidad de transferencia de masa de oxígeno del gas al líquido.

SOLUCIÓN: La reacción se verifica por medio del oxígeno y el ácido acético del líquido difundiendo a las partículas catalíticas para reaccionar. Simultáneamente, de la corriente de aire se transfiere oxígeno (pero no ácido acético, que es volátil) para reconstituir el nivel de oxígeno en el líquido. Puesto que el oxígeno es poco soluble en el agua, se puede suponer con cierta seguridad que la transferencia total del gas al líquido está dictada por el coeficiente del lado del líquido $(k_L a_g)_{O_2}$. Entonces, la velocidad de transferencia del oxígeno por unidad de volumen del reactor del gas al líquido es:

$$N_{O_2} \left[\frac{\text{mol g}}{(\text{s})(\text{cm})^3} \right]_1 = (k_L a_g)_{O_2} (C_{g, O_2}/H - C_{L, O_2}) \quad (B)$$

La diferencia de concentraciones en esta expresión es bastante alta, pues C_{L, O_2} en la alimentación corresponde a una saturación con aire a la presión atmosférica, mientras que C_{g, O_2} en la alimentación es para aire a 67 atm.

Análogamente, las velocidades de transferencia de oxígeno y ácido acético del líquido a la partícula están dadas por las expresiones

$$(r_v)_{O_2} = (k_c a_c)_{O_2} (C_{L, O_2} - C_{s, O_2}) \quad (C)$$

$$(r_v)_{HA} = (k_c a_c)_{HA} (C_{L, HA} - C_{s, HA}) \quad (D)$$

A. En estado estable, las velocidades de transferencia *del líquido a la partícula* son iguales a las velocidades de reacción. Estas expresiones relacionan las concentraciones superficiales y del líquido global. Igualando las Ecs. (A) y (C), y (A) y (D), se obtiene

$$\begin{aligned} r_{O_2} &= (k_c a_c)_{O_2} (C_{L, O_2} - C_{s, O_2}) \\ &= \rho_B \frac{9.9 \times 10^9 [\exp(-21,000/R_g T)] C_{s, HA} C_{s, O_2}^{1/2}}{1 + 7.2 \times 10^5 C_{s, HA}} \quad (E) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_{HA} &= (k_c a_c)_{HA} (C_{L, HA} - C_{s, HA}) \\ &= \frac{1}{2} \rho_B \frac{9.9 \times 10^9 [\exp(-21,000/R_g T)] C_{s, HA} C_{O_2}^{1/2}}{1 + 7.2 \times 10^5 C_{s, HA}} \quad (F) \end{aligned}$$

Las Ecs. (E) y (F) pueden resolverse en términos de las dos concentraciones superficiales, después de estimar $(k_c a_c)_{O_2}$ y $(k_c a_c)_{HA}$.

A partir de los datos disponibles:

$$G_L = \frac{0.66(0.81)}{(\pi/4)(2.54)^2} = 0.11 \text{ g}/(\text{cm})^2(\text{s})$$

$$u_L = \frac{0.66}{(\pi/4)(2.54)^2} = 0.13 \text{ cm/s}$$

$$\text{Re} = \frac{d_p u_L \rho}{\mu_L} = \frac{0.0541(0.13)(0.81)}{1.18 \times 10^{-3}} = 48$$

$$\mu_L / \rho_L \mathcal{D}_{O_2} = \frac{1.18 \times 10^{-3}}{0.81(2.10 \times 10^{-4})} = 69$$

$$\mu_L / \rho_L \mathcal{D}_{HA} = \frac{1.18 \times 10^{-3}}{0.81(1.2 \times 10^{-4})} = 121$$

para partículas esféricas,

$$a_t = \frac{\pi d_p^2 \rho_B}{(\pi d_p^3 / 6) \rho_p} = \frac{6}{0.0541} \left(\frac{1.17}{2.05} \right) = 63 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$$

Sustituyendo estos valores en las Ecs. (10-57) y (10-58) se obtiene

$$\begin{aligned} (k_c a_c)_{O_2} &= j_D (u_L a_t) \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_{O_2}} \right)^{-2/3} \\ &= 0.97(0.13)(63)(0.28) = 2.2 \text{ s}^{-1} \\ (k_c a_c)_{HA} &= 0.97(0.13)(63)(0.19) = 1.5 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Con estos coeficientes de transferencia de masa, $T = 252 + 273 = 525$ K, y $C_{L,O_2} = 2.40 \times 10^{-7}$ mol g/cm³ y $C_{s,HA} = 33.7 \times 10^{-7}$, con lo que ya se conocen todas las cantidades de las Ecs. (E) y (F), excepto $C_{s,HA}$ y C_{s,O_2} . La resolución numérica nos da:

$$C_{s,HA} = 2.35 \times 10^{-7} \text{ mol g/cm}^3$$

$$C_{s,O_2} = 33.6 \times 10^{-7} \text{ mol g/cm}^3$$

Entonces, la velocidad global se obtiene usando estas concentraciones superficiales en la Ec. (A):

$$r_{O_2} = \frac{9.9 \times 10^9 [\exp(-21,000/525R)] (33.7 \times 10^{-7}) (2.40 \times 10^{-7})^{1/2}}{1 + 7.2 \times 10^5 (33.7 \times 10^{-7})}$$

$$= 8.4 \times 10^{-9} \text{ mol g/(s)(g catalizador)}$$

En este ejemplo, la resistencia externa a la transferencia de masa líquido-partícula es relativamente pequeña; $(C_{s,O_2} - C_{L,O_2})/C_{L,O_2} = 0.05/2.4 = 0.02$ o 2 %. Para este caso particular, se podrían haber usado las concentraciones globales en la Ec. (A), para calcular la velocidad. Esto se debe a que la velocidad intrínseca es baja.

B. Se puede aplicar la Ec. (B) para evaluar la velocidad de transferencia del oxígeno del gas al líquido. El coeficiente $(k_L a_g)_{O_2}$ está determinado por la Ec. (10-56).

$$(k_L a_g)_{O_2} = 2.1 \times 10^{-4} (7) \left(\frac{0.11}{1.18 \times 10^{-3}} \right)^{0.40} (6.9)^{1/2}$$

$$= 0.024 \text{ s}^{-1}$$

Obsérvese que este coeficiente es aproximadamente de dos órdenes de magnitud inferior a $k_L a_c$. Tanto $k_L a_g$ como $k_c a_c$ serían mucho mayores con las velocidades de líquido más altas que normalmente se usan en los reactores percoladores industriales. La concentración de oxígeno en el gas a 67 atm y 252 °C es⁹²

$$C_g = \frac{p_{O_2}}{R_g T} = \frac{0.21(26.2)}{82(525)} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol g/cm}^3$$

La constante de la ley de Henry es $H_{O_2} = 0.89$ cuando el volumen de gas de oxígeno puro se mide a 25 °C y 1 atm. Para $p_{O_2} = 0.21(26.2) = 5.50$ atm y $t = 252$ °C,

$$H_{O_2} = 0.89 \frac{5.5}{1} \left(\frac{298}{252 + 273} \right)$$

$$= 2.78 \frac{\text{mol g/(cm}^3 \text{ gas a 5.5 atm, 252 °C)}}{\text{mol g/cm}^3 \text{ de líquido}}$$

⁹² La presión de vapor del agua a 252 °C es 40.8 atm. Por consiguiente, la presión del aire a 67 atm de presión total (suponiendo que está saturado) es 67 - 40.8 = 26.2 atm.

Entonces, en base a la Ec.(B)

$$N_{O_2} = 0.024 \left[\frac{13 \times 10^{-4}}{2.78} - 24 \times 10^{-7} \right] \\ = 0.024(4.59 - 0.02) \times 10^{-5} = 1.1 \times 10^{-6} \text{ mol g/(s)(cm)}^3$$

En términos de valores por unidad de masa de catalizador, esto corresponde a $1.1 \times 10^{-5} / \rho_B = 9.4 \times 10^{-7} \text{ mol g/(s)(g catalizador)}$. Puesto que esta velocidad es mucho mayor que la velocidad de reacción, r_{O_2} en la superficie de la partícula, la concentración de oxígeno en el líquido tendería a aumentar en esta posición en el reactor. Este hecho fue observado por Levec;⁹³ la concentración de oxígeno en el líquido aumentaba en la dirección del flujo del reactor. En un estudio similar⁹⁴ para la oxidación del ácido fórmico, que es más rápida, la velocidad intrínseca resultó mucho mayor. Para esta situación, la velocidad de empobrecimiento de oxígeno en el líquido debida a la reacción, fue mayor que la velocidad de transferencia de gas al líquido en algunas partes del reactor. Se observó también que C_{L,O_2} disminuía en la dirección del flujo a través del reactor. Además, en este caso, la diferencia de concentración $(C_{L,O_2} - C_{O_2})$, resultaba importante, lo que contrasta con los resultados de este ejemplo para la oxidación de ácido acético.

Puesto que el parámetro pertinente que afecta a la transferencia externa de masa en los reactores de lecho percolador es el producto de una área así como de un coeficiente, por ejemplo, $k_c a_c$, las numerosas características de flujo y geométricas son tan importantes como las propiedades físicas del sistema. Por consiguiente, resulta difícil obtener conclusiones firmes acerca de la importancia de la transferencia externa de masa. A valores de velocidad baja para el gas y el líquido con partículas catalíticas pequeñas, todo indica que $k_L a_L$ es menor que $k_c a_c$, por lo que el transporte gas-líquido tiene un efecto más pronunciado sobre la velocidad global que el transporte líquido-partícula (véase el Ej. 10-9). Para partículas grandes, en las que a_c se reduce, el transporte gas-líquido y líquido-partícula puede tener una influencia casi equivalente.⁹⁵

Otros de los posibles sistemas de operación de los lechos percoladores consisten en flujos de gas y líquido hacia arriba a contracorriente y en corrientes concurrentes. Las mediciones para flujos concurrentes con velocidades similares y para el mismo tipo de reactor y de partícula, muestran los mismos valores de $(k_c a_c)$ para velocidades de flujo bajas. Para flujos hacia arriba, los coeficientes aumentan con la velocidad de flujo del gas; para flujos hacia abajo, la velocidad del gas tiene poco efecto. Aunque existen pocos datos en condiciones comparables, parece ser que los coeficientes gas-líquido son mayores para un flujo hacia arriba que para un flujo hacia abajo, en especial cuando se trata de flujos altos. ⁹⁶Para un flujo a contracorriente,

⁹³ op. cit.

⁹⁴ S. Goto y J. M. Smith, *AIChE J.*, 21, 706 (1975).

⁹⁵ V. Specchia, G. Baldi y A. Gianetto, *Proc. 4th Int. Symp. Chem. React. Eng.*, Pág. 390, Heidelberg, abril, 1976.

⁹⁶ S. Coto, J. Levec y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 14, 473 (1975).

$k_L a_L$ es inferior al de la operación de corrientes concurrentes, excepto para velocidades de flujo altas.

No hemos considerado el efecto de las diferencias de temperatura entre el gas y el líquido, ni entre el líquido y el sólido, sobre **la velocidad** global de los lechos percoladores. En muchos casos, estas diferencias son despreciables, pues los efectos caloríficos son pequeños. En el Ej. 10-9 y otros ejemplos relacionados con la oxidación de contaminantes, las concentraciones son tan bajas que el calor desprendido debido a las reacciones es despreciable, aun cuando los AH. (calores de combustión) son altos. De la misma manera, en los procesos de hidrosulfurización, las concentraciones de los componentes de azufre en el líquido son tan bajas que se obtienen operaciones casi isotérmicas. No obstante, y a diferencia de la situación en los reactores de suspensión, a_L es pequeña para partículas grandes. Por consiguiente, para concentraciones y calores de reacción altos (por ejemplo, el hidrocracking de fracciones de petróleo), pueden existir diferencias de temperatura importantes entre el gas y la partícula.

PROBLEMAS

10-1. Para ilustrar el efecto de la velocidad de masa sobre la difusión externa en la oxidación del dióxido de azufre con un catalizador de platino, considérense los siguientes datos, todos a 480 °C,

Velocidad de masa lb/(h)(pie ²)	Presiones parciales globales P_i , atm			Velocidad total, r_p , moles g SO ₂ /(h)(g catalizador)
	SO ₂	SO ₃	O ₂	
514	0.0601	0.00668	0.201	0.1346
350	0.0599	0.00666	0.201	0.1278
245	0.0603	0.00668	0.201	0.1215
147	0.0603	0.00670	0.201	0.0956

El reactor consiste de un lecho fijo de granulos cilindricos de 790 mm de Hg. El Brea externa de las partículas catalíticas era de 5.12 pies²/lb, y el platino no penetraba al interior de las partículas de alúmina. Calcule la diferencia de presiones parciales entre la fase del gas global y la superficie del catalizador para el SO₂ a cada velocidad de masa. ¿Qué conclusiones pueden obtenerse con respecto a la importancia de la difusión externa? Desprecie las diferencias de temperatura.

102. Se han medido las velocidades totales de oxidación de SO₂ con un catalizador de platino impregnado en la superficie exterior de granulos cilindricos de alúmina de 1/8 x 1/8 plg. Los datos se obtuvieron en un reactor diferencial que consistía de un tubo de 2 plg de DI empacado con granulos catalíticos. La velocidad superficial de masa de la mezcla reaccionante fue de 350 lb/(h)(pie²). A una conversión constante de 20%, con un lecho de 6.5 mol % de SO₂ y 43.5 mol % de aire, las velocidades resultaban como se muestran a continuación. La presión total fue de 790 mm de Hg. Considérese que las propiedades de la mezcla son las del aire, excepto para el número de Schmidt, que es de 1.21 para el SO₂.

$t, ^\circ\text{C}$	350	360	380	400	420	440	460	480	500
r_p , moles g SO_2 / (h)(g catalizador)	0.0049	0.00788	0.01433	0.02397	0.0344	0.0514	0.0674	0.0898	0.122

(a) Si sólo se usan los datos a 460 y 500 $^\circ\text{C}$ y se desprecia la resistencia a la difusión, ¿cuál sería la energía de activación aparente? (b) Calculando $(C_s - C_g)_{\text{SO}_2}$ a varias temperaturas y usando los datos de la tabla, estime la verdadera energía de activación para la combinación de procesos de adsorción y de reacción en la superficie catalítica. Desprecie las diferencias de temperatura entre el gas global y la superficie catalítica.

10-3. Prediga la velocidad total de reacción para la oxidación del SO_2 en condiciones de gas global a 20% de conversión y 480 $^\circ\text{C}$. El resto de las condiciones corresponden al Prob. 10-2. La velocidad en la superficie catalítica se debe calcular con las Ecs. (G) y (H) del Ej. 9-2. Suponga condiciones isotérmicas. Las constantes de esta ecuación a 480 $^\circ\text{C}$ son

$$A = -0.127 \text{ (atm)}^{3/2} \text{ (h)(g catalizador)/mol g}$$

$$B = 15.3 \text{ (atm)}^{1/2} \text{ (h)(g catalizador)/mol g}$$

$$K = K_p = 73 \text{ (atm)}^{1/2}$$

Calcule también la relación γ de la velocidad total y la evaluada en condiciones globales.

- 10-4. Para las condiciones del Prob 10-2, prediga la diferencia de temperatura entre el gas global y la superficie del granulo a 350 $^\circ\text{C}$ y a 500 $^\circ\text{C}$.
 Discuta la validez de las suposiciones isotérmicas que se hicieron en los Probs. 10-1 a 10-3.
- 10-5. (a) Estime la diferencia máxima de temperatura $T_s - T_g$ para una reacción catalítica gas-sólido para la cual

$$\Delta H = -20\,000 \text{ cal/mol g}$$

$$c_p = 8.0 \text{ cal/g mol (K)}$$

$$p_i = 2 \text{ atm}$$

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

La fracción molar de reactante en el gas global es 0.25. (b) Si la resistencia externa a la difusión no controla, sino que $C_s - C_g = C_g/2$, ¿cuál será el valor de $T_s - T_g$?

10-6. La reacción $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ se verifica en un catalizador de platino sobre alúmina a temperaturas bajas. De acuerdo con las investigaciones de Maymo y Smith,¹⁷ suponga que la velocidad, en moles g O_2 / (s)(g catalizador), en la superficie catalítica, está dada por

$$r = 0.327(p_{\text{O}_2})^{0.804} e^{-5.230/K_p T}$$

donde p_{O_2} está en atmósferas y T en grads Kelvin.

(a) Calcule la velocidad total de reacción en un punto del reactor de lecho empacado donde las condiciones globales son

$$T_g = 373 \text{ K (100 } ^\circ\text{C)}$$

$$p_i = 1 \text{ atm}$$

$$(p_{\text{O}_2})_g = 0.060 \text{ atm}$$

$$(p_{\text{H}_2})_g = 0.94 \text{ atm}$$

¹⁷ J. A. Maymo y J. M. Smith,

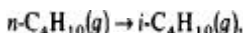
¿Se pueden despreciar las resistencias externas a la transferencia de masa y de calor?

El diámetro y la masa de los granulos catalíticos no porosos eran 1.86 cm y 20 g y la velocidad superficial de masa del flujo de gas es 250 lb/(h)(pie²). En estas condiciones, la difusividad molecular del oxígeno en el hidrógeno es, en forma aproximada, de 1.15 cm²/s.

Las propiedades de la mezcla gaseosa son esencialmente iguales a las del hidrógeno.

(b) Determine la relación γ de la velocidad total a la velocidad evaluada en las condiciones del gas global.

10-7. Se estudia la isomerización catalítica de n-butano,



en un reactor de flujo tapón de laboratorio en el cual el catalizador se deposita en las paredes del tubo cilíndrico. Al reactor se alimenta n-butano puro (en forma de gas) a una velocidad uniforme de F (moles lb/h) y la totalidad del sistema opera isotérmicamente. Suponga que la velocidad de reacción en la superficie catalítica es de primer orden e irreversible, de acuerdo con la expresión

$$r = kC_s,$$

donde r es la velocidad de formación de isobutano, en moles lb/(h)(pie² de superficie de tubo)

y C_s es la concentración superficial de n-butano en moles lb/pie³.

(a) Supóngase que la velocidad de transferencia de masa radial del gas global, siendo C_g la concentración de $n-C_4H_{10}$, a la pared catalítica y C_s la concentración, es proporcional al coeficiente de transferencia de masa k_m , en pies por hora. Obtenga una expresión para la conversión de n-butano en términos de la longitud del reactor L y otras cantidades que se requieran. La temperatura constante es $T^\circ R$ y la presión es p atmósferas.

(b) Suponga que la resistencia a la transferencia radial de masa es despreciable. ¿Qué forma tomaría la ecuación de la conversión?

(c) Suponga que el modelo de flujo tapón no es válido debido a que la difusión axial es importante. Llamemos D_x a la difusividad efectiva en dirección axial. Las demás condiciones corresponden a las de la parte (a). Obtenga una ecuación cuya resolución dé la conversión como función de la longitud de reactor y de otras cantidades que se requieran.

(d) Calcule la conversión de n-butano a la salida del reactor a partir de la ecuación obtenida en la parte (a) y de las condiciones

$$\begin{aligned} k &= 446 \text{ pies/h} \\ d &= 6 \text{ plg} \\ t &= 500^\circ F \\ p_t &= 1 \text{ atm} \\ F &= 20 \text{ moles lb/h} \end{aligned}$$

$$\text{Longitud del reactor } L = 10 \text{ pies}$$

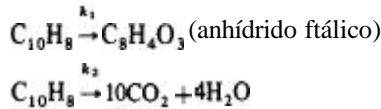
Calcule además la conversión a partir de la ecuación derivada de la parte (c), usando los datos anteriores y $D_x/uL = 0.05$. Este valor de D_x/uL corresponde a un grado de dispersión intermedio.

10-8. Reconsidérense las partes (a) a (c) del Prob. 10-7 para una reacción reversible de primer orden. Se sugiere escribir la ecuación de velocidad en términos de la concentración de equilibrio de n-butano. Muestre también la forma en que esta concentración está relacionada con la constante de equilibrio K .

10-9. En la Sec. 10-5 se discutió la isomerización catalítica del hexano normal a 2-metilpentano y 3-metilpentano. Se evaluó el efecto de la transferencia externa de masa sobre

la selectividad, suponiendo que las reacciones consecutivas eran irreversibles y de primer orden. En este problema se deberá considerar la situación realista de una cinética reversible de primer orden. Deduzca una expresión para la selectividad del 2-metilpentano con respecto al 3-metilpentano, en condiciones isotérmicas y para concentraciones globales del fluido de $(C_A)_b$, $(C_B)_b$ y $(C_C)_b$. Exprese el resultado en términos de las dos constantes de velocidad directa de primer orden k_1 y k_2 , las correspondientes constantes de equilibrio K_1 y K_2 y los coeficientes de transferencia de masa entre el fluido global y la superficie catalítica.

10-10. Imagine que la oxidación catalítica (V_2O_5) del nftaleno puede describirse en forma aproximada por medio de las siguientes reacciones (no balanceadas) paralelas e irreversibles:



Suponga que las energías de activación de las dos reacciones de primer orden son $E_1 = 117$ kJ/mol y $E_2 = 167$ kJ/mol. Para la reacción 1, $AH_1 = -3770$ kJ/mol y para la reacción 2, $AH_2 = -4770$ kJ/mol. En un punto de un reactor de lecho fijo, la diferencia de temperaturas entre la partícula catalítica y la fase gaseosa es 15 K, siendo la temperatura del gas 620 K.

Estime qué grado de error se producirá en la selectividad del anhídrido ftálico con respecto al dióxido de carbono, si no se tomara en cuenta el efecto de la resistencia a la transferencia de calor entre el gas y la partícula.

10-11. Suponga que existe una diferencia de temperaturas entre el gas global y la superficie catalítica. ¿Cómo cambiaría la ecuación obtenida en el Prob. 10-9? ¿Cuáles son las cantidades adicionales que tendrían que conocerse para evaluar el efecto del comportamiento no isotérmico?

10-12. A. Estime los coeficientes de transferencia de masa y de calor gas-partícula de un gas (cuyas propiedades son las del aire) a 373 K y 1 atm, que fluye por un lecho fijo (fracción de espacios vacíos = 0.40) de 0.0021 m ($1/4$ plg) de partículas esféricas. La velocidad superficial de masa del gas es 1.47 kg/(s)(m)² o 0.3 lb/(s)(pie)². Compare estos coeficientes con los de un lecho fluidificado (fracción de espacios vacíos = 0.95) de partículas con un diámetro promedio de 8×10^{-5} m ($170-200$ mallas). La velocidad superficial de masa es 0.29 kg/(s)(m)² [o 0.06 lb/(s)(pie)²].

B. Compare también las velocidades de transferencia de masa y de calor por unidad de volumen del lecho por unidad de fuerza motriz (Δc o ΔT), para los dos lechos.

C. Suponga que las partículas son un catalizador para una reacción que se verifica en la superficie externa a una velocidad de 30×10^{-7} (mol g de producto obtenido)/(s)(g catalizador). El calor de reacción es $AH = -20\,000$ cal/(mol g de producto). Estime las diferencias de temperatura y concentración ($C_b - C_s$ y $T_b - T_s$) para los dos lechos.

D. Comente sobre la influencia de los efectos externos de masa y transferencia de calor en la velocidad total de reacción para los dos lechos.

10-13. En el Ej. 10-6, parte A, se obtuvo una ecuación para la fracción de componente A que se elimina de las burbujas de gas que se elevan a través de una altura L de líquido. No había una fase sólida presente. Deduzca ahora una ecuación más general aplicable al caso de burbujas de gas que se elevan a través de una suspensión de partículas sólidas sobre las que se adsorbe A. Es decir, se trata de obtener una expresión de $(p_0 - p_L)/p_0$ en función del tiempo. Suponga que la adsorción física en las partículas sólidas es muy rápida. La adsorción corresponde a una isoterma lineal, $n = KC_s$, donde n es la concentración adsorbida de A, mol g/(g de partículas). Suponga también que el coeficiente de velocidad $k_2 a_s$ es mucho mayor que $k_1 a_s$, por lo que $C_L = C_s \rightarrow 0$. La masa de las partículas en la suspensión es m_s (g/cm³ de líquido).

Todas las demás condiciones son iguales a las del Ej. 10-6. El líquido de la suspensión está bien mezclado y las burbujas se elevan por separado con un flujo tapón a través de la **suspensión**. **A** es ligeramente soluble en el líquido y la variación de C_L es despreciable durante el tiempo de residencia de una burbuja.

Demuestre que la expresión **obtenida** se reduce a la **Ec. (H)** del Ej. 10-6 cuando no hay partículas sólidas presentes.

10-14. Estime el coeficiente de transferencia de masa k_L para burbujas ($d_b = 1.0$ mm) de hidrógeno puro que ascienden por un líquido no agitado ($\mu_L = 2.0$ cps, $\rho_L = 0.9$ g/cm³). El sistema está a 150°C y 5 atm de presión.

Estime también el valor de k_c cuando el líquido contiene partículas catalíticas de 100 mallas. La densidad de las partículas es 18 g/cm³ y la difusividad del hidrógeno en el líquido es 6×10^{-5} cm²/s. La disipación de energía tiene una velocidad que, al calcularse con la **Ec. (10-43)** resulta en un valor de 2.0×10^4 erg/(s)(g de líquido).

10-15. Si la velocidad intrínseca de hidrogenación en el centro catalítico es muy alta para las condiciones del Prob. 10-14, calcule la velocidad total de hidrogenación r , para los siguientes casos, que corresponden a una concentración constante de burbujas de gas ($a_g = 30$ cm⁻³) y a las siguientes concentraciones de partículas catalíticas. La solubilidad del hidrógeno en el líquido es tal que $C_L(C_L)_{eq} = 10$ a 150°C.

(a) $a_c/a_g = 100$ (alta concentración de partículas)

(b) $a_c/a_g = 10$

(c) $a_c/a_g = 2.0$ (baja concentración de partículas)

10-16. Si la velocidad de hidrogenación en el catalizador puede representarse por medio de la **Ec. (10-33)** con $k = 0.0020$ cm/s, ¿cuáles son las velocidades totales de reacción en los tres casos del Prob. 10-15?

10-17. Se usa un reactor de tanque con agitación continuo que también opera como separador (véase la Fig. 10-15), para estudiar la reacción heterogénea entre **A** líquido puro (fase 1) y el reactante **B**, que está disuelto en la fase 2 (que también es líquida). La fase 2 contiene disolvente, un catalizador y el reactante **B**, siendo las tres sustancias completamente miscibles entre sí. Sin embargo, ni el disolvente, ni el catalizador, ni el reactante **B**, ni los productos de la reacción, son solubles en la fase 1. El reactor opera isotérmicamente a 25°C y a esta temperatura **A** tiene una solubilidad limitada en la fase 2 de 27×10^{-3} mol g/L. La fase 2 está presente en el reactor en forma de burbujas dispersas en la fase 1 (fase continua). Las dos fases se separan en el separador y la fase 1 se recircula. Desprecie la reacción que se verifica en el separador.

El reactor tiene un buen mezclado, pero el movimiento dentro de las burbujas de la fase 2 es insuficiente para eliminar la resistencia a la transferencia de masa en el interior de las burbujas. Suponga que esta resistencia a la transferencia de masa está concentrada en una película delgada cercana a la interfase entre las fases 1 y 2, y que esta resistencia depende en alto grado del coeficiente de transferencia de masa k_a (basado en el área interfacial de las burbujas). En base a mediciones independientes de transferencia de masa, se estima que la resistencia a la reacción dentro de las burbujas de la fase 2 es 75% de la resistencia total (a la transferencia de masa más a la reacción). En un ejemplo práctico, este sistema podría corresponder a una reacción de alcoholación catalizada por una fase ácida.

A. Deduzca una relación entre la concentración, C_{B_0} de **B** en la corriente de alimentación y en la del producto (proveniente del separador) de la fase 2 (concentración = C_B).

B. En un estudio de alcoholación usando este sistema de reactor se obtienen los siguientes datos:

Velocidad de alimentación de la fase 2 = 0.2 cm³/s

Volumen total del líquido en el reactor = 1500 cm³

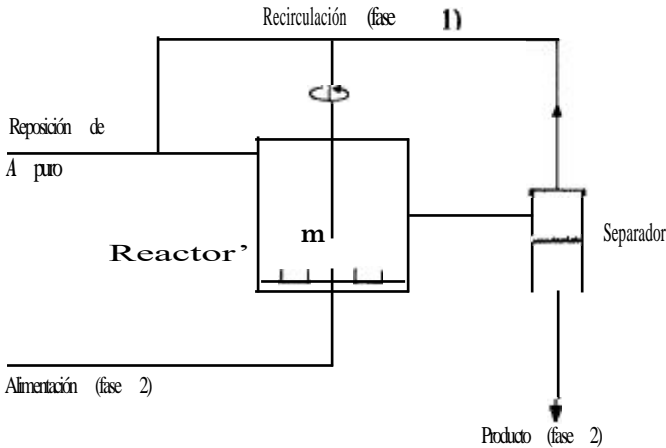


Fig. 10-15 Sistema reaccionante líquido-líquido (alcoholación), para el Prob. 10-17.

Fracción de volumen de la fase 2 en el reactor = 0.24

$C_{A_0} = 0.02 \text{ g/L}$ (corriente de alimentación)

$C_B = 0.0125 \text{ g/L}$ (corriente de producto)

Calcule el valor de la constante de velocidad de reacción, k_2 , a partir de estos datos.

Notas

1. Suponga que la reacción es de segundo orden e irreversible:

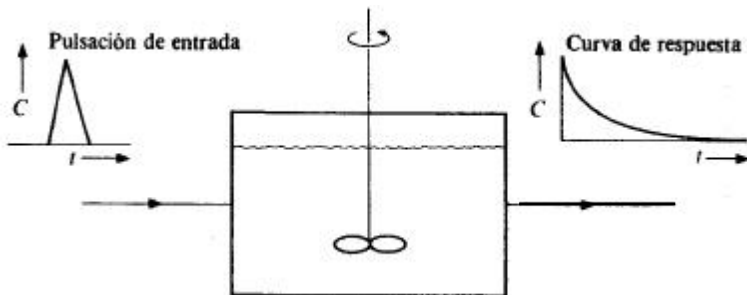


2. La densidad líquida de cualquiera de las fases no varía significativamente con la reacción.

3. Suponga que se establece un equilibrio en la interfase de las fases 1 y 2.

10-18. Como ejemplo de la transferencia externa de masa en reactores catalíticos, considérese un reactor de suspensión (dos fases) de régimen continuo (bien mezclado) en el que se adsorbe benzaldehído de una solución acuosa usando partículas de carbón activado a 25 °C.

Uno de los métodos para evaluar el coeficiente de transferencia de masa k_c del líquido a la superficie de la partícula, consiste en medir la curva de respuesta cuando se introduce una pulsación [función delta de Dirac $\delta(t)$] de solución de benzaldehído en la alimentación del reactor. Este sistema se puede ilustrar con el siguiente diagrama:



Para este sistema químico y para los tamaños de partícula estudiados, se puede suponer que el proceso de adsorción es irreversible y de primer orden, por lo que la resistencia intragranular a la difusión es despreciable. Es decir, el proceso total de adsorción depende únicamente del proceso de transferencia externa de masa (k_e , cm/s) y de la velocidad intrínseca de adsorción (k , cm³/(g)(s)). No hay fase gaseosa presente.

A. Usando la nomenclatura que se detalla posteriormente, obtenga ecuaciones para el primer (μ_1) y segundo (μ_2) momentos de la curva de respuesta. Estos momentos se definen como

$$\mu_1 = \frac{m_1}{m_0}$$

$$\mu_2 = \frac{m_2}{m_0}$$

donde

$$m_n = (-1)^n \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d^n \bar{C}(s)}{ds^n}; \quad n = 0, 1, 2,$$

y $\bar{C}(s)$ es el laplaciano de $\bar{C}(t)$. Para $n = 0$, $d^n \bar{C}(s)/ds^n = \bar{C}(s)$.

B. Se determinaron valores experimentales del primer momento a partir de la curva de respuesta medida usando la ecuación

$$\mu_1 = \frac{\int_0^{\infty} C t \, dt}{\int_0^{\infty} C \, dt}$$

En la siguiente tabla se muestran estos resultados experimentales para diferentes tamaños de partícula de carbón activado.

Datos experimentales a 25 °C

r_p micras	$m_s \times 10^3$ g/cm ³	ρ_p g/cm ³	$(1/\mu_1 - 1/\tau) \times 10^3$ (s) ⁻¹
80	0.471	0.9%	2.09
114	0.940	0.956	2.94
182	0.940	0.956	1.49
271	0.940	0.956	1.13
322	0.940	0.956	0.818

En base a estos datos y a las expresiones obtenidas en la parte A, calcule el valor numérico de k .

C. Trace un diagrama de las curvas de respuesta (comparativas) para

1. Una adsorción irreversible
2. Una adsorción reversible

Use la siguiente nomenclatura

A = intensidad de la pulsación de entrada. La pulsación de entrada se define como $C_0 = A \delta(t)$, donde $\delta(t)$ es la función delta de Dirac; C_0 = concentración de la pulsación de entrada