

- $C$  = concentración de benzaldehído en la suspensión líquida global,  $\text{g/cm}^3$ ;  $C_s$  = concentración en la superficie exterior de la partícula.
- $m_p$  = concentración de las partículas de carbón en la suspensión,  $\text{g/cm}^3$  de líquido libre de partículas).
- $n$  = concentración de benzaldehído adsorbido en las partículas de carbón,  $\text{mol/g}$ .
- $S$  = variable de transformación,  $S$
- $Q$  = velocidad volumétrica de flujo del líquido al adsorbente,  $\text{cm}^3/\text{s}$  (se supone constante)
- $r_s$  = radio de las partículas de carbón (se suponen esféricas)
- $t$  = tiempo,  $s$
- $V$  = volumen del líquido libre de partículas en el reactor,  $\text{cm}^3$
- $\rho_p$  = densidad de las partículas de carbón,  $\text{g/cm}^3$
- $\tau$  = tiempo promedio de residencia del líquido en el reactor,  $V/Q, s$
- $S_e$  = área superficial externa de las partículas por unidad de volumen del líquido libre de partículas en la suspensión,  $\text{cm}^{-1}$
- $W$  = masa de las partículas de carbón en el adsorbente en suspensión,  $g$
- 10-19. La transferencia de masa entre el gas y el líquido en lechos percoladores puede estudiarse midiendo la **desorción** de oxígeno de agua en nitrógeno, a medida que las corrientes de líquido y gas fluyen hacia abajo a través de un lecho de partículas empacadas. La velocidad de transferencia de oxígeno se determina midiendo su concentración  $C_{L,i}$  en la alimentación líquida y en la corriente líquida que sale del reactor ( $C_{L,e}$ ), usando una alimentación gaseosa de **nitrógeno** puro. Sin embargo, se presenta un cierto grado de transferencia de masa en la región de la entrada entre el distribuidor del líquido (véase la Fig. 10-16) y la parte superior del lecho, y también entre el fondo del lecho (donde está localizado el tamiz que sostiene a las partículas) y el **efluente** líquido. Para tomar en cuenta estos efectos de los extremos, también se miden las concentraciones en el **efluente** (con las mismas velocidades de flujo y el mismo

va-

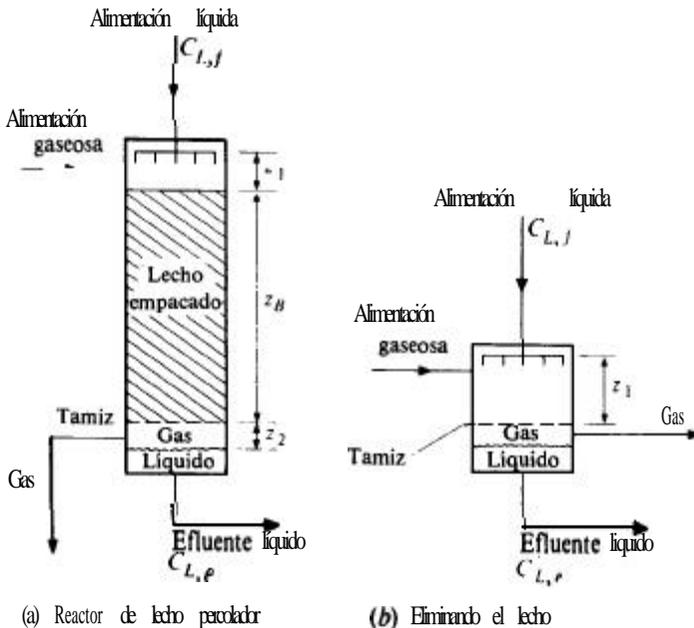


Fig. 10-16 Reactor de lecho percolador.

lor de  $C_{L,0}$  después de eliminar el lecho de partículas y bajar el distribuidor del líquido a una distancia  $z_1$  por encima del tamiz. Si esta última concentración es  $C_{L,0}$ , obtenga una ecuación para  $(k_L a)_0$  para el propio lecho, en términos de las concentraciones medidas. La altura del lecho empacado es  $z_B$  y la velocidad superficial de masa del líquido es  $G_L$  (masa)/(área)(tiempo).

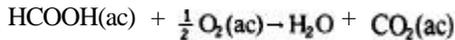
La velocidad del gas a través del lecho es lo suficientemente alta para que la concentración de oxígeno en la corriente de gas sea casi cero. También se puede despreciar la dispersión axial.

Es conveniente visualizar el aparato como constituido por tres partes: la región entre el distribuidor del líquido y la parte superior del lecho, con un coeficiente de transferencia de masa  $(k_L a)_{sup}$  y una longitud  $z_1$ ; el lecho propiamente dicho, con un coeficiente  $k_L a_0$  (la cantidad buscada) y una longitud  $z_B$ ; y la región entre el fondo del lecho y la extracción del líquido, con un coeficiente de transferencia de masa  $(k_L a)_{fondo}$  y una longitud  $z_2$ . Con esto, suporemos que los coeficientes de transferencia de masa  $(k_L a)_{sup}$  y  $(k_L a)_{fondo}$  y las longitudes  $z_1$  y  $z_2$  son iguales en las corridas con  $y'$  sin partículas catalíticas.

10-20. Repita el Prob. 10-19 para la adsorción de oxígeno. En este caso, la corriente de gas que entra al reactor es oxígeno puro (designando la concentración de oxígeno en el agua en equilibrio con el oxígeno puro como  $(C_L)_{eq}$ ). La alimentación líquida es agua libre de oxígeno.

10-21. Considere un reactor de lecho percolador para la oxidación catalítica de ácido fórmico (en solución acuosa diluida) con aire. La temperatura y la presión son 240 °C y 40 atm.

A. Calcule la velocidad total de la reacción



en un punto del reactor donde las concentraciones globales de los líquidos son

$$C_{L, O_2} = 2.70 \times 10^{-7} \text{ g mol/g/cm}^3$$

$$C_{L, FA} = 28.7 \times 10^{-7} \text{ g mol/g/cm}^3$$

y la fase gaseosa es aire saturado con vapor de agua a 240 °C. Las velocidades de flujo del gas y del líquido son:  $Q_G = 4.0 \text{ cm}^3/\text{s}$  (a 25 °C y 1 atm) y  $Q_L = 2.0 \text{ cm}^3/\text{s}$  en un reactor de 1 plg de DI. El lecho está empacado con partículas catalíticas comerciales de  $\text{CuO} \cdot \text{ZnO}$  ( $d_p = 0.29 \text{ cm}$ ). La densidad de las partículas es  $1.90 \text{ g/cm}^3$  y la densidad del lecho,  $\rho_B = 1.05 \text{ g/cm}^3$ .

Suponga que el líquido cubre la totalidad de la superficie de las partículas. Las propiedades del sistema a 240 °C y 40 atm tienen los siguientes valores estimados:

$$H_{O_2} = 3.82 \text{ [mol g/(cm}^3 \text{ de oxígeno gaseoso a 25 °C, 1 atm)]/(mol g/cm}^3 \text{ de agua)}$$

$$\rho_L = \text{densidad del agua} = 0.79 \text{ g/cm}^3$$

$$\mu_w = \text{viscosidad del agua, } 0.92 \text{ g/(cm)(s)}$$

$$(D_{O_2})_L = \text{difusividad del } O_2 \text{ en agua} = 3.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$(D_{FA})_L = \text{difusividad del ácido fórmico en agua, } 2.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

La velocidad intrínseca de desorción del oxígeno en la superficie catalítica es de segundo orden;<sup>98</sup> a 240 °C

$$r_{O_2} \text{ [mol g/(g catalizador)(s)}] = 4.37 \times 10^{-4} C_{O_2} C_{FA}$$

donde las concentraciones corresponden al líquido en la superficie externa de las partículas catalíticas.

B. Calcule también la velocidad de transferencia de masa del gas al líquido en la misma localización del reactor. Comente la importancia de los valores de la velocidad total (parte A) y de la velocidad de transferencia de oxígeno (parte B).

<sup>98</sup> G. Baldi, S. goto, C. K. Chow y J. M. Smith,



## PROCESOS DE TRANSPORTE INTERNO- REACCION Y DIFUSION EN CATALIZADORES POROSOS

Prácticamente toda la superficie activa de los **gránulos** catalíticos porosos (véase la **Pág.** 383) es interna. La reacción que se verifica dentro del granulo consume **reactante** y desprende (o absorbe) el calor de reacción. Este, a su vez, induce gradientes **internos** de concentración y temperatura que pueden ser de magnitud suficiente para causar una variación significativa de la velocidad de reacción con respecto a la posición en el interior del gránulo.

En estado estable, la velocidad promedio para la totalidad de un granulo será igual a la velocidad total en el punto de localización de dicho gránulo en el reactor. La concentración y la temperatura del fluido global en este punto pueden no ser iguales a las que existen en la superficie exterior del gránulo. En el Cap. 10 estudiamos cómo tomar en cuenta estas resistencias **externas** al transporte, pero no consideramos la influencia de los gradientes internos de concentración y temperatura. Este último efecto constituye el objetivo de este **capítulo**. Es decir, deseamos evaluar la velocidad **promedio** para la totalidad del granulo, en términos de la concentración y la temperatura en la superficie externa. De esta manera, los resultados de los Caps. 10 y 11 pueden combinarse para expresar la velocidad en términos de las propiedades globales conocidas que pueden usarse para el **diseño**.

Puesto que existe una variación continua de la concentración y la temperatura con el radio del gránulo, se requieren ecuaciones de conservación **diferenciales** para describir los perfiles de concentración y temperatura. Estos perfiles se usan con la ecuación de la velocidad intrínseca para integrar con respecto al gránulo y obtener una velocidad promedio para el gránulo. Las ecuaciones diferenciales incluyen la **difusividad efectiva** y la conductividad térmica del gránulo poroso. En las **Secs. 11-1 a**

<sup>1</sup> En el resto del texto se usará el término "efectivo" para indicar que al material poroso se le debe aplicar un coeficiente de **transporte** para diferenciarlo de las regiones homogéneas. Las difusividades efectivas,  $D_e$ , y las **conductividades** térmicas,  $k_e$ , están basadas en una unidad de **área total** (incluyendo los espacios vacíos) perpendicular a la dirección del transporte. Por ejemplo, para la difusión en un gránulo catalítico esférico de radio  $r$ ,  $D_e$  se basa en el área  $4\pi r^2$ .

II-6 se describen los datos y las teorías para estos parámetros y en las **Secs. II-7 a II-11** se usan los resultados para establecer la velocidad para la totalidad del gránulo. En el Ej. II-8 y el Cap. 12 se discute el método para combinar los efectos de la resistencia al transporte externo e *interno*, con lo cual se obtiene la velocidad total en términos de las propiedades globales del fluido.

El efecto de la transferencia intragranular de masa consiste en una reducción de la concentración del reactante en el interior del gránulo. Por tanto, la velocidad promedio es menor a la que sería si no existiera un gradiente interno de concentración. El gradiente de temperatura aumenta la velocidad de las reacciones exotérmicas. Esto se debe a que las temperaturas intragranulares serán mayores que las superficiales. Para las reacciones endotérmicas, tanto los gradientes de temperatura como los de concentración, reducen la velocidad a niveles inferiores a los que se determinan para la superficie externa.

Para una reacción gaseosa que vaya **acompañada** de un cambio en el número de moles, también se desarrolla (a estado estable) un gradiente intragranular de presión total. Si el número de moles disminuye, habrá un flujo de reactante hacia el centro del gránulo causado por este gradiente de presión total. Esto incrementa la difusión del reactante al interior y hacia el centro del gránulo, y retarda la difusión del producto hacia el exterior. A menos que la disminución del número de moles sea muy considerable, lo cual es poco probable en la mayoría de las reacciones, el efecto sobre el promedio es muy **pequeño**.<sup>2</sup> Además, debe recordarse que los efectos del transporte intragranular se vuelven menos importantes a medida que aumenta el tamaño del gránulo. Para los reactores de lecho fluidificado y de suspensión, generalmente se pueden despreciar los procesos de transporte en el interior de las partículas catalíticas.

## TRANSFERENCIA INTRAGRANULAR DE MASA

Rara vez es posible predecir las velocidades de difusión en los materiales porosos por medio de una simple corrección de las difusividades de la fase global con respecto a la reducción de área de sección transversal debida a la fase sólida. Existen varias razones para ello:

1. La distribución tortuosa, desordenada e interconectada de las regiones porosas, no permite conocer la longitud de la trayectoria de difusión.
2. La propia difusión en el volumen de poros estará influenciada por las paredes de éstos, siempre y cuando sea probable que la molécula choque con las paredes y no con otra molécula. Este es el caso más común para los sistemas gaseosos. Entonces, la contribución del volumen de poros al transporte total de masa no depende solamente de la *difusividad global*, sino que puede verse afectada (o depender directamente) de la *difusividad de Knudsen*.

<sup>2</sup> Véase A. Wheeler en P. H. Emmett (Ed), "Catalysis", Vol. II, Pág. 143, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955; Von E. Wicke y Peter Hugo, *Z. Phys. Chem.*, **28**, 26 (1961); S. Otani y J. M. Smith, *AIChE J.*, **10**, 135 (1965); N. Wakao, *AIChE J.*, **11**, 435 (1965).

3. Un catalizador es una sustancia que adsorbe reactantes. Una vez adsorbidos pueden transportarse por **desorción** en el espacio poroso o por migración a un punto adyacente en la superficie. En general, la contribución de la difusión superficial suele ser pequeña, pero debe adicionarse a la difusión en el volumen de los poros para obtener el transporte total de masa.

La difusión superficial es un fenómeno que todavía no se comprende satisfactoriamente, por lo que no es posible predecir las velocidades de difusión resultantes de este mecanismo. Nos conformamos con resumir en la **Sec. 11-4** la información disponible en cuanto a la difusión superficial. La difusión volumétrica en un poro cilíndrico recto se presta a un análisis. Por consiguiente, el procedimiento que se emplea (véase la **Sec. 11-3**) para predecir una difusividad efectiva para un catalizador poroso, consiste en combinar las ecuaciones establecidas para la difusión en un solo poro cilíndrico, con un modelo geométrico de la estructura del poro. Si se conoce la difusividad superficial para la superficie de un poro cilíndrico, este dato se puede usar con el mismo modelo para obtener la velocidad total de transferencia de masa (en ausencia del flujo causado por el gradiente de presión total). En la **Sec. 11-1** se discute la naturaleza de la difusión gaseosa en poros cilíndricos. Cuando la mezcla reaccionante en el poro es líquida, no se presenta la difusión de Knudsen, pero si existe la complicación de la incertidumbre de la forma en que la difusividad global puede variar con respecto a la concentración. La longitud efectiva de la trayectoria de difusión está determinada por la estructura de los poros del granulo. Por tanto, la longitud de la trayectoria esta estrechamente relacionada con el modelo seleccionado para representar al catalizador poroso. Estos modelos se consideran en la **Sec. 11-3**.

Esta discusión pone en evidencia que no es posible predecir con exactitud la **di-**fusividad efectiva para usarla en las condiciones de la reacción, a menos que la difusión superficial sea despreciable y se disponga de un modelo válido de la estructura de los poros. La predicción de una conductividad térmica efectiva es más difícil aún. Esto implica que es frecuente que existan errores considerables en la predicción de la velocidad total a partir de la ecuación de velocidad para la etapa química en el interior de la superficie catalítica. Esto no quiere decir que no se pueda lograr bastante exactitud en algunos casos (véase la **Sec. 11-9**). Simplemente significa que es necesario basarse en las mediciones experimentales de difusividades y conductividades térmicas efectivas. En los ejemplos y en la información que se discutirá posteriormente, se podrá observar que las resistencias intragranulares afectan notoriamente a la velocidad. Por tanto, el problema reviste bastante importancia.

Debido a la complejidad de esta combinación de problemas, sólo describiremos brevemente los numerosos principios teóricos relacionados con los aspectos *especiales* de la transferencia **isotérmica** de masa. Se enfatizará la interpretación de los datos de reactores de laboratorio con respecto a la importancia de las resistencias intragranulares.

## 11-1 Difusión gaseosa en un solo poro cilíndrico

**Ecuaciones básicas.** Para muchos catalizadores, así como condiciones de reacción (especialmente la presión), tanto la difusión global como la de Knudsen contribuyen

a la velocidad de transporte de masa en el interior del volumen del poro. Por muchos años se tuvieron dudas de la forma en que se combinan estos dos mecanismos. En 1961, tres investigadores independientes<sup>3</sup> propusieron ecuaciones idénticas para la velocidad de difusión (en una mezcla gaseosa binaria de  $A$  y  $B$ ) en términos de la difusividad global  $\mathcal{D}_{AB}$  y la difusividad de Knudsen  $\mathcal{D}_K$ . Si  $N_A$  es el flujo molar de  $A$ , conviene representar el resultado como

$$N_A = - \frac{p_t}{R_g T} D \frac{dy_A}{dx} \quad (11-1)$$

donde  $y_A$  es la fracción molar de  $A$ ,  $x$  es la coordenada en la dirección de la difusión y  $D$  es la difusividad combinada que está dada por

$$D = \frac{1}{(1 - \alpha y_A)/\mathcal{D}_{AB} + 1/(\mathcal{D}_K)_A} \quad (11-2)$$

La cantidad  $\alpha$  está relacionada con el cociente de las velocidades de difusión de  $A$  y  $B$  por medio de

$$\alpha = 1 + \frac{N_B}{N_A} \quad (11-3)$$

Para reacciones de estado estable,  $\alpha$  está determinada por la estequiometría de la reacción. Por ejemplo, para la reacción  $A \rightarrow B$ , la reacción y la difusión (en estado estable) en un poro requerirían una contradifusión equimolar; es decir,  $N_B = -N_A$ . Entonces  $\alpha = 0$ , y la difusividad efectiva es

$$D = \frac{1}{1/\mathcal{D}_{AB} + 1/(\mathcal{D}_K)_A} \quad (11-4)$$

Cuando el radio del poro es grande, las Ecs. (11-1) y (11-2) se reducen a la forma convencional a presión constante para la difusión global. Para esta condición,  $(\mathcal{D}_K)_A \rightarrow \infty$ . Entonces, la combinación de las Ecs. (11-1) a (11-3) nos da

$$N_A = - \frac{p_t}{R_g T} \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dx} + y_A(N_A + N_B) \quad (11-5)$$

Si, además, la difusión es equimolar,  $N_B = -N_A$ , la Ec. (11-5) toma la forma

$$N_A = \frac{-p_t}{R_g T} \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dx} \quad (11-6)$$

Si el radio del poro es muy pequeño, las colisiones ocurrirán principalmente entre las moléculas del gas y las paredes del poro y no entre las propias moléculas.

<sup>3</sup> R. S. Evans, 111, G. M. Watson y E. A. Mason, *J. Chem. Phys.*, 35, 2076 (1961); L. B. Rothfeld, *AIChE J.*, 9, 19 (1963); D. S. Scott y F. A. L. Dullien, *AIChE J.*, 8, 29 (1962).

Bajo estas condiciones,  $E_a$  difusividad de Knudsen resulta muy **pequeña**, y las Ecs. (11-f) y (11-2) se reducen a

$$N_A = - \frac{p_t}{R_g T} (\mathcal{D}_K)_A \frac{dy_A}{dx} \quad (11-7)$$

Esta es la ecuación **usual**<sup>4</sup> para expresar la difusión de Knudsen en un capilar largo.

Aunque la **Ec. (11-2)** es la apropiada para usarse en las regiones donde ambas difusiones, la global y la de Knudsen, tienen importancia, implica una seria desventaja: la difusividad combinada  $D$  es una función de **la composición del gas  $y_A$  en el poro**. Esta dependencia de **la composición** persiste en la difusividad efectiva en los **catalizadores porosos** (véase la **Sec. 11-3**) y dificulta **la integración** de las ecuaciones **combinadas de difusión** y transporte. La variación de  $D$  con respecto a  $y_A$  no suele ser considerable (véase el ej. **1 1-3**). Por consiguiente, se ha hecho una costumbre casi **universal**,<sup>5</sup> al evaluar la importancia de las resistencias intragranulares, usar una forma de  $D$  independiente de la composición, por ejemplo, la **Ec. (11-4)**. De hecho, el concepto de una **sola** difusividad efectiva pierde su valor cuando se tiene que considerar una dependencia de la composición. Observe también que **el problema desaparece** cuando la estequiometría de la **reacción** es tal que la difusión es a contracorriente y **equimolar**.

Por lo general, las difusividades efectivas en los catalizadores porosos se miden bajo condiciones en las cuales **la presión se mantiene constante por medios externos**. El método experimental se discute en la **Sec. 11-3**; se menciona aquí debido a que, en estas condiciones, y para un sistema binario a contradifusión, la relación  $N_A/N_B$  es siempre la misma, independientemente **del grado de difusión global** o de difusión de Knudsen. Evans y **cols.**<sup>6</sup> han demostrado que esta relación constante es (a presión constante)

$$\frac{N_B}{N_A} = - \sqrt{\frac{M_A}{M_B}} \quad (11-8)$$

o

$$\alpha = 1 - \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}$$

donde  $M$  representa el peso molecular. La **Ec. (11-8)** es aplicable a condiciones no reaccionantes. Cuando se verifica una reacción, la estequiometría determina el valor de  $\alpha$  (véase el Ej. 11-3).

<sup>4</sup>M. Knudsen, *Ann. Physik.* 28, 75 (1909); N. Wakao, S. Otonari y J. M. Smith, *AIChE J.*, 11, 435 (1965).

<sup>5</sup>N. Wakao y J. M. Smith [*Ind. Eng. Chem. Fund. Quart.*, 3, 123 (1964)] usaron las ecuaciones generales (11-1) y (11-2) para desarrollar expresiones para los efectos intragranulares en reacciones isotérmicas de primer orden.

<sup>6</sup>R. B. Evans, III, G. M. Watson y E. A. Mason, *J. Chem. Phys.*, 35, 2076 (1961).

**Cálculo de difusividades.** Al analizar las difusividades global y de Knudsen, el **pa-**  
**rámetro** importante es el tamaño del poro con respecto a la trayectoria libre media.  
 La difusividad global es una función de la velocidad molecular y de la trayectoria  
 libre media; esto es, de la temperatura y la presión. La difusividad de Knudsen de-  
 pende de la velocidad molecular  $v$  y del radio del poro  $a$ . En términos simples de la  
 teoría cinética, estas dos difusividades pueden describirse mediante las ecuaciones

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda \quad \left( \lambda \sim \frac{1}{p} \right) \tag{11-9}$$

$$(\mathcal{D}_K)_A = \frac{2}{3} a \bar{v} \tag{1140}$$

donde  $\lambda$  es la trayectoria libre media. Puesto que  $\lambda$  es del orden de 1000 Å para gases a presión atmosférica, la difusión en los microporos de un granulo de catalizador será predominantemente del tipo de Knudsen. Este sería el caso para un material como el gel de sílice, para el cual el radio medio de los poros es de 15 a 100 Å (véase la Tabla 8-1). Para un catalizador de gránulos de alúmina con la distribución de volumen de poros que se muestran en la Fig. 8-8, el radio medio de los macroporos es de unos 8000 Å. En estos poros y a presión atmosférica, la difusión predominante es la global. En los microporos de estos mismos gránulos, donde  $\bar{a} = 20$  Å, la difusión es de tipo Knudsen. Puesto que la trayectoria libre media es inversamente proporcional a la presión, la difusividad global se vuelve más importante a medida que aumenta la presión  $p$ .

Para cálculos precisos, se ha encontrado que la *fórmula de Chapman-Enskog*<sup>7</sup> es adecuada para evaluar la difusividad global a temperaturas y presiones moderadas. La ecuación es (para la mezcla gaseosa binaria A, B)

$$\mathcal{D}_{AB} = 0.0018583 \frac{T^{3/2} (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{p_i \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \tag{11-11}$$

- donde  $\mathcal{D}_{AB}$  = difusividad global, cm<sup>2</sup>/s
- T = temperatura, K
- $M_A, M_B$  = pesos moleculares de los gases A y B
- $p_i$  = presión total de la mezcla gaseosa, atm

<sup>7</sup>Véase J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss y R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids". Págs. 539, 578, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954.

\* Los valores de  $\sigma$  y  $\epsilon/k_B$  son de J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss y R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", Págs. 1110-1112, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954 (también de Addenda y Conigenda, Pág. II). Estos valores se calcularon con datos de viscosidad y son aplicables a temperaturas superiores a 100 K.

\* Los valores de  $T_c, p_c$  y  $V_c$  son de K. A. Kobe y R. E. Lynn, Jr., Chem. Rev., 52, 117-236 (1952); F. D. Rosinni (ed.), Am. Petrol. Inst. Res. Proj. Carnegie Institute of Technology, 44 (1952).

REFERENCIA: Tomado con permiso de R. B. Bird, W. E. Stewart y E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", John Wiley & Sons, Inc. New York, 1960.

Tabla II-1 Constantes de Lennard-Jones y propiedades críticas.

Sustancia	Peso molecular	Parámetros de Lennard-Jones*		Constantes críticas+		
		$\sigma_s$ Å	$\epsilon/k_B\epsilon_s$ K	$T_{c1}$ K	$p_{c1}$ atm	$V_{c1}$ cm <sup>3</sup> /mol g
<b>Elementos ligeros</b>						
H <sub>2</sub>	2.016	2.915	38.0	333	12.80	65.0
He	4.003	2.576	102	5.26	2.26	57.8
<b>Gases nobles</b>						
Ne	20.183	2.789	357	445	26.9	41.7
Ar	39.944	3.418	1240	151.0	48.0	752
Kr	83.80	3.61	1900	209.4	543	92.2
Xe	131.3	4.055	229.0	289.8	58.0	1188
<b>Sustancias poliatómicas simples</b>						
Aire	28.91	3.617	97.0	132.0	36.4	866
N <sub>2</sub>	28.02	3.681	91.5	1262	335	901
O <sub>2</sub>	32.00	3.433	1130	154.4	497	74.4
O <sub>3</sub>	48.00	.	.	268.0	67.0	89.4
CO	28.01	3.590	110.0	133.0	34.5	91
CO <sub>2</sub>	44.01	3.996	1900	304.2	72.9	94.0
NO	30.01	3.470	119.0	180.0	64.0	57.0
N <sub>2</sub> O	44.02	3.879	220.0	309.7	717	96.3
SO <sub>2</sub>	64.07	4.290	252.0	430.7	778	1220
F <sub>2</sub>	38.00	3.653	112.0			
Cl <sub>2</sub>	70.91	4.115	357.0	417.0	761	1240
Br <sub>2</sub>	159.83	4.268	520.0	584.0	102.0	144.0
I <sub>2</sub>	253.82	4.982	550.0	800.0		
<b>Hidrocarburos</b>						
CH <sub>4</sub>	16.04	3.822	137.0	1907	45.8	993
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26.04	4.221	1850	309.5	61.6	1130
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28.05	4.232	205.0	282.4	50.0	1240
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30.07	4.418	230.0	305.4	48.2	148.0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42.08	-----	-----	365.0	455	1810
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.09	5.061	254.0	370.0	42.0	200.0
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58.12	.	.	425.2	375	255.0
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58.12	5.341	313.0	408.1	360	263.0
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72.15	5.769	345.0	469.8	333	311.0
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.17	5.909	413.0	507.9	29.9	368.0
n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100.20	.	.	540.2	27.0	426.0
n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114.22	7.451	320.0	569.4	24.6	485.0
n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128.25	.	.	595.0	22.5	543.0
Ciclohexano	84.16	6.093	324.0	553.0	40.0	308.0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.11	5.270	440.0	562.6	48.6	260.0
<b>Otros compuestos orgánicos</b>						
CH <sub>4</sub>	16.04	3.822	137.0	1907	45.8	993
CH <sub>3</sub> Cl	50.49	3.375	855.0	416.3	65.9	1430
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84.94	4.759	406.0	510.0	60.0	240.0
CHCl <sub>3</sub>	119.39	5.430	327.0	536.6	54.0	240.0
CCl <sub>4</sub>	153.84	5.881	327.0	445.4	45.0	276.0
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	52.04	4.38	339.0	400.0	59.0	
CO <sub>2</sub>	60.08	4.13	335.0	378.0	61.0	
CS <sub>2</sub>	76.14	4.438	488.0	552.0	78.0	1700

$\sigma_{AB}, \epsilon_{AB}$  = constantes de la función de Lennard-Jones de energía potencial para el par molecular AB;  $\sigma_{AB}$  está dada en Å.

$\Omega_{AB}$  = integral de colisión, que debe ser igual a la unidad si las moléculas fueran esferas rígidas, y que es una función de  $k_B T/\epsilon_{AB}$  para gases reales ( $k_B$  = constante de Boltzmann)

Puesto que se usa la función de Lennard-Jones de energía potencial, la ecuación sólo es estrictamente válida para gases no polares. Las constantes de Lennard-Jones para el par molecular desigual AB pueden estimarse a partir de los valores para los pares iguales AA y BB:

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B) \tag{11-12}$$

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_A \epsilon_B)^{1/2} \tag{11-13}$$

Las constantes de fuerza para muchos gases pueden encontrarse en la literatura, y en la Tabla 1 H se incluyen algunas. Las que no existen disponibles pueden calcularse en forma aproximada por medio de las expresiones

$$\sigma = 1.18 V_b^{1/3} \tag{11-14}$$

$$\frac{k_B T}{\epsilon} = 1.30 \frac{T}{T_c} \tag{11-15}$$

donde  $k_B$  = constante de Boltzmann

$T_c$  = temperatura crítica

$V_b$  = volumen por mol ( $\text{cm}^3/\text{mol g}$ ) al punto de ebullición normal

Si resultara necesario,  $V_b$  puede estimarse sumando los incrementos de volumen para los átomos que constituyen la molécula (ley de Kopp). Estos incrementos se muestran en la Tabla 11-2. En la Tabla 11-3 se da la integral de colisión  $\Omega_{AB}$  en función de  $k_B T/\epsilon_{AB}$ . Estos datos y las ecuaciones permiten estimar la difusividad de cualquier gas. Para los gases polares, o para presiones mayores de 0.5 de la presión crítica, los errores pueden ser superiores al 10%. Los efectos de la composición sobre  $D$  son pequeños para los gases en condiciones moderadas, por lo que se puede emplear el mismo procedimiento como una aproximación, para las mezclas de varios componentes. Es posible lograr un mejor resultado para mezclas múltiples combinando las difusividades binarias con correlaciones empíricas.\*

Para evaluar la difusividad de Knudsen podemos usar la siguiente ecuación para la velocidad molecular promedio  $\bar{v}$  de un componente gaseoso en una mezcla:

$$\bar{v}_A = \left( \frac{8R_g T}{\pi M_A} \right)^{1/2} \tag{11-16}$$

\* Véase R. C. Reid, J. M. Prausnitz, y T. K. Sherwood, Ed., Cap. 11, McGraw-Hill Book Company, New York, 1977.

**Tabla 11-2** Incrementos de volumen para estimar el volumen molecular al punto de ebullición normal.

Tipo de átomo en la molécula	Incremento de volumen $\text{cm}^3/\text{mol g}$
Azufre	256
Carbono	148
Cloro terminal, R-Cl	216
Cloro intermedio, $-\text{CHCl}-$	246
Flúor	87
Fósforo	270
Helio	10
Hidrógeno	37
Mercurio	157
Nitrógeno en aminas primarias	105
Nitrógeno en aminas secundarias	120
Oxígeno en cetonas y aldehídos	74
Oxígeno en éteres y ésteres metílicos	91
Oxígeno en éteres y ésteres etílicos	99
Oxígeno en éteres y ésteres más elevados	110
Oxígeno en ácidos	120
Oxígeno enlazado a S, P o N	83
Para compuestos orgánicos cíclicos:	
Anillo de tres miembros	-6.0
Anillo de cuatro miembros	-8.5
Anillo de cinco miembros	-11.5
Anillo de seis miembros	-15.0
Naftaleno	-30.0
Antraceno	-47.5

REFERENCIA: Tomado en parte de C. N. Satterfield y T. K. Sherwood, "The Role of Diffusion in Catalysis", Pág. 9, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1963.

Al combinar esta ecuación con la (11-10), se obtiene la expresión para  $(\mathcal{D}_K)_A$  en un poro circular con un radio  $a$ ,

$$(\mathcal{D}_K)_A = 9.70 \times 10^3 \left( \frac{T}{M_A} \right)^{1/2} \tag{11-17}$$

donde  $(\mathcal{D}_K)_A$  está en centímetros cuadrados por segundo,  $a$  está en centímetros y  $T$  en grados Kelvin.

**Ejemplo 11-1.** Estime la difusividad del  $\text{SO}_2$  en las condiciones del Ej. 10-1.

**SOLUCIÓN:** La composición del gas es aproximadamente 94% de aire, siendo el resto  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}$ . Por tanto, una simplificación satisfactoria sería la de considerar al sistema como una mezcla binaria de aire y  $\text{SO}_2$ .

**Tabla 11-3** Valores de  $\Omega_{AB}$  para cálculos de difusividades (modelo de Lennard-Jones).

$k_B T/\epsilon_{AB}$	$\Omega_{AB}$	$k_B T/\epsilon_{AB}$	$\Omega_{AB}$
0.30	2.662	2.0	1.075
0.35	2.476	2.5	1.000
0.40	2.318	3.0	0.949
0.45	2.184	3.5	0.912
0.50	2.066	4.0	0.884
0.55	1.966	5.0	0.842
0.60	1.877	7.0	0.790
0.65	1.798	10.0	0.742
0.70	1.729	20.0	0.664
0.75	1.667	30.0	0.623
0.80	1.612	40.0	0.596
0.85	1.562	50.0	0.576
<b>0.90</b>	1.517	60.0	0.560
<b>0.95</b>	1.476	70.0	0.546
<b>1.00</b>	1.439	80.0	0.535
<b>1.10</b>	1.375	90.0	0.526
<b>1.20</b>	1.320	100.0	0.513
<b>1.30</b>	1.273	200.0	0.464
<b>1.40</b>	1.233	300.0	0.436
<b>1.50</b>	1.198	400.0	0.417
<b>1.75</b>	1.128		

REFERENCIA: Tomado con permiso de J. O. Hirshfelder, C. F. Curtiss y R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", Págs. 1126-1127, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954.

De la Tabla 11-1, los datos para el aire son:

$$\frac{\epsilon}{k_B} = 97^\circ\text{K} \quad \sigma = 3.617 \text{ \AA} \text{ o } 3.617 \times 10^{-10} \text{ m, o } 0.3617 \text{ nanómetros}$$

y para el  $\text{SO}_2$ ,

$$\frac{\epsilon}{k_B} = 252^\circ\text{K} \quad \sigma = 4.290 \text{ \AA} \text{ (0.429 nm)}$$

de las Ecs. (11-12) y (11-13),

$$\sigma_{AB} = (3.617 + 4.290) = 3.953 \text{ \AA} \text{ (0.3953 nm)}$$

$$\epsilon_{AB} = k_B [97(252)]^{1/2}$$

A la temperatura de  $480^\circ\text{C}$ ,

$$\frac{k_B T}{\epsilon_{AB}} = \frac{k_B(753)}{k_B [97(252)]^{1/2}} = 4.8$$

por lo que, de la Tabla II-3

$$\Omega_{AB} = 0.85$$

Sustituyendo estos valores en la Ecu. (11-1) se obtiene

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{\text{SO}_2\text{-aire}} &= 0.0018583 \frac{753^{3/2}(1/64.1 + 1/28.9)^{1/2}}{(790/760)(3.953)^2(0.85)} \\ &= 0.629 \text{ cm}^2/\text{s} \quad (0.629 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}) \end{aligned}$$

**Ejemplo 11-2.** Un catalizador de níquel para la hidrogenación de etileno tiene un radio medio de poros de 50 Å. Calcule las difusividades global y de Knudsen del hidrógeno para este catalizador a 100 °C, y a presiones de 1 y 10 atm, en una mezcla de hidrógeno-etano.

**SOLUCIÓN:** De la Tabla 11-1, para el H<sub>2</sub>

$$\frac{f}{k_B} = 38 \text{ K} \quad \sigma = 2.915 \text{ Å}$$

y para el C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>,

$$\frac{\varepsilon}{k_B} = 230 \text{ K} \quad \sigma = 4.418 \text{ Å}$$

Entonces, para la mezcla, de las Ecs. (11-12) y (11-13),

$$\begin{aligned} \sigma_{AB} &= \frac{1}{2}(2.915 + 4.418) = 3.67 \text{ Å} \\ \varepsilon_{AB} &= k_B[38(230)]^{1/2} \end{aligned}$$

y

$$\frac{k_B T}{\varepsilon_{AB}} = \frac{273 + 100}{[38(230)]^{1/2}} = 4.00$$

De la Tabla 11-3,

$$\Omega_{AB} = 0.884$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación de Chapman-Enskog (11-1), se obtiene la difusividad global,

$$\mathcal{D}_{\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_6} = 0.001858 \frac{373^{3/2}(1/2.016 + 1/30.05)^{1/2}}{p_i(3.67)^2(0.884)} = \frac{0.86}{p_i}$$

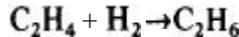
Esto nos da  $0.86 \text{ cm}^2/\text{s}$  a 1 atm. o  $0.086 \text{ cm}^2/\text{s}$  a 10 atm.

La difusividad de Knudsen, que es independiente de la presión, se obtiene de la **Ec.** (11-17):

$$(\mathcal{D}_K)_{\text{H}_2} = 9.70 \times 10^3 (50 \times 10^{-8}) \left( \frac{73}{2.016} \right)^{1/2} = 0.065 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Estos resultados muestran que a 1 atm de presión, la difusividad de Knudsen es muy inferior a la global. Por tanto, la difusión de Knudsen controla la velocidad de difusión. A 10 atm, ambas difusividades son importantes.

**Ejemplo 11-3. (a)** Calcule la difusividad combinada del hidrógeno en una mezcla de etano, etileno e hidrógeno, en un poro de radio igual a  $50 \text{ \AA}$  (5.0 nm) a dos presiones totales, 1 y 10 atm. Suponga que el poro está cerrado en uno de sus extremos y que el extremo abierto está expuesto a una mezcla de etileno e hidrógeno. La pared del poro es un catalizador para la reacción



La temperatura es  $100^\circ \text{C}$ .

(b) Para efectuar una comparación, calcule la difusividad combinada del hidrógeno, por medio de la difusión a través de un capilar no catalítico de radio igual a  $50 \text{ \AA}$  (5.0 nm). El hidrógeno se alimenta en un extremo y el etano en el otro. La presión se mantiene al mismo nivel en los dos extremos del capilar. Efectúe los cálculos para dos composiciones,  $y_{\text{H}_2} = 0.5$  y  $0.8$ .

**SOLUCIÓN:** (a) Suponga que la combinación binaria  $\text{H}_2\text{—C}_2\text{H}_6$  es satisfactoria para representar la difusión del hidrógeno en el sistema de tres componentes. A partir de la estequiometría de la reacción, se sabe que las velocidades molales de difusión del  $\text{H}_2$  y del  $\text{C}_2\text{H}_6$  son iguales y de direcciones opuestas. Por tanto,  $\alpha = 0$ , y se puede aplicar la **Ec.** (11-4). En base a los resultados del Ej. 11-2,

$$D = \begin{cases} \frac{1}{1/0.86 + 1/0.065} = 0.060 \text{ cm}^2/\text{s} (0.060 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}) & \text{a 1 atm} \\ \frac{1}{1/0.086 + 1/0.065} = 0.037 \text{ cm}^2/\text{s} (0.037 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}) & \text{a 10 atm} \end{cases}$$

(b) Para difusión a presión constante, se debe usar la **Ec.** (11-2). De la **Ec.** (11-3),

$$\alpha = 1 + \frac{N_{\text{C}_2\text{H}_6}}{N_{\text{H}_2}} = 1 - \sqrt{\frac{M_{\text{H}_2}}{M_{\text{C}_2\text{H}_6}}} = 1 - \sqrt{\frac{2.016}{30.05}} = 0.741$$

Entonces, a  $y_{\text{H}_2} = 0.5$  y usando la **Ec.** (11-2),

$$D = \frac{1}{[1 - 0.741(0.5)]/\mathcal{D}_{\text{H}_2\text{—C}_2\text{H}_6} + 1/(\mathcal{D}_K)_{\text{H}_2}} = \frac{0.630/\mathcal{D}_{\text{H}_2\text{—C}_2\text{H}_6} + 1/(\mathcal{D}_K)_{\text{H}_2}}$$

La expresión para las **dos** presiones es

$$D = \begin{cases} 0.630/0.86 + 1/0.065 = 0.062 \text{ cm}^2/\text{s} \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} & \text{a 1 atm} \\ 0.630/0.086 + 1/0.065 = 0.044 \text{ cm}^2/\text{s} \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} & \text{a 10 atm} \end{cases}$$

Ay = 0.8, los dos resultados son

$$D = \begin{cases} 10.063 \text{ cm}^2/\text{s} \text{ (} 0.063 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s)} & \text{a 1 atm} \\ 0.050 \text{ cm}^2/\text{s} \text{ (} 0.050 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s)} & \text{a 10 atm} \end{cases}$$

Este ejemplo ilustra el siguiente punto. La variación de  $D$  con respecto a  $y$  depende de la importancia de la difusión global. En el caso extremo en el que controla el mecanismo de Knudsen, la composición no tiene efecto sobre  $D$ . Cuando la difusión global es importante, el efecto es una función de  $\alpha$ . Para una contradifusión equimolar,  $\alpha = 0$  y  $y_A$  no tiene influencia sobre  $D$ . En nuestro ejemplo, donde  $\alpha = 0.741$  y a 10 atm de presión,  $D$  solamente aumentó de 0.044 a 0.050  $\text{cm}^2/\text{s}$  cuando  $y_{H_2}$  aumentó de 0.5 a 0.8.

Nótese también que, bajo las condiciones de reacción en un poro, tal como sucede en la parte (u), la relación de las velocidades de difusión de la especie considerada está determinada por la estequiometría. En contraste, la **Ec. (11-8)** resulta aplicable para los sistemas no reaccionantes a presión constante.

## 11-2 Difusión en líquidos

La trayectoria libre media en los líquidos es tan pequeña que la difusión de Knudsen resulta insignificante. Por tanto, la velocidad de difusión no se afecta por el diámetro de los poros ni por la presión (en ausencia de difusión superficial). La **difusividad efectiva** está determinada por la difusividad molecular y por la estructura de los poros de gránulo catalítico. Puesto que las moléculas de los líquidos están muy cercanas unas de otras, la difusión de un componente se afecta fuertemente por los campos de fuerza de las moléculas cercanas y de la pared de los poros. Como resultado, las difusividades dependen de la concentración y son **difíciles** de predecir. En forma aproximada, podemos expresar el flujo específico de difusión del componente  $A$  en un solo poro cilíndrico como

$$N_A = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dC_A}{dx} \tag{11-18}$$

donde  $\mathcal{D}_{AB}$  es la difusividad molecular del líquido  $A$  en la solución de  $A$  y  $B$ ,  $y$   $dc_A/dx$  es el gradiente de concentración en la dirección de la difusión.

Los valores de  $D_{AB}$  son muy inferiores a los de los gases y, en general, son del orden de  $1 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ . Para gases (por ejemplo, hidrógeno) disueltos en líquidos, la difusividad puede ser de un orden de magnitud mayor, tal como lo ilustran los Ejs. 10-9 y 11-8. Existen diversas **correlaciones**<sup>9</sup> para estimar las difusividades en líquidos a bajas concentraciones (dilución infinita). Estas expresiones pueden usarse como valores aproximados en problemas de reactores, pero son inciertas y en algunos casos no es posible despreciar el gran efecto de la concentración sobre  $D_{AB}$ .

La necesidad de difusividades en fase líquida resulta muy notoria en problemas de reactores de suspensión o de lecho percolador. Aunque esté presente una fase gaseosa, el mojado de las partículas catalíticas por parte del líquido significa que los poros **estarán** esencialmente llenos de líquido. Puesto que las difusividades en líquidos son inferiores a las que se presentan en los gases, las resistencias al transporte interno pueden tener un efecto mayor sobre la velocidad total en los reactores de lecho percolador que en los de lecho fijo para gas-sólido (dos fases). Este efecto se ilustra en el Ej. 11-8. Incluso en los reactores de suspensión con partículas catalíticas del orden de 100 micras de **diámetro**, la difusión intragranular puede afectar a la velocidad **total**.<sup>10</sup>

### 11-3 Difusión en catalizadores porosos

Se ha **acumulado**<sup>11</sup> una gran cantidad de información de difusividades efectivas en poros llenos de gas. Puesto que los reactores normalmente operan en estado estable y prácticamente a presión constante, también se han medido difusividades en estas condiciones.

El aparato usual es de tipo de flujo **estable**,<sup>12</sup> tal como el que se ilustra en la Fig. 11-1 para el estudio de las velocidades de difusión de  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$ . La difusividad efectiva se define en términos de estas velocidades (por unidad de área total de sección transversal) por medio de la ecuación

$$(N_A)_e = -D_e \frac{dC_A}{dr} = -\frac{p}{R_g T} D_e \frac{dy_A}{dr} \quad (11-19)$$

donde el subíndice e de  $N_A$  enfatiza que se trata de un flujo de difusión en un catalizador poroso en vez de un poro único, tal como sucede para la **Ec. (1-14)**. Si usamos la difusividad  $D$  independiente de la concentración que nos da la **Ec. (1-4)**, el valor de  $D_e$  para un **gránulo** poroso también será constante. Entonces, la **Ec. (11-19)** puede integrarse para obtener

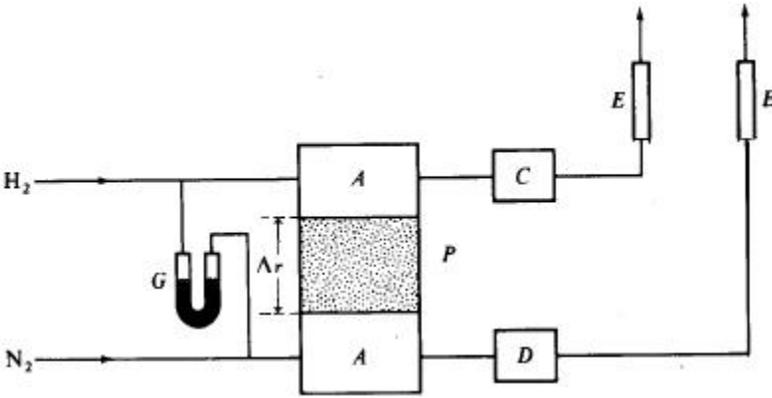
<sup>9</sup> Véase R. C. Reid, J. M. Prausnitz y T. K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids", 3a Ed., Cap. 11, McGraw-Hill Book Company, New York, 1977.

<sup>10</sup> Takehiko Futsawa y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 12, 197 (1979).

<sup>11</sup> Véase un resumen de los datos disponibles hasta 1969 en C. N. Satterfield, "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", Págs. 56-77, Massachusetts Institute of Technology Press, Cambridge, 1970. Véase también C. N. Satterfield y P. J. Cade, *Ind. Eng. Chem. Fund. Quart.*, 7, 202 (1968); *Pro-CESS Design Develop.*, 7, 256 (1968); L. E. Brown, H. W. Haynes y W. H. Mangue, *J. Catalysis*, 14, 220 (1969).

<sup>12</sup> Propuesto originalmente por E. Wicke y R. Kallenbach

[*Kolloid-Z.*, 17, 135 (1941)].



- A—Cámaras de mezclado
- C-Detector para determinar la proporción de  $N_2$  en la corriente de  $H_2$
- D-Detector para determinar la proporción de  $H_2$  en la corriente de  $N_2$
- E-Medidores de flujo
- P-Tableta de catalizador
- G-Dispositivo para igualar las presiones

Fig. 11-1 Aparato a presión constante para medir velocidades de difusión en catalizadores porosos.

$$(N_A)_e = - \frac{P}{R_g T} D_e \frac{(y_A)_2 - (y_A)_1}{\Delta r} \tag{11-20}$$

donde  $\Delta r$  es el espesor del catalizador. El experimento descrito en la Fig. 11-1, permite calcular  $(N_A)_e$  a partir de los flujos y composiciones determinados experimentalmente. Con esto se puede evaluar fácilmente una difusividad efectiva experimental con la Ec. (11-20).

También se han usado métodos dinámicos para medir  $D_e$ . Por ejemplo,<sup>13</sup> se puede insertar una entrada de pulsación del componente  $A$  que se difunde, en una corriente de helio que fluye por la cámara superior de la Fig. 11-2. Por la cámara inferior fluye helio puro. Parte de la pulsación de  $A$  se difunde a través del gránulo y se mide como pulsación de respuesta en el detector de la corriente inferior. Para altas velocidades de flujo de un componente no adsorbente, la difusividad efectiva está dada por

$$D_e \approx \frac{(\Delta r)^2 \epsilon_p}{6 \mu_1} \tag{11-21}$$

donde  $\mu_1$  es el primer momento (tiempo de retención) del componente que se difunde en el gránulo. Se obtiene de la medición de la respuesta de pulsación  $C_A(t)$  por medio de la ecuación

<sup>13</sup> Gulsen Dogu y J. M. Smith, *AIChE J.*, **21**, 58 (1975).

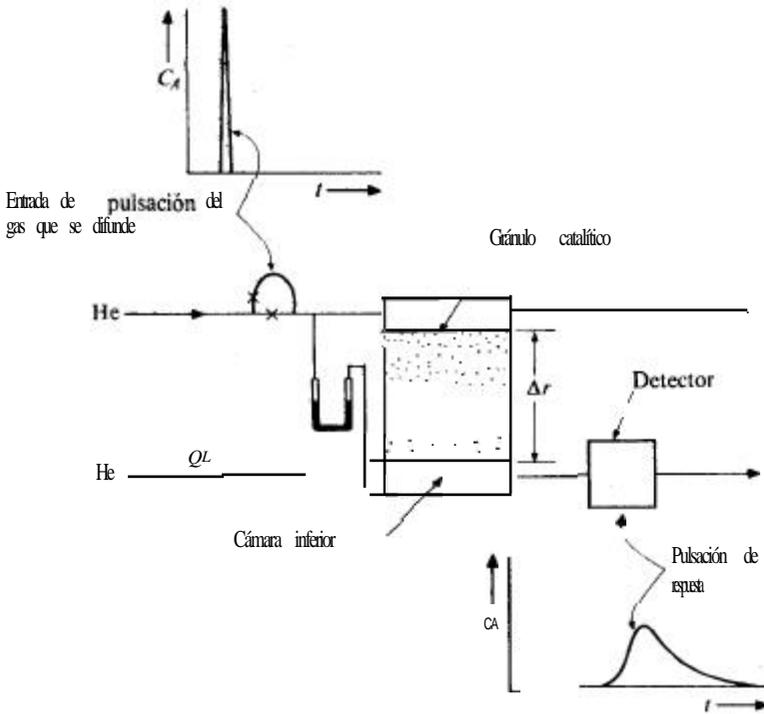


Fig. 11-2 Método dinámico para medir difusividades en catalizadores porosos.

$$\mu_1 = \frac{\int_0^{\infty} C_A(t) t \, dt}{\int_0^{\infty} C_A(t) \, dt} \tag{11-22}$$

donde  $C_A(t)$  = concentración (función del tiempo,  $t$ ) en la pulsación de respuesta  
 $\epsilon_p$  = porosidad del granulo  
 $4$  = longitud del gránulo

Se han desarrollado otras ecuaciones” tanto para componentes adsorbentes” como para velocidades de flujo mas bajas en las caras del gránulo (véase el Prob. II .5).

En principio, la comparación de difusividades de experimentos de estado estable y dinamicos, puede permitir obtener información sobre la estructura de los poros. Por ejemplo, los poros con un extremo cerrado no deben afectar a la difusión en estado estable, pero sí tiene influencia sobre los resultados de experimentos dinámicos. De hecho, las incertidumbres en la precisión de los resultados experimentales han

<sup>14</sup> A. Bughact y J. M. Smith, *Eng. Sci.*, **23**, 123 (1976).

*Chem. Eng. Sci.*, 34,367 (1979) y

Gulsen Dogu y J. M. Smith, *Chem.*

impedido hasta ahora lograr comparaciones significativas. Otro método para evaluar difusividades efectivas, suponiendo que se conozca la ecuación de velocidad de, la etapa química, consiste en la comparación de la velocidad total observada con la pronosticada, combinando la ecuación para la etapa química con la resistencia al transporte de masa en el interior de la partícula (véase Ej. 11-9 para una variación de este método).

En ausencia de datos experimentales es necesario estimar  $D_e$  en base a las propiedades físicas del catalizador. En este caso, el primer paso consiste en evaluar la difusividad para un solo poro cilíndrico, esto es, evaluar  $D$  a partir de la Ec. (11-4). Entonces se usa un *modelo* geométrico del sistema de poros para pasar de  $D$  a  $D_e$  para el gránulo poroso. Es necesario usar un modelo debido a la complejidad geométrica de los espacios vacíos. El modelo óptimo es una representación realista de la geometría de los espacios vacíos, con bases matemáticas relativamente simples, y que puede describirse en términos de las propiedades físicas del gránulo catalítico de fácil medición. Tal como se mencionó en el Cap. 8, estas propiedades son el área superficial y el volumen de poros por gramo, la densidad de la fase sólida y la distribución del volumen de espacios vacíos de acuerdo con el **tamaño** de los poros.

Modelo de poros paralelos. **Wheeler**<sup>15</sup> propuso un modelo, basado en la primera de estas tres propiedades, para representar la distribución monodispersa de **tamaños** de poros en un gránulo de catalizador. La Ec. (8-9) permite obtener la porosidad  $\epsilon_p$  a partir de  $\rho_s$  y  $V_p$ . Se **obtiene**<sup>16</sup> después un radio medio de poros  $\bar{a}$  escribiendo las ecuaciones para el volumen y la superficie totales de poros en un gránulo. El resultado, que se desarrolla como la Ec. (8-18) es

$$\bar{a} = \frac{2V_p}{S_p} \quad (11-23)$$

Usando  $V_p$ ,  $S_p$  y  $\rho_s$ , Wheeler sustituyó el gránulo poroso complejo por un conjunto (de porosidad  $\epsilon_p$ ) de poros cilíndricos de radio  $\bar{a}$ . Para predecir el valor de  $D_e$  a partir del modelo, la única otra propiedad necesaria es la longitud  $x_L$  de la trayectoria de difusión. Si suponemos que, en promedio, el poro forma un ángulo de  $45^\circ$  con la coordenada  $r$  en la dirección de difusión resultante (por ejemplo, la dirección radial en un gránulo esférico),  $x_L = \sqrt{2}r$ . Debido a las interconexiones de los poros y a la forma no cilíndrica, este valor de  $x_L$  no es muy satisfactorio. Por tanto, se ha hecho costumbre definir  $x_L$  en términos de un parámetro ajustable, el **factor de tortuosidad**  $\delta$ , como sigue:

$$x_L = \delta r \quad (11-24)$$

Bajo estas condiciones, se puede ya predecir una difusividad efectiva combinando la Ec. (11-1) para un solo poro con este modelo de poros paralelos. Para convertir  $D_e$ ,

<sup>15</sup> A. Wheeler, en P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Vol. II, Cap. 2. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955; A. Wheeler, "Advances in Catalysis". Vol. III, Pág. 250, Academic Press, Inc., New York, 1951.

<sup>16</sup> Recuérdese de la Sec. 8-3 que, independientemente de la complejidad de la estructura de los espacios vacíos, se supone que son poros cilíndricos.

que está basada en el área de sección transversal del poro, a una difusividad basada en el Brea total perpendicular a la dirección de difusión, debe multiplicarse por la porosidad. En la Ec. (11-1),  $x$  es la longitud para un solo poro cilíndrico recto. Para transformar esta longitud en la trayectoria de difusión en un **gránulo** poroso,  $x_c$  de la Ec. (11-24) debe sustituirse por  $x$ . Con estas modificaciones, el flujo de difusión en el gránulo poroso será

$$(N_A)_e = - \frac{p}{R_g T} \frac{\epsilon D}{\delta} \frac{dy_A}{dr} \tag{11-25}$$

La comparación con la Ec. (11-19) muestra que la difusividad efectiva es

$$D_e = \frac{\epsilon D}{\delta} \tag{11-26}$$

donde  $D$  está dada (en ausencia de difusión superficial) por la Ec. (11-4). El uso de la Ec. (11-26) para predecir  $D_e$  está limitado por la incertidumbre de  $\delta$ . La comparación de  $D_e$  en la Ec. (11-26) con los valores obtenidos con datos experimentales usando la Ec. (11-20), muestra que  $\delta$  varía desde menos de uno a más de 6.<sup>17</sup>

**Modelo de poros en desorden.** Este modelo se desarrolló originalmente para gránulos que contengan un sistema de poros bidispersados, tal como la alúmina descrita en el Cap. 8 (véase la Fig. 8-8). Se supone que el gránulo consiste de un conjunto de partículas **pequeñas**. Cuando las propias partículas contienen poros (microporos), existe tanto una distribución de volumen de macroporos como de microporos. Los espacios vacíos no se consideran como capilares, sino como una serie de regiones vacías cortas que rodean y están rodeadas por partículas individuales, tal como lo indica la Fig. 11-3. La naturaleza de la interconexión de regiones vacías macro y micro es la esencia del modelo. Se supone que el transporte en el gránulo se verifica por una combinación de difusión a través de las regiones macro (de fracción de espacios vacíos  $\epsilon_M$ ), las regiones micro (de fracción de espacios vacíos  $\epsilon_m$ ), y una contribución que implica ambas regiones. Se supone que tanto la región micro como la macro, pueden representarse como poros cilíndricos rectos de radios promedio  $\bar{a}_m$  y  $\bar{a}_M$ . La magnitud de las contribuciones individuales depende de las **áreas** transversales efectivas (perpendiculares a la dirección de difusión). Los detalles de este desarrollo pueden consultarse en otras **referencias**,<sup>18</sup> pero, en general, estas áreas se evalúan en base a la probabilidad de la interconexión de poros. La expresión resultante para  $D_e$  puede escribirse como

<sup>17</sup> Los factores de tortuosidad interiores a la unidad pueden presentarse cuando la difusión superficial es insignificante. Esto se debe a que  $D_e$  aumenta, mientras que  $D$ , tal como se definió en la Ec. (11-4), no incluye esta contribución. Véase en la **Sec. 11-4** un valor de  $D$  corregido para incluir la difusión superficial. C. N. Satterfield ("Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", Massachusetts Institute of Technology Press, Cambridge, Mass., 1970) ha resumido la información aparecida en la literatura y recomienda el uso de  $\delta = 4$  cuando la difusión superficial es insignificante. Véase también P. Carman, *Trans. Inst. Chem. Engs.*, 15, 150 (1937).

<sup>18</sup> N. Wakao y J. M. Smith, *Chem. Eng. Sci.*, 17, 825 (1962); *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, 3, 123 (1964).

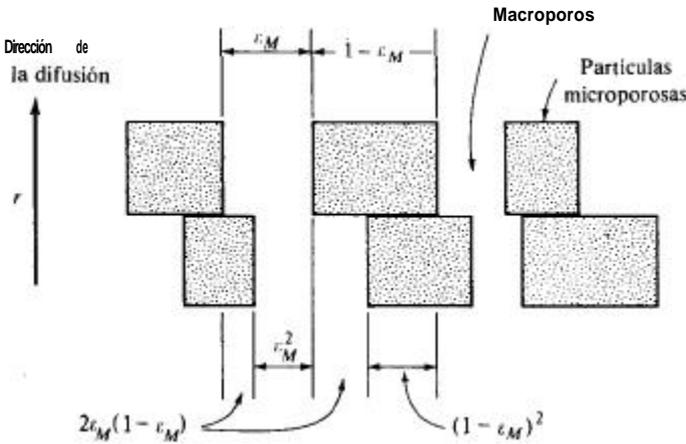


Fig. 11-3 Modelo de poros en desorden.

$$D_e = \bar{D}_M \epsilon_M^2 + \frac{\epsilon_\mu^2 (1 + 3\epsilon_M)}{1 - \epsilon_M} \bar{D}_\mu \quad (11-27)$$

En este caso,  $\bar{D}_M$  y  $\bar{D}_\mu$  se obtienen aplicando la Ec. (11-4) a las regiones macro y micro. De esta forma,

$$\frac{1}{\bar{D}_M} = \frac{1}{\mathcal{D}_{AB}} + \frac{1}{(\mathcal{D}_K)_M} \quad (11-28)$$

$$\frac{1}{\bar{D}_\mu} = \frac{1}{\mathcal{D}_{AB}} + \frac{1}{(\mathcal{D}_K)_\mu} \quad (11-29)$$

Los conceptos presentados hacen evidente que en este modelo no interviene un factor de **tortuosidad**.<sup>19</sup> La longitud real de la trayectoria es igual a la coordenada de distancia en la dirección de la difusión. Para aplicar la Ec. (11-27) se necesitan las fracciones de espacios vacíos y los radios medios de poros tanto para la región como para la micro. Los radios medios de poros pueden evaluarse para la región macro aplicando la Ec. (11-23) a dicha región. Sin embargo,  $a_M$  debe obtenerse a partir de la distribución del volumen de poros, tal como se describe en la **Sec. 8-7**. Los radios medios de poros son necesarios para calcular  $(\mathcal{D}_K)_M$  y  $(\mathcal{D}_K)_\mu$  a partir de las Ecs. (11-28) y (11-29).

El modelo de poros en desorden también puede aplicarse a sistemas **monodispersos**. Para un gránulo que solamente contenga macroporos,  $\epsilon_\mu = 0$  y la Ec. (11-27) se transforma en

$$D_e = \bar{D}_M \epsilon_M^2 \quad (11-30)$$

<sup>19</sup> Por lo que en el modelo de poros en desorden no está involucrado un parámetro ajustable.

Análogamente, para un material como gel de sílice, para el cual  $\epsilon_M = 0$ , la **difusividad efectiva** es

$$D_e = \bar{D}_\mu \epsilon_\mu^2 \tag{11-31}$$

La comparación de estas dos ecuaciones con la **Ec.(11-26)** indica que  $\delta = 1/\epsilon$ . La importancia del modelo de poros en desorden radica en que la difusividad efectiva es proporcional al cuadrado de la porosidad. Esto ha sido propuesto también por Weisz y **Schwartz**.<sup>20</sup> Johnson y **Stewart**<sup>21</sup> han desarrollado otro modelo para predecir  $D_e$ , que utiliza la distribución del volumen de poros. Satterfield y **Cadle**<sup>22</sup> y Brown y **cols.**<sup>23</sup> han evaluado este modelo y el de poros en desorden con muchos datos experimentales.

Los siguientes ejemplos ilustran los métodos descritos para la evaluación de  $D_e$  a partir de información experimental y para medir su valor en base a un modelo de poros.

**Ejemplo 11-4.** **Rothfeld**<sup>24</sup> ha medido velocidades de difusión para el isobutano en el sistema isobutano-helio, a través de un cilindro compactado de alúmina de  $1/8$  plg de longitud (diámetro  $1/8$  plg). Las mediciones se efectuaron a 750 mm de Hg de presión total y 25 °C, y la dirección de difusión a través del gránulo fue paralelo al eje central. Se dispone de los siguientes datos:

$$\begin{aligned} S_g &= 76 \text{ m}^2/\text{g} \\ \epsilon_M &= 0.18 \quad \epsilon_\mu = 0.34 \\ \bar{a}_M &= 4800 \text{ \AA} \quad \bar{a}_\mu = 84 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La fracción molar del isobutano es 1.0 en una cara del gránulo y cero en la otra. Los resultados experimentales dieron

$$\frac{(N_A)_e R_g T \Delta r}{\mathcal{D}_{AB} P_t (y_2 - y_1)} = -0.023$$

donde  $N_A$  es el flujo de difusión del isobutano y  $\mathcal{D}_{AB}$  es la difusividad global en el sistema isobutano-helio.

(a) Calcule el valor experimental de  $D_e$ . (6) ¿Qué factor de tortuosidad de poros indican estos datos? ¿Cuáles son los valores de  $\delta_M$  que se predicen en base a los modelos de poros paralelos y poros en desorden?

**SOLUCIÓN:** (a) De acuerdo con el procedimiento del Ej. 11-1 (ecuación de Chapman-Enskog), la difusividad global en el sistema isobutano-helio a 750 mm de Hg de presión y 25 °C es

<sup>20</sup> P. B. Weisz y A. B. Schwartz, *J. Catalysis*, **1**, 399 (1962).  
<sup>21</sup> M. F. L. Johnson y W. E. Stewart, *J. Catalysis*, **4**, 248 (1965).  
<sup>22</sup> C. N. Satterfield y P. J. Cadle, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, **7**, 202 (1968); *Process Design Develop.*, **7**, 256 (1968).  
<sup>23</sup> L. F. Brown, H. W. Hayes y W. H. Marquette, *J. Catalysis*, **14**, 220 (1969).  
<sup>24</sup> L. B. Rothfeld, *AIChE*, **9**, 19 (1963).

$$\mathcal{D}_{AB} = 0.313 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Por lo que el flujo de difusión medido para el isobutano es

$$(N_A)_e = \frac{-0.023(0.313)\left(\frac{750}{760}\right)(0 - 1.0)}{82(25 + 273)\left(\frac{1}{8}\right)(2.54)} = 9.1 \times 10^{-7} \text{ mol g/(s)(cm}^2\text{)}$$

Este valor de  $(N_A)_e$  puede usarse en la Ec. (11-20) para calcular el valor experimental de  $D_e$ ,

$$D_e = -\frac{(N_A)_e R_g T \Delta r}{p(y_2 - y_1)} = \frac{-9.1 \times 10^{-7} (82)(298)\left(\frac{1}{8}\right)(2.54)}{\frac{750}{760}(0 - 1.0)} = 0.0072 \text{ cm}^2/\text{s}$$

(b) El modelo de *poros paralelos* está diseñado para un sistema de poros *monodispersados*, por lo que no es directamente aplicable a este catalizador. Puesto que los **macroporos** son mucho mayores que los microporos, un enfoque aproximado sería despreciar la contribución de los microporos al transporte de masa. Usando las propiedades **macro** en la Ec. (11-26) y el valor experimental de  $D_e$ , se obtiene

$$D_e = 0.0072 = \frac{\varepsilon_M \bar{D}_M}{\delta_M} = \frac{0.180}{\delta_M}$$

o

$$\delta_M = \frac{0.18}{0.0072} \bar{D}_M$$

La **difusividad** combinada en los **macroporos** está dada por la Ec. (11-28),

$$\frac{1}{\bar{D}_M} = \frac{1}{\mathcal{D}_{AB}} + \frac{1}{(\bar{D}_K)_M}$$

De la Ec. (11-17),

$$(\mathcal{D}_K)_M = 9.70 \times 10^3 (4,800 \times 10^{-8}) \left(\frac{298}{58.1}\right)^{1/2} = 1.10 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\frac{1}{\bar{D}_M} = \frac{1}{0.313} + \frac{1}{1.10}$$

$$\bar{D}_M = 0.243 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Entonces, el factor de tortuosidad sugerido por los datos es

$$\delta_M = \frac{0.18(0.243)}{0.0072} = 6.1$$

Si suponemos que toda la difusión se verifica en los macroporos, la da  $D_e$  para el modelo de **poros en desorden**. Combinando la **Ec. (11-30)** con la (11-26) se obtiene

$$\frac{\varepsilon_M \bar{D}_M}{\delta_M} = D_e = \bar{D}_M \varepsilon_M^2$$

0

$$\delta_M = \frac{1}{\varepsilon_M} = \frac{1}{0.18} = 5.5$$

Lo que concuerda razonablemente con el resultado experimental. En realidad, este granulo es relativamente denso (tiene un valor de  $\varepsilon_M$  bajo) y probablemente se preparó con una alta presión de compactación. Por tanto, es muy probable que la difusión sea afectada por los **microporos**.<sup>25</sup>

**Ejemplo 11-5.** El material Vycor (sílice porosa) tiene un sistema de poros con menos interconexiones que la alúmina. El sistema de poros es monodispersado con una combinación poco usual de un radio medio de poros **pequeño** (45 Å) y una porosidad baja de 0.31. El Vycor puede considerarse más semejante a un conjunto de espacios vacíos individuales que a un conjunto de partículas rodeadas de espacios vacíos. Puesto que el modelo de poros en desorden esta basado en el concepto de un conjunto de partículas, resulta instructivo estudiar cómo se aplica al Vycor. Rao y Smith<sup>26</sup> midieron una difusividad efectiva para el hidrógeno de 0.0029 cm<sup>2</sup>/s en el Vycor. El aparato era similar al de la Fig. 11-1, y los datos se obtuvieron usando un sistema **H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>** a 25 °C y 1 atm. Prediga la **difusividad efectiva** en base al modelo de poros en desorden.

**SOLUCIÓN:** Solamente hay microporos, por lo que es necesario predecir  $D_e$  en base a la **Ec. (11-3)**. Además, el transporte de masa en los poros pequeños será predominantemente por difusión de Knudsen. Por tanto, de la **Ec. (11-29)**  $\bar{D}_e = (\bar{D}_K)_\mu$ , Y

$$D_e = (\bar{D}_K)_\mu \varepsilon_M^2$$

$$(\bar{D}_K)_\mu = 9.7 \times 10^3 (45 \times 10^{-8}) \left( \frac{298}{2.02} \right)^{1/2} = 0.053 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Entonces, el valor de  $D_e$  es

$$D_e = 0.053(0.31)^2 = 0.0050 \text{ cm}^2/\text{s}$$

<sup>25</sup> W. Wakao y J. M. Smith [*Chem. Eng. Sci.*, **17**, 825 (1962)] han analizado en detalle los datos de Rothfeld. Estos datos se obtuvieron en un aparato del tipo que se muestra en la Fig. 11-1 para el sistema

butano-helio, esto significa que  $N_{He}/N_{C_4}$  es 3.80. La difusión dista mucho de ser equimolar, lo que sugiere que las Ecs. (11-28) y (11-29) para los valores de  $D$  no son exactos. Para este caso específico, se debe usar

la **Ec. (11-2)**. En la mayoría de los sistemas reaccionantes, la retrodifusión de reactantes y productos es más cercana a la equimolar, por lo que las Ecs. (11-28) y (11-29) son buenas aproximaciones.

<sup>26</sup> M. J. Rao y J. M. Smith, *AIChE J.*, **10**, 243 (1964).

Este valor es 70% mayor que el resultado experimental, lo que indica que el modelo de poros en desorden es poco apropiado para el Vycor.

La tortuosidad experimental en base a la **Ec. (11-26)** es

$$\delta = \frac{0.310}{D_e} = \frac{0.31(\bar{\mathcal{G}}_K)_u}{D_e} = \frac{0.31(0.053)}{0.0029} = 56$$

En contraste, la tortuosidad que produce el modelo de poros en desorden sería de  $1/\epsilon = 3.2$ .

El gel de sílice de área superficial considerable, tiene poros **más pequeños** aún que los del Vycor, pero una fracción de espacios vacíos mayor; por ejemplo, para un tipo de gel de sílice  $\epsilon = 0.486$  y  $\bar{a} = 11 \text{ \AA}$ . **Schneider**<sup>27</sup> estudió la difusión del etano en este material a 200 °C (a esta temperatura, la difusión superficial resultó despreciable) y encontró una difusividad efectiva para que  $\delta$  en la **Ec. (11-26)** era 3.34. El valor que se predice en base al modelo de poros en desorden es de  $1/\epsilon = 2.1$ . Nótese que con el modelo de Wheeler se predice que  $\delta = \sqrt{2}$  para Vycor, gel de sílice y otros materiales porosos.

Conviene hacer algunas aclaraciones sobre los diversos materiales porosos. Los catalizadores porosos cubren una gama de posibilidades bastante limitada. La mayor variación radica posiblemente en la diferencia entre los **gránulos con monodispersión** y los de bidispersión, pero aun estas diferencias son **pequeñas** en comparación con materiales **tales** como carne de res seca y congelada, que se asemeja a un conjunto de fibras sólidas, y frutas **secas congeladas**, que tienen la apariencia de una estructura de un conjunto de pelotas de ping-pong con orificios en la superficie, que produce una fase continua de espacios vacíos. <sup>28</sup> Además, para gránulos sinterizados, en los que el proceso térmico ha reducido notablemente la interconexión de poros, se han llegado a medir factores de tortuosidad tan altos como **100**.<sup>29</sup>

## 11.4 Difusión superficial

La difusión superficial es pertinente al estudio de la transferencia intragranular de masa, cuando su contribución es importante con respecto a la difusión en el espacio de los poros. Cuando se presenta una adsorción en capas multimoleculares la difusión superficial se explica en términos de un flujo de las capas más externas en forma de una fase **condensada**.<sup>30</sup> Sin embargo, el transporte superficial que interesa con relación a las reacciones se verifica en la capa monomolecular. Entonces, es más adecuado considerar, tal como lo propone **deBoer**<sup>31</sup> que dicho transporte es un proceso activado, dependiente de las **características** superficiales, así como de las moléculas

<sup>27</sup> Per Schneider y J. M. Smith, *AIChE J.*, 14, 886 (1968).

<sup>28</sup> J. C. Harper, *AIChE J.*, 8, 298 (1962).

<sup>29</sup> J. H. Krasuk y J. M. Smith, *AIChE J.*, 18, 506 (1972).

<sup>30</sup> D. H. Everett en F. S. Stone (Ed.), *Structure and Properties of Porous Materials, Proc. Tenth Symp. Colston Res. Soc.*, Butterworth, London, Pág. 178, 1958.

<sup>31</sup> J. H. deBoer en "Advances in Catalysis", Vol. VIII, Pág. 18, Academic Press, Inc., New York, 1959.

adsorbidas. Supóngase que una molécula en la fase gas choca contra la pared del poro y es adsorbida. Esto produce dos posibles alternativas: **desorción** en el gas (difusión de Knudsen) o movimiento hacia un centro adyacente en la pared del poro (difusión superficial). Si se presenta una **desorción**, la molécula puede continuar su movimiento en el espacio vacío del poro, o puede ser readsorbida al chocar nuevamente con las paredes. Al moverse en el poro, la misma molécula puede ser transportada algunas veces a la superficie y otras a la fase gaseosa. Si este punto de vista es correcto, la contribución relativa de la difusión superficial aumentaría **al** incrementarse el área superficial (o al disminuir el **tamaño** del poro). Existe evidencia indicativa de que tal es el **caso**.<sup>32</sup>

La verificación experimental de la difusión superficial es generalmente indirecta, pues las concentraciones de las moléculas adsorbidas en la superficie son de difícil medición. Cuando se obtienen concentraciones de gases, surge el problema de separar las velocidades de transporte en la superficie y en **el** volumen de poros. Una de las soluciones consiste en medir  $N_A$  y  $N_B$  en el aparato que se muestra en la Fig. 1 H, usando un gas no adsorbible para A. Si la velocidad de difusión de B es mayor que la calculada a partir de  $N_A$  por medio de la **Ec. (1-8)**, el exceso es atribuible a **la** difusión superficial. Bajer y **Barrie**<sup>33</sup> usaron este procedimiento con  $V_{2O_5}$  a temperatura ambiente, y encontraron que la difusión superficial es importante para gases **tales** como  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $C_2H_6$ , y despreciable para helio e hidrógeno. **Rivarola**<sup>34</sup> encontró que para el  $CO_2$ , la contribución superficial en un granulo de alúmina aumentaba **la** velocidad total de transferencia de masa en un 3.5 a 54% cuando las propiedades del macroporo variaban de  $a_M = 1710 \text{ \AA}$  y  $\epsilon_M = 0.33$ , a  $a_M = 348 \text{ \AA}$  y  $\epsilon_M = 0.12$ .

Por analogía con la ley de Fick, una difusividad superficial  $\mathcal{D}$ , puede definirse en términos de una concentración superficial  $C_s$  en moles de **adsorbato por centímetro cuadrado** de superficie,

$$N_s = -\mathcal{D}_s \frac{dC_s}{dx} \quad (11-32)$$

donde  $N_s$  es la **velocidad** molar por perímetro unitario de superficie **del** poro. Para poder combinar las contribuciones superficiales y del volumen de **poros** en un **granulo catalítico**, el flujo superficial debe estar basado en el **Cea total del Catalizador** perpendicular a la difusión y en la coordenada  $r$ . Si este flujo es  $(N_s)_c$ , entonces,

$$(N_s)_c = -D_s \rho_r \frac{dC}{dr} \quad (11-33)$$

donde  $\rho_r$  es la densidad del catalizador y  $C$  representa ahora las moles adsorbidas por gramo de **catalizador**.<sup>34</sup> Para que sea útil, la **Ec. (11-33)** debe expresarse en términos

<sup>32</sup> J. B. Rivarola y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fund. Quart.*, **3**, 308 (1964).

<sup>33</sup> R. M. Bajer y J. M. Barrie, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A213, 250 (1952).

<sup>34</sup> Para relacionar  $\mathcal{D}_s$  y  $D_s$  se **requiere** un modelo de la estructura porosa. Los **modelos** de poros paralelos y de poros en desorden han sido aplicados a la difusión superficial por J. H. Krasak y J. M. Smith [*Ind. Eng. Chem. Fund. Quart.*, **4**, 102 (1965)] y J. B. Rivarola y J. M. Smith [*Ind. Eng. Chem. Fund. Quart.*, **3**, 308 (1964)].

de la **concentración** en la fase gaseosa. Si la etapa de adsorción es **rápida** con respecto a la transferencia superficial de un punto a otro del catalizador, podemos suponer con bastante seguridad que existe un equilibrio entre las concentraciones en el gas y en la superficie. De otra forma, la relación entre las dos concentraciones depende de las velocidades **intrínsecas** de los dos procesos. <sup>35</sup> Si se supone un equilibrio, y si la isoterma es lineal, entonces,

$$\bar{C}_A = (K_A \bar{C}_m) C_g = K'_A \frac{p y_A}{R_g T} \quad (11-34)$$

donde el subíndice A se refiere al componente y  $K'$  es la forma lineal de la constante de equilibrio, en centímetros cúbicos por gramo. Esta última se obtiene a partir de la isoterma de Langmuir, **Ec. (7-15)**, cuando la adsorción es suficientemente baja para que la forma lineal sea válida. Aplicando entonces la **Ec. (11-33)** al componente A,

$$(N_A)_e = - \frac{p}{R_g T} \rho_P K'_A D_s \frac{dy_A}{dr} \quad (11-35)$$

La **Ec. (11-35)** proporciona la **difusión** superficial de A en la misma forma en que la **Ec. (11-19)** se aplicó al transporte en fase gaseosa en los poros. Entonces, el flujo total y la difusividad efectiva total están dados por

$$(N_A)_t = - \frac{p}{R_g T} (D_e + \rho_P K'_A D_s) \frac{dy_A}{dr} \quad (11-36)$$

$$(D_e)_t = D_e + \rho_P K'_A D_s \quad (11-37)$$

Si se conocen la densidad del catalizador y la constante de equilibrio de adsorción, la **Ec. (11-37)** permite la evaluación de la difusividad total efectiva a partir de  $D_s$ . En la literatura técnica se han reportado valores de  $D_s$  obtenidos en diversas formas, dependientes de las definiciones de las concentraciones adsorbidas y de las constantes de equilibrio de adsorción. **Schneider**<sup>36</sup> ha resumido la mayor parte de la información existente para hidrocarburos ligeros sobre diversos catalizadores, en la forma definida por la **Ec. (11-35)**. Dichos valores de  $D_s$  varían desde  $10^{-3}$  a  $10^{-6}$ , dependiendo de la naturaleza del adsorbente y de la cantidad adsorbida. La mayor parte de los valores quedan dentro del intervalo  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s. Los datos para otros **adsorbatos**<sup>37</sup> son de magnitudes similares y muestran que la variación con respecto a la concentración adsorbida puede ser considerable.

El efecto de la temperatura sobre  $D_s$ , considerando un proceso activado, se describe por medio de una expresión tipo Arrhenius,

<sup>35</sup> J. A. Moulijn y cols. [*Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 16, 301 (1977)] han ampliado la teoría de difusión intragranular para tomar en cuenta las velocidades finitas de **difusión** superficial.

<sup>36</sup> Pet. Schneider y J. M. Smith, *AIChE J.*, 14, 886 (1968).

<sup>37</sup> R. A. W. Haul, *Angew. Chem.*, 62, 10 (1950); P. S. Carman y F. A. Raai, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 209A, 38 (1951), *Trans. Faraday Soc.*, 50, 842 (1954); D. H. Everett en F. S. Stone (Ed), *Structure and Properties of Porous Materials Proc. Tenth Symp. Colston Res. Soc.*, Butterworth, London, Pág. 178, 1958.

$$D_s = A e^{-E_s/R_g T}$$

donde  $E_s$  es la energía de activación para la difusión superficial. La variación de  $K'_A$  con la temperatura está dada por la ecuación de van't Hoff

$$\frac{d \ln K'_A}{dT} = \frac{AH}{R_g T^2}$$

0

$$K'_A = A' e^{-\Delta H/R_g T}$$

La velocidad de difusión superficial observada, de acuerdo a la **Ec. (11-35)**, será proporcional al producto  $K'_A D_s$ . Sustituyendo las expresiones anteriores de  $K'_A$  y  $D_s$  en la **Ec. (11-35)**,

$$(N_s)_e = -\frac{p}{R_g T} \rho_p (AA') e^{-(1/R_g T)(\Delta H + E_s)} \frac{dy_A}{dr}$$

El término exponencial expresa una dependencia de la temperatura mucho más fuerte que la del coeficiente  $1/T$ . Si despreciamos este último, podemos expresar el efecto de la **temperatura** sobre la velocidad como

$$(N_s)_e = -A'' e^{-(1/R_g T)(\Delta H + E_s)}$$

donde

$$A'' = AA' \frac{p y_A}{dr R_g T} \rho_p$$

Esta ecuación muestra que la energía de activación observada o aparente para la difusión superficial, está relacionada a  $E_s$  por medio de

$$E' = \Delta H + E_s \tag{11-38}$$

Con los datos **disponibles**<sup>30</sup> se ve que  $E_s$  es solamente unas cuantas kilocalorías por mol. El calor de adsorción  $\Delta H$  es generalmente mayor, especialmente para la **quimi-adsorción** y es siempre negativo. Por consiguiente, el efecto **observado** es una disminución de la velocidad de la difusión superficial al aumentar la temperatura. Nótese que  $\Delta H$  es negativa.

Considerando los supuestos y aproximaciones discutidas, es evidente que no existe una comprensión clara de la difusión superficial. Tenemos la esperanza de que las mejoras en las interpretaciones de la difusión superficial, **permitirán** una evaluación más precisa de su efecto sobre las velocidades totales de reacción. Al considerar el efecto de las resistencias intragranulares en las **Secs. 11-7 a 11-12**, supondremos que el valor de  $D_s$  que se usará será el más apropiado, incluyendo, si es necesario, la contribución superficial.

<sup>30</sup> Petr Schneider y J. M. Smith, *AIChE J.*, **14**, 886 (1968).

## TRANSFERENCIA INTRAGRANULAR DE CALOR

## 11-5 El concepto de conductividad térmica efectiva

Las conductividades térmicas efectivas de los **gránulos** de catalizador son sorprendentemente bajas. Esto quiere decir que existen gradientes de temperatura **intragránulares** bastante considerables, y la velocidad total puede verse afectada por estos efectos térmicos. La conductividad efectiva es la energía transferida por unidad de área **total** del granulo (perpendicular a la transferencia de calor). La ecuación de definición, análoga a la (11-19) para la transferencia de masa, puede escribirse como

$$Q_e = -k_e \frac{dT}{dr} \quad (11-39)$$

donde  $Q_e$  es la velocidad de transferencia de energía por unidad de área total.

Uno de los factores que **más** contribuyen a los bajos valores de  $k_e$  es el **gran** número de espacios vacíos que obstaculizan el transporte de energía. Además, la trayectoria a través de la fase sólida ofrece una considerable resistencia térmica en muchos materiales porosos, especialmente los **gránulos** hechos por compactación de partículas microporosas. Este comportamiento se comprende claramente al considerar a estos materiales como un conjunto de partículas que **están** en contacto entre sí solamente por medio de puntos adyacentes. Se ha comprobado experimentalmente que dichos puntos de contacto son regiones de alta resistencia térmica. Por ejemplo, la conductividad térmica del sólido global (porosidad cero) a partir del cual se preparan las partículas, no tiene un efecto considerable sobre  $k_e$ . Masamune<sup>39</sup> encontró que la conductividad térmica efectiva de gránulos de partículas microporosas de plata, era apenas de dos a cuatro veces mayor que la de los gránulos de alúmina, considerando la misma fracción de espacios vacíos microporosos y presiones y temperaturas iguales. En contraste, la conductividad térmica de la plata sólida es unas **200** veces mayor que la de la alúmina sólida. Además,  $k_e$  depende fuertemente de la fracción de espacios vacíos, aumentando a medida que  $\epsilon_p$  disminuye. Los materiales **ta-**les como los **gránulos** de alúmina, pueden considerarse como un conjunto poroso dentro de un segundo sistema poroso. Cada una de las partículas de las que esta constituido el gránulo consiste en una región microporosa. Estas partículas tienen puntos de contacto con otras partículas similares y están rodeadas de regiones macroporosas. Cuando se consideran de esta manera, la conductividad térmica del sólido global tiene poca influencia sobre  $k_e$ .

La presión y la naturaleza del fluido que se introduce en los poros también afectan a la conductividad térmica. En el caso de líquidos, el efecto de la presión es despreciable y  $k_e$  es de la misma magnitud que la conductividad térmica efectiva del líquido. Para gases a presiones bajas, donde la trayectoria libre media es igual o mayor que el **tamaño** del poro, la conducción por medio de moléculas libres controla la transferencia de energía. En esta región,  $k_e$  aumenta con la presión. A presiones mas

<sup>39</sup> S. Masamune y J. M. Smith, *J.Chem. Eng. Data*, 8, 54 (1963).

altas  $k_c$  es casi independiente de la presión. La presión de transición depende tanto del gas como del **tamaño** del poro. Para el aire, la **presión** de transición es de unos 470 mm en un granulo de plata con un **diámetro** medio de poro de 1500 Å. Para el helio, el valor es superior a 760 mm. <sup>40</sup> Para **gránulos** de alúmina, a 120 °F y una fracción de espacios macroporosos de  $\epsilon_M = 0.40$ ,  $k_c$  es 0.050 en el vacío, 0.082 con los poros ocupados por aire y 0.104 **Btu/(h)(pie)(°F)** cuando se trata de helio a presión **atmosférica**.<sup>41</sup> La temperatura tiene una influencia poco considerable. El efecto es aproximadamente igual al que sería de esperarse para las variaciones de conductividad térmica con respecto a la temperatura para las fases sólida y fluida.

### 11-6 Datos de conductividad **térmica efectiva**

La mayor parte de la información experimental referente a  $k_c$  para **gránulos** catalizadores ha sido descrita por Masamune y **Smith**,<sup>39</sup> Mischke y **Smith**,<sup>40</sup> y **Sehr**.<sup>41</sup> Sehr proporciona valores individuales para los catalizadores **más** comunes. Los otros dos trabajos presentan los valores  $k_c$  en función de la presión, la temperatura y la **frac-**  
**ción** de espacios vacíos para gránulos de plata y de alúmina. Se han empleado tanto métodos transitorios, como de estado estable. La Fig. 11-4 muestra la variación de  $k_c$  con respecto a la densidad del granulo y la temperatura, para **gránulos** de alúmina

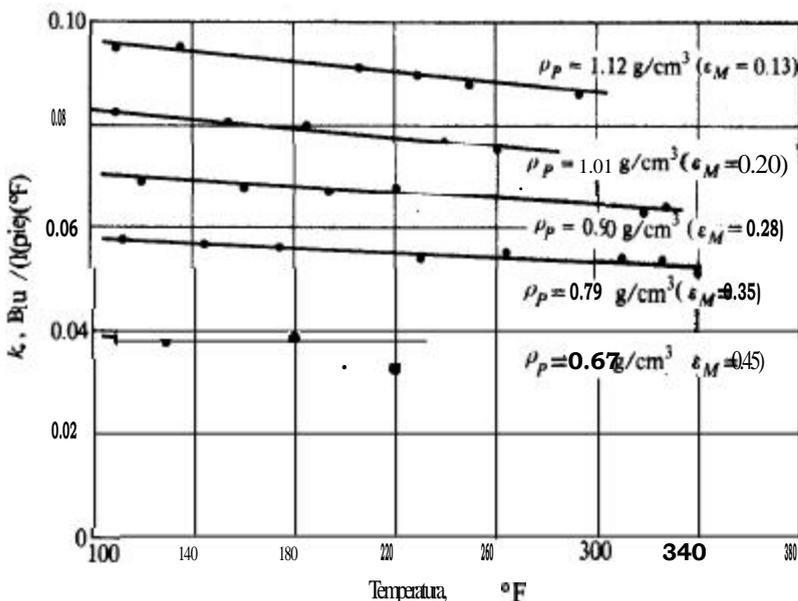


Fig. 11-4 Conductividad térmica efectiva de gránulos catalíticos **dealúmina** (boehmita) a 10-25<sub>u</sub> de Hg de presión

<sup>40</sup> R. A. Mischke y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, **1**, 288 (1962).

<sup>41</sup> R. A. Sehr, *Chem. Eng. Sri.*, **2**, 145 (1958).

(boehmita,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Se obtuvieron diversas densidades aumentando la presión usada para compactar las partículas microporosas. Estos datos son para condiciones de vacío y por consiguiente, representan la conducción en la matriz sólida del **gránulo**. Nótese 10 bajo del **valor** de  $k_c$  en comparación con la conductividad térmica de la alúmina sólida, que es de aproximadamente  $1.0 \text{ Btu}/(\text{h})(\text{pie})(^\circ\text{F})$ . Este valor bajo se debe a las reducidas **áreas** de transmisión de calor en los contactos de punto a punto entre las partículas. A medida que se aumenta la presión de compactación de los gránulos (se reduce la fracción de espacios macroporosos), estas áreas de contacto aumentan y lo mismo sucede con  $k_c$ . La Fig. 11-5 muestra el efecto de la fracción de espacios microporosos sobre  $k_c$  para **gránulos** de partículas microporosas de plata y alúmina (boehmita). Se dan datos para dos condiciones: vacío y poros ocupados por helio a 1 atm, ambos a  $34^\circ\text{C}$ . Puesto que el helio tiene una conductividad elevada, las dos curvas incluyen el intervalo de valores de prácticamente cualquier mezcla **re-**accionante. Puesto que 1 atm corresponde o es superior al valor de la presión de transición, un aumento de presión produciría poco efecto (hasta que se llegara al punto termodinámico crítico). **Análogamente**, la plata y la boehmita representan prácticamente los dos extremos de conductividad de **sólidos** que pueden utilizarse en catalizadores porosos. La Fig. 11-6 es una gráfica similar para tres casos: vacío, poros ocupados por aire a 1 atm de presión y poros ocupados por helio a 1 atm de presión. Estos resultados son para gránulos de **boehmita**.<sup>42</sup>

La teoría de la transferencia de calor en materiales porosos no se ha desarrollado al mismo grado que la de transferencia de masa. La contribución de la fase sólida

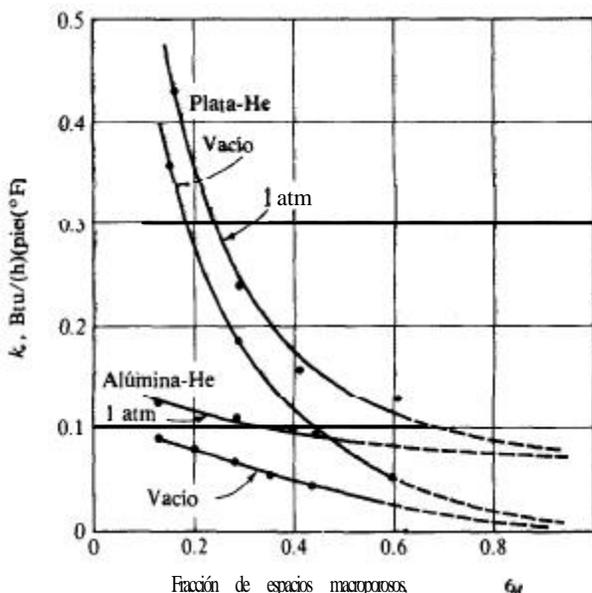


Fig. 11-5 Efecto de la fracción de espacios macroporosos sobre  $k_c$  a  $34^\circ\text{C}$ .

<sup>42</sup> R. A. Mischke y J. M. Smitti, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, 1, 288 (1962)

hace que el problema resulte más complejo. Todavía no es posible predecir  $k_e$  con precisión a partir de las propiedades de las fases fluida y sólida. Butt<sup>43</sup> ha aplicado y ampliado el modelo de poros en desorden en el desarrollo de un método útil para predecir los efectos de la fracción de espacios vacíos, la presión, y la temperatura sobre  $k_e$ . Un enfoque diferente y más aproximado<sup>44</sup> propone que se considere a la conductividad térmica efectiva como una función basada solamente en la fracción de fase vacía y las conductividades térmicas de la fase de fluido global y de la fase sólida,  $k_f$  y  $K_s$ . La relación es

$$k_e = k_s \left( \frac{k_f}{k_s} \right)^{1-\epsilon} \tag{11-40}$$

A pesar de las dificultades para predecir  $k_e$ , es posible seleccionar un valor razonablemente correcto, pues el intervalo de valores (excluyendo las condiciones de vacío) es de solamente 0.1 a 0.4 Btu/(h)(pie)(°F). Además, la naturaleza de las variaciones dentro de este intervalo, causadas por la fracción de espacios vacíos, la temperatura y la presión, se puede determinar aproximadamente en base a las Figs. 11-4 a 11-6.

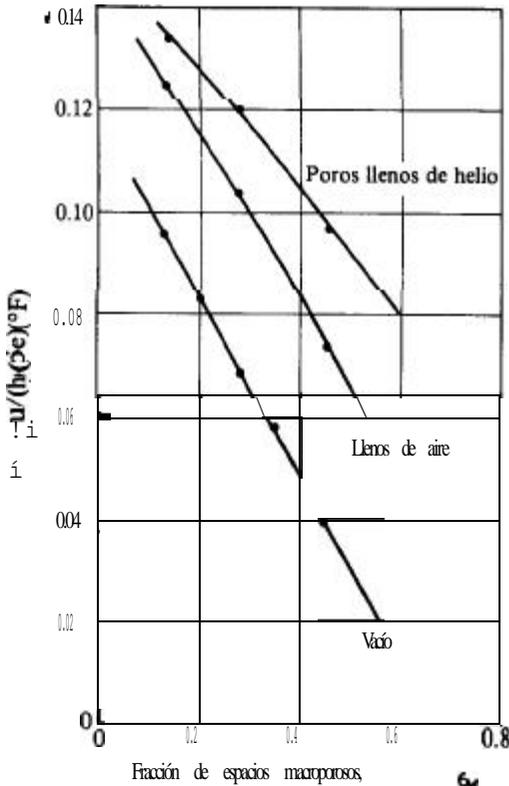


Fig. 11-6 Conductividad térmica efectiva de gránulos de alúmina (boehmita) en función de la fracción de espacios vacíos a 120 °F.

<sup>43</sup> J. B. Butt, *AICHE J.*, 106 (1965).

<sup>44</sup> W. Woodside y H. Messmer, *Appl. J. Phys.*, (1961).

## TRANSFERENCIA DE MASA DURANTE LA REACCION

Habiendo discutido los coeficientes de transporte efectivo,  $D_e$  y  $k_c$ , podemos dirigir nuestra atención hacia el principal objetivo del capítulo, esto es, la expresión de la velocidad de reacción para la totalidad del granulo catalizador,<sup>45</sup>  $r_p$ , en términos de la temperatura y de las concentraciones que prevalecen en la superficie exterior. Empezaremos definiendo formalmente un factor de efectividad  $\eta$  como sigue:

$$\eta = \frac{\text{velocidad real para la totalidad del gránulo}}{\text{velocidad en condiciones de la superficie exterior}} = \frac{r_p}{r_s} \quad (11-41)$$

La ecuación para la velocidad local (por unidad de masa de catalizador), tal como se desarrolló en el Cap. 9, puede expresarse funcionalmente como  $r = f(C, T)$ , donde C representa, simbólicamente, la concentración de todos los componentes involucrados.<sup>46</sup> Entonces, la Ec. (11-41) para  $r_p$  es

$$r_p = \eta r_s = \eta f(C_s, T_s) \quad (11-42)$$

Habiendo formulado la Ec. (11-42), el objetivo pasa a ser la evaluación de  $\eta$  en vez de  $r_p$ . Una vez que se conozca  $\eta$ , la Ec. (11-42) dará la velocidad para la totalidad del granulo en términos de la temperatura y la concentración en la superficie externa. Entonces, se puede expresar la velocidad en términos de la temperatura y la concentración del fluido global, tomando en cuenta las resistencias externas (Cap. 10). El factor de efectividad es una función de  $k_c, D_e$  y las constantes de velocidad asociadas con la etapa química en la zona considerada, es decir, las constantes de las ecuaciones de velocidad obtenidas en el Cap. 9. En el resto de este capítulo desarrollaremos la relación entre  $\eta$  y estos parámetros de velocidad. En las Secs. 11-7 y 11-10 se suponen condiciones isotérmicas. Con esta limitación no interviene  $k_c$ , y la Ec. (11-42) se transforma en

$$r_p = \eta f(C_s) \quad (11-43)$$

Las condiciones no isotérmicas se consideran en las Secs. 11-11 y 11-12.

<sup>45</sup>  $r_p$  es la velocidad para la totalidad del gránulo, pero en base a una unidad de masa de catalizador. La descripción "la totalidad del gránulo" se usa para denotar que  $r_p$  incluye los efectos intragranulares. Si la velocidad medida para uno o más gránulos es  $r$  y la masa de éstos es  $m$ , entonces  $r_p = r/m$ .

<sup>46</sup> Por ejemplo, para la reacción  $A + B \rightleftharpoons C$ , la Ec. (9-21) indica que  $f(C, T)$  sería,

$$f(C, T) = k_s C_m K_A K_B \frac{C_A C_B = (1/K)(C_C)}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2}$$

donde todos los valores de  $k$  y  $K$  son funciones de la temperatura.

## 11-7 Factores de efectividad

Supóngase que una reacción irreversible  $A \rightarrow B$  es de primer orden, de tal manera que, para condiciones isotérmicas,  $r = f(C_A) = k_1 C_A$ . Entonces, la Ec. (11-43) toma la forma

$$r_P = \eta k_1 (C_A)_s \quad (11-44)$$

Queremos evaluar  $\eta$  en términos de  $D_e$  y  $k_1$ . El primer paso consiste en determinar el perfil de concentraciones de  $A$  en el gránulo.

Esto se muestra esquemáticamente en la Fig. 11-7 para un gránulo esférico (se muestra también el perfil de  $C_s$  a  $C_s$ ). La ecuación diferencial que expresa el valor de  $C_A$  en función de  $r$  se obtiene escribiendo un balance de masa para el volumen de la capa esférica de espesor igual a  $\Delta r$  (Fig. 11-7). En estado estable, la velocidad de difusión de entrada al elemento, menos la velocidad de difusión de salida del mismo, será igual a la velocidad de desaparición del reactante dentro del elemento. Esta velocidad será  $\rho_P k_1 C_A$  por unidad de volumen, donde  $\rho_P$  es la densidad del gránulo. Por tanto, el balance puede escribirse, omitiendo el subíndice  $A$  de  $C$ , en la siguiente forma

$$\left(-4\pi r^2 D_e \frac{dC}{dr}\right)_r - \left(-4\pi r^2 D_e \frac{dC}{dr}\right)_{r+\Delta r} = 4\pi r^2 \Delta r \rho_P k_1 C \quad (11-45)$$

Si tomamos el límite como  $\Delta r \rightarrow 0$  y suponemos que la difusividad efectiva es independiente de la concentración del reactante (véase la Sec. 11-2), esta ecuación diferencial se transforma en

$$\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{dC}{r dr} - \frac{k_1 r}{D_e} C = 0 \quad (11-46)$$

En el centro del gránulo, la simetría requiere que

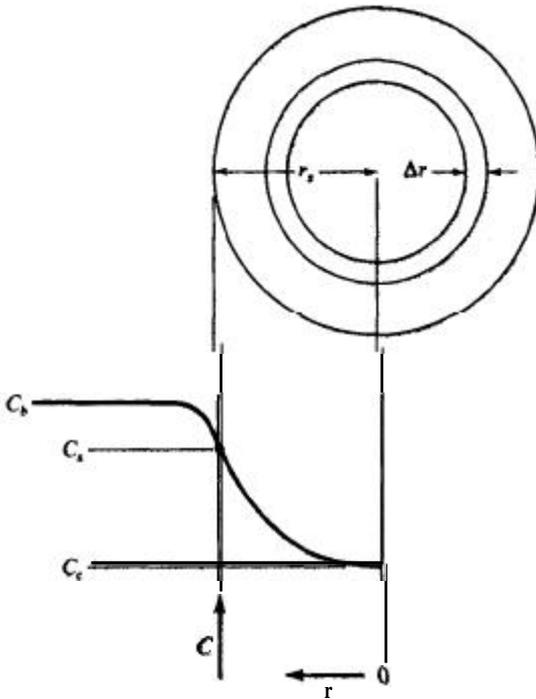
$$\frac{dC}{dr} = 0 \quad \text{a } r = 0 \quad (11-47)$$

y en la superficie exterior

$$C = C_s \quad \text{a } r = r_s \quad (11-48)$$

<sup>47</sup> Este desarrollo fue presentado por primera vez por A. Wheeler en W. G. Frankenburg, V. I. Koma-rewsky y E. K. Rideal (Ed.), "Advances in Catalysis", Vol. III, Pág. 297, Academic Press, Inc., New York, 1951; véase también P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Vol. 11, Pág. 133, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955.

<sup>48</sup> Este flujo de difusión hacia el interior del elemento está dado por la Ec. (11-19). Nótese que para  $A \rightarrow B$  hay una retrodifusión equimolar de  $A$  y  $B$  ( $\alpha = 0$ ). La velocidad de difusión es el producto del flujo por el área,  $4\pi r^2$ .



**Fig. 11-7** Concentración del reactante A en función de la posición, para una reacción de primer orden en un **gránulo catalítico esférico**.

La **ecuación** diferencial lineal (11-46) con las condiciones límite (11-47) y (11-48) puede resolverse por medio de métodos convencionales para obtener

$$\frac{C}{C_s} = \frac{r_s \operatorname{senh} (3\Phi_s r/r_s)}{r \operatorname{senh} 3\Phi_s} \quad (11-49)$$

donde  $\Phi_s$  es un grupo **adimensional** (un módulo de tipo **Thiele** para un **gránulo esférico**) definido por

$$\Phi_s = \frac{r_s}{3} \sqrt{\frac{k_1 \rho_p}{D_c}} \quad (11-50)$$

El segundo paso consiste en usar el perfil de concentraciones, tal como lo da la (11-49), para **evaluar** la **velocidad** de **reacción**  $r_p$  para la totalidad del **gránulo**. Contamos con dos posibilidades para hacer esto: **calcular** la **velocidad** de **difusión** del reactante **hacia el interior del gránulo** a  $r_s$ , o **integrar** su **velocidad local** con respecto a la totalidad del **gránulo**. Utilizando el primer **enfoque** se tiene

$$r_p = \frac{1}{m_p} 4\pi r_s^2 D_c \left( \frac{dC}{dr} \right)_{r=r_s} = \frac{3}{r_s \rho_p} D_c \left( \frac{dC}{dr} \right)_{r=r_s}$$

donde la masa del **gránulo** es  $m_p = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \rho_p$ . Entonces, de la Ec. (11-44),

$$\eta = \frac{3D_e}{r_s \rho_p k_1 C_s} \left( \frac{dC}{dr} \right)_{r=r_s} \tag{11-51}$$

Diferenciando la **Ec. (1 1-49)**, evaluando la derivada a  $r = r_s$  y sustituyendo en la **Ec. (11-51)** se obtiene

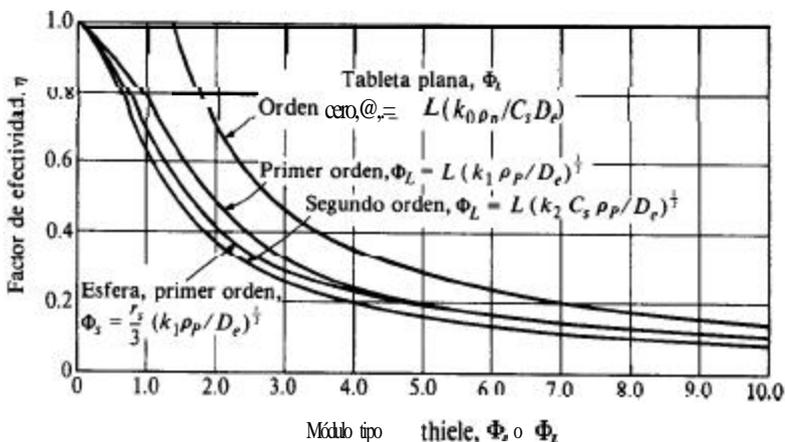
$$\eta = \frac{1}{\Phi_s} \left( \frac{1}{\tanh 3\Phi_s} - \frac{1}{3\Phi_s} \right) \tag{11-52}$$

Si se usa esta ecuación para el factor de efectividad en la **Ec. (1 1-44)**, la velocidad deseada para la totalidad del gránulo, en términos de la *concentración en la superficie exterior* es

$$r_p = \frac{1}{\Phi} \left( \frac{1}{\tanh 3\Phi_s} - \frac{1}{3\Phi_s} \right) k_1 C_s \tag{11-53}$$

Para usar la **Ec. (11-53)** se requiere tanto  $D_e$  como  $k_1$ . La importancia relativa de los procesos de difusión y reacción química está indicada por la **Ec. (1 1-52)**, que da la segunda curva más baja en la **Fig. 11-8**. Esta curva muestra que para valores bajos de  $\Phi_s$ ,  $\eta \rightarrow 1$ . Entonces, el transporte intragranular de masa no tiene efecto sobre la velocidad por gránulo; la etapa química controla la velocidad. De la **Ec. (11-50)** se obtienen valores bajos de  $\Phi_s$  cuando los gránulos son **pequeños**, la difusividad es alta, o la reacción es intrínsecamente lenta (un catalizador de baja actividad). Para  $\Phi_s > 5$  una buena aproximación para la **Ec. (11-52)** es

$$\eta = \frac{1}{\Phi_s} \tag{11-54}$$



**Fig. 11-8** Factor de efectividad para varias formas de gránulos y diversas ecuaciones cinéticas.

Para un valor de  $\Phi_L$  tan elevado como éste, la difusión intragranular tiene un efecto considerable sobre la velocidad. En la práctica, estas condiciones significan que la difusión hacia el interior del granulo es relativamente lenta, por lo que la reacción se verifica antes de que el reactante se haya difundido completamente en el granulo. De hecho, otra definición de  $\eta$  es la fracción de la superficie total que es tan activa como la superficie externa. Si  $\eta \rightarrow 1$ , la Ec. (11-43) muestra que la velocidad para la totalidad del granulo, es igual a la velocidad que existiría si toda la superficie estuviera disponible para el reactante a una concentración  $C_s$ ; es decir, la velocidad en el centro es igual a la velocidad en la superficie externa; o lo que es lo mismo, toda la superficie es completamente efectiva. En este caso especial, el perfil de concentraciones que se muestra en la Fig. 11-6 será horizontal, con  $C = C_s$ . En contraste, si  $\eta \ll 1$ , sólo resulta efectiva la-superficie cercana a la periferia exterior del granulo; la concentración disminuye de  $C_s$  a casi cero, en una región estrecha cercana a  $r_s$ . En este caso no se está utilizando el catalizador de la región central del granulo. Nótese que esta situación es el resultado de granulos grandes,  $D_e$  baja, o  $k_1$  alta. Este último valor muestra que los factores de efectividad bajos son más probables con un catalizador muy activo. Por tanto, mientras más efectivo sea un catalizador activo, más probable será que la resistencia intragranular a la difusión reduzca la velocidad global.

Las Ecs. (11-52) y (11-53) proporcionan un método para explicar el transporte intragranular de masa para el caso de un granulo esférico y una reacción irreversible de primer orden. Varios investigadores<sup>49</sup> han examinado el efecto de la forma sobre la relación  $\eta$ - $\Phi$ . Para una tableta plana de catalizador que *solamente permita la difusión de reactantes a través de una de sus caras*,

$$\eta = \frac{\tanh \Phi_L}{\Phi_L} \tag{11-55}$$

$$\Phi_L = L \sqrt{\frac{k_1 \rho_p}{D_e}} \tag{11-56}$$

donde  $L$  es-el espesor de la tableta. En la Fig. 11-8 se muestra también la curva para la Ec. (11-55). Las curvas de primer orden para geometrías esféricas y de tabletas planas, muestran poca desviación; de hecho, esta desviación es inferior al error involucrado en la evaluación de  $k_1$  y  $D_e$ . Por tanto, la forma del granulo de catalizador no reviste gran importancia,<sup>50</sup> siempre y cuando se consideren las diferentes definiciones de  $\Phi_L$  y  $\Phi_s$ . Por ejemplo, para un granulo esférico cuyo radio sea igual al espesor de una tableta plana,  $\Phi_s$  sera equivalente a  $\Phi_L$  solamente cuando  $r_s = 3L$ . La curva para la tableta también puede usarse cuando se exponen a los reactantes ambas caras de la misma, siempre y cuando el espesor  $L$  se reduzca a la mitad.

<sup>49</sup> R. Aris, *Chem. Eng. Sci.*, 6262 (1957); A. Wheeler en W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky y E. K. Rideal (Ed), "Advances in Catalysis", Vol. III, Academic Press, Inc. New York, 1951.

<sup>50</sup> La curva de  $\eta$  y  $\Phi$  para un cilindro, esta situada entre las curvas de la esfera y la tableta en la Fig. 11-7. Para una cinética de primer orden,  $\Phi$  para el cilindro (sin difusión axial) se define como

$$\Phi_c = (r_s/2) \sqrt{k_1 \rho_p / D_e}$$

Para desarrollar la **Ec. (11-46)** se seleccionaron condiciones cinéticas de primer orden, por lo que puede obtenerse una solución analítica. Se han obtenido soluciones numéricas para  $\eta\text{-}\Phi$  para muchas otras formas de ecuaciones de **velocidad**.<sup>51</sup> Entre estas ecuaciones **están** las de **Langmuir-Hinshelwood**<sup>52</sup> con términos de denominador, tal como se obtuvieron en el Cap. 9 [por ejemplo, la **Ec. (9-21)**]. Para ilustrar los efectos externos de la reacción, **Wheeler**<sup>53</sup> obtuvo soluciones para condiciones cinéticas de orden cero y de primer orden, para una tableta plana de catalizador, cuyos resultados se muestran **también** en la Fig. 11-8. Para muchas reacciones catalíticas, la ecuación de la velocidad se representa aproximadamente por medio de condiciones cinéticas de primero o segundo orden, o intermedias. En estos casos, las curvas de cinética de primero o segundo orden de la Fig. 11-8 definen una región dentro de la cual está situado el factor de efectividad. Para condiciones poco usuales, por ejemplo, cuando la **desorción** del producto de la reacción limita la velocidad, pueden existir valores de  $\eta$  fuera de esta región. Para estas situaciones se deben consultar las referencias de Hougen, Schneider, Satterfield y sus colegas. Además, **Aris**<sup>54</sup> ha preparado un tratamiento **matemático** muy completo del problema del factor de efectividad, incluyendo los efectos de la forma de las partículas, las reacciones múltiples y operaciones no isotérmicas, así como diferentes tipos de cinéticas. **Bischoff**<sup>55</sup> desarrolló un procedimiento y así evaluar  $\eta$  para cualquier tipo de cinética definiendo un módulo generalizado de tipo Thiele.

Los primeros estudios de difusión y reacción en catalizadores fueron llevados a cabo por **Thiele**,<sup>56</sup> **Damkoehler**<sup>57</sup> y Zeldowitch.<sup>58</sup> Thiele consideró el problema desde el punto de vista de un solo poro **cilíndrico** (véase el Prob. 11-12). Puesto que el área catalítica por unidad de longitud de la trayectoria de difusión, no varía en un poro cilíndrico recto cuyas paredes sean catalíticas, los resultados corresponden a los de una tableta plana, **Ecs. (11-55)** y **(11-56)**.

No se han mencionado todavía las reacciones reversibles. Para el caso de primer orden, puede usarse el resultado de irreversibilidad con ciertas modificaciones para las reacciones reversibles. El siguiente ejemplo considera este tipo de situación.

**Ejemplo 11-6.** Obtenga las ecuaciones **del** factor de efectividad para una reacción reversible de primer orden  $A \rightleftharpoons B$  en condiciones isotérmicas, para un gránulo catalítico esférico.

<sup>51</sup> O. A. Hougen y Chu, *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 167 (1962); P. Schneider y R. A. Mitschka, *Collection Czecho. Chem. Commun.*, **30**, 146 (1965), **31**, 1205, 3677 (1966); P. Schneider y R. A. Mitschka, *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 455 (1965).

<sup>52</sup> G. W. Roberts y C. N. Satterfield, *Ind. Eng. Chem. Fund. Quart.*, **4**, 288 (1965), **5**, 317, 325 (1966).

<sup>53</sup> A. Wheeler en W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky, y E. K. Rideal (Ed.), "Advances in Catalysis", Vol. III, Academic Press, Inc., New York, 1951. La definición de  $\Phi$  para la curva de segundo orden es  $L(k_2 C_p / D)^{1/2}$ , donde  $k_2$  es la constante de velocidad de segundo orden. Para el caso de orden cero,  $4 = L(k_0 \rho_p / C_s D)^{1/2}$ .

<sup>54</sup> Rutherford Aris, "The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts", Caps. 3-5, Vol. I, Clarendon Press, Oxford, 1975.

<sup>55</sup> K. B. Bischoff, *AIChE J.*, **11**, 351 (1965).

<sup>56</sup> E. W. Thiele, *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 916 (1939).

<sup>57</sup> G. Damkoehler, *Chem. Eng.*, **3**, 430 (1937).

<sup>58</sup> J. B. Zeldowitch, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, **10**, 583 (1939).

SOLUCIÓN: Se ha demostrado [Ecs. (2-62) y (2-64)], que la ecuación de velocidad para una reacción reversible de primer orden puede escribirse como

$$r = k_R(C - C_{eq}) \quad (A)$$

donde  $C_{eq}$  es la concentración de equilibrio del reactante a la temperatura de reacción, y  $k_R$  está relacionada a la constante de velocidad directa  $k_1$  y a la constante de equilibrio  $K$ , por medio de

$$k_R = \frac{k_1(K + 1)}{K} \quad (B)$$

Puesto que se va a aplicar la Ec. (A) a una reacción catalítica, la velocidad se expresa como moles  $g/(s)(g \text{ catalizador})$ , y  $k_R$  tiene las dimensiones  $cm^3/(s)(g \text{ catalizador})$ .

El balance de masa de reactante en una capa esférica (véase la Fig. 11-7) será igual a la Ec. (11-45), excepto por el término de la reacción; es decir,

$$\left(-4\pi r^2 D_e \frac{dC}{dr}\right)_r - \left(-4\pi r^2 D_e \frac{dC}{dr}\right)_{r+\Delta r} = 4\pi r^2 \Delta r \rho_P k_R (C - C_{eq})$$

Tomando el límite como  $\Delta r \rightarrow 0$  y sustituyendo  $C$  por la variable  $C' = C - C_{eq}$

$$\frac{d^2 C'}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC'}{dr} - \frac{k_R \rho_P}{D_e} C' = 0 \quad (C)$$

Las condiciones límite son

$$\frac{dC'}{dr} = 0 \quad \text{a } r=0 \quad (D)$$

$$C' = C_s - C_{eq} = C'_s \quad \text{a } r = r_s \quad (E)$$

Las Ecs. (C) a(E) son iguales a las Ecs. (11-46) a (11-48), con  $C$  y  $k_R$  en sustitución de  $C$  y  $k_1$ , respectivamente. Por tanto, la solución para el factor de efectividad será idéntica a la Ec. (11-52), pero la Ec. (11-50) para  $\Phi_s$  se transforma en

$$\Phi'_s = \frac{r_s}{3} \sqrt{\frac{k_1(K + 1)\rho_P}{K D_e}} \quad (11-57)$$

Estos resultados muestran que las curvas de primer orden de la Fig. 11-8 pueden usarse para reacciones tanto reversibles como irreversibles, siempre y cuando la definición de  $\Phi_s$  o  $\Phi_L$  se sustituya por  $k_1(K + 1)/K$ . Puesto que  $(K + 1)/K$  es mayor que la unidad,  $\Phi$  será mayor, y  $\eta$  menor, para reacciones reversibles que para las irreversibles, cuando las demás condiciones sean iguales.

### 11-8 Importancia de la difusión intragranular: evaluación del factor de efectividad

Los factores de efectividad **isotérmicos** para reacciones experimentales cubren un amplio intervalo de valores. Con **tamaños** normales de gránulos ( $1/8$  a  $1/2$  plg),  $\eta$  es 0.7-1.0 para reacciones intrínsecamente lentas, **tales** como la síntesis del amoníaco, y del orden de  $\eta = 0.1$  para reacciones rápidas, **tales** como algunas hidrogenaciones de hidrocarburos no saturados. **Satterfield**<sup>59</sup> y **Sherwood**<sup>60</sup> han resumido una gran cantidad de datos experimentales de factores de efectividad para diversas reacciones, temperaturas y **tamaños** de gránulos. En el **diseño** de reactores es importante contar con las contestaciones a las siguientes preguntas:

1. **¿Se** debe considerar la resistencia a la difusión intragranular en la evaluación de la velocidad total? Es decir, **¿es**  $\eta$  significativamente inferior a la unidad?
2. Si  $\eta < 1$ , **¿cómo** se puede evaluar este factor con un mínimo de datos experimentales? \*

Podemos usar los resultados de la **Sec.** 11-7 para formular las respuestas a estas preguntas.

Supóngase que se mide la velocidad  $r_p$  a una determinada **concentración** global del **reactante**. Supóngase también que, o bien la resistencia externa es despreciable, o la concentración superficial  $C_s$  se ha evaluado a partir del valor global, por medio de los **métodos** discutidos en el Cap. 10. **Weisz**<sup>61</sup> proporciona un criterio para decidir contando con estas mediciones y  $D_e$ , si puede despreciarse o no la difusión **intra**granular. La premisa básica es que si  $\Phi_3 \leq 1/3$ , entonces  $\eta$  no es muy inferior a la unidad (la Fig. 11-8 indica que  $\eta$  será superior a 0.9 para  $\Phi_3 \leq 1/3$ ). La **Ec.** (11-50) muestra que este criterio puede representarse como

$$r_s \sqrt{\frac{k_1 \rho_p}{D_e}} \leq 1$$

$$o \quad r_s^2 \frac{k_1 \rho_p}{D_e} \leq 1 \quad (11-58)$$

La constante de velocidad desconocida,  $k_1$ , puede eliminarse en favor de la velocidad experimental  $r_p$ , **obtenida** con la **Ec.** (11-44), en base a que  $\eta \rightarrow 1.0$ . En términos de  $r_p$ , la **Ec.** (11-58) se transforma en

$$r_s^2 \frac{r_p \rho_p}{C_s D_e} \leq 1 \quad (11-59)$$

<sup>59</sup> C. N. Satterfield, "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", Págs. 152-156, Massachusetts Institute of Technology Press, Cambridge, Mass., 1970.

<sup>60</sup> C. N. Satterfield y T. K. Sherwood "The Role of Diffusion in Catalysis", Págs. 72-75, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1963.

<sup>61</sup> P. B. Weisz, Z. Phys. Chem., 11, 1 (1957).

La utilidad de la **Ec.** (11-59) radica en el hecho de que las curvas de  $\eta$  en función de  $\Phi$  para las reacciones de segundo orden o mayor en la Fig. 11-8, son casi coincidentes cuando  $\Phi_3 \leq 1/3$ . Por tanto, la **Ec.** (11-59) es satisfactoria como criterio aproximado para la mayor parte de las condiciones cinéticas, aun cuando se haya desarrollado para un caso de primer orden.

**Ejemplo 11-7.** Se mide la velocidad de isomerización de n-butano con un catalizador sílice-alúmina a 5 atm (507 kPa) y 50 °C, en un reactor de laboratorio con alta turbulencia en la fase gaseosa que rodea a los gránulos catalíticos. La turbulencia permite despreciar las resistencias a la difusión externa, por lo que  $C_s = C_b$ . Los estudios cinéticos indican que la velocidad es de primer orden y reversible. A 50 °C, la conversión de equilibrio es 85%. La difusividad efectiva es 0.08 cm<sup>2</sup>/s en las condiciones de reacción, y la densidad de los gránulos catalíticos es 1.0 g/cm<sup>3</sup>, independientemente del tamaño. Las velocidades totales experimentales, cuando los gránulos están rodeados de n-butano puro son como sigue:

$d_p$ , plg	1/8	1/4	3/8
$r_p$ , moles g/(s)(g catalizador) o mol kg/(s)(g catalizador)	$4.85 \times 10^{-4}$	$4.01 \times 10^{-4}$	$3.54 \times 10^{-4}$

(a) Para reducir la caída de presión en el reactor de lecho fijo propuesto, es conveniente usar el tamaño máximo de gránulo para el cual no haya una **reducción** de la velocidad total debida a las resistencias intragranulares. El calor de isomerización es lo suficiente bajo como para que la totalidad del **gránulo** esté a 50 °C. **¿Cuál es el tamaño** mayor de gránulo que se puede usar? (b) Calcule el factor de efectividad para cada **tamaño**.

**SOLUCIÓN:** (a) En el Ej. 11-6 se vio que la definición apropiada de  $\Phi'_s$  para una reacción reversible de primer orden, está dada por la **Ec.** (11-57). A partir de esta definición el criterio para  $\eta = 1$  es

$$\frac{r_s^2}{0.3} \frac{k_1(K+1)\rho_P}{KD_e} \leq \frac{1}{0.3^2}$$

$$r_s^2 \frac{k_1(K+1)\rho_P}{KD_e} \leq 1 \tag{A}$$

La velocidad para la totalidad del gránulo (por unidad de masa de catalizador), para un caso de primer orden reversible es igual a la **Ec.** (11-44), con  $k_r(C_s = C_{eq})$  sustituyendo a  $k_1 C_s$ :

$$r_P = \eta k_R (C_s - C_{eq}) = \eta \left[ \frac{k_1(K+1)}{K} \right] (C_s - C_{eq}) \tag{11-60}$$

Combinando las Ecs. (A) y (11-60) para eliminar  $k_1$ , y tomando en cuenta que  $\eta \rightarrow 1$  se obtiene

$$r_s^2 \frac{r_p \rho_p}{D_e(C_s - C_{eq})} \leq 1 \quad (11-61)$$

La Ec. (11-61), y no la Ec. (11-59), es el criterio apropiado para reacciones reversibles.

Para una conversión de equilibrio de 85%,

$$\frac{C_s - C_{eq}}{C_s} = 0.85$$

A 5 atm y 50 °C

$$\begin{aligned} C_s - C_{eq} &= 0.85 \frac{P}{R_g T} = 0.85 \frac{5}{82(323)} \\ &= 1.60 \times 10^{-4} \text{ moles g/cm}^3 \quad (1.60 \times 10^{-4} \text{ mol kg/m}^3) \end{aligned}$$

Con valores numéricos, la Ec. (11-61) se transforma en

$$r_s^2 r_p \frac{10}{0.08(1.60 \times 10^{-4})} = 7.82 \times 10^4 r_s^2 r_p \leq 1 \quad (B)$$

Para gránulos de  $\frac{1}{8}$  plg,  $r_s = \frac{1}{8}(\frac{1}{2})(2.54) = 0.159$  cm ( $0.159 \times 10^{-2}$  m). Por tanto,

$$r_s^2 \frac{r_p \rho_p}{D_e(C_s - C_{eq})} = 7.82 \times 10^4 (0.159)^2 (4.85 \times 10^{-4}) = 0.95$$

Para los otros dos tamaños

$$\begin{aligned} \frac{r_s^2 r_p \rho_p}{D_e(C_s - C_{eq})} &= 3.2 \quad \text{para gránulos de } \frac{1}{4} \text{ plg} \\ \frac{r_s^2 r_p \rho_p}{D_e(C_s - C_{eq})} &= 6.3 \quad \text{para gránulos de } \frac{3}{8} \text{ plg} \end{aligned}$$

Los gránulos de  $\frac{1}{8}$  plg son los de mayor tamaño para los cuales la difusión intragranular tiene un efecto despreciable sobre la velocidad.

(b) Para calcular  $\eta_1$ , una de las relaciones entre  $\Phi'_1$  y  $\eta$  se obtiene de la Ec. (11-57) del Ej. 11-6, y la otra es la Ec. (11-52), o la curva de  $\Phi'_1$  en la Fig. 11-8. Se puede eliminar  $k_1$  de las Ecs. (11-57) y (11-60), con lo cual

$$\Phi'_1 = \frac{r_s}{3} \sqrt{\frac{r_p \rho_p}{\eta D_e(C_s - C_{eq})}} \quad (11-62)$$

Tabla 11-1

$d_p$ , plg	$\Phi'_s$	$\eta$
1/8	0.33	0.93
1/4	0.67	0.77
3/8	1.00	0.68

Las únicas incógnitas en la Ec. (11-62) son  $\eta$  y  $\Phi'_s$ , para un determinado tamaño de gránulo. Para los gránulos de  $\frac{3}{8}$  plg,

$$\Phi'_s = \frac{0.476}{3} \sqrt{\frac{3.54 \times 10^{-4}(1.0)}{0.08(1.60 \times 10^{-4})\eta}} = 0.158 \sqrt{\frac{27.6}{\eta}}$$

La resolución simultánea de estas expresiones y la Ec. (11-52) nos da

$$\Phi'_s = 1.00 \quad \eta = 0.68$$

En la Tabla 11-4 se muestran los resultados para los demás tamaños, obtenidos en la misma forma.

El Ej. 11-7 ilustra uno de los problemas del cálculo empírico de reactores catalíticos. Los resultados muestran que para todos los tamaños, excepto para  $\frac{1}{8}$  plg, la difusión intragranular reduce apreciablemente la velocidad total de reacción. Si no se considera esta disminución, el diseño resultaría erróneo. Por ejemplo, supóngase que 10s estudios cinéticos de laboratorio para determinar una ecuación de velocidad, se hubieran llevado a cabo con gránulos de  $\frac{1}{8}$  plg. Supóngase también que se decidió emplear gránulos de  $\frac{3}{8}$  plg en el reactor comercial, para reducir la caída de presión a través del lecho. Si se usara la ecuación de velocidad para los gránulos de  $\frac{3}{8}$  plg sin ninguna modificación, la velocidad sería erróneamente alta. En las condiciones de la parte (b) del Ej. 11-7, la  $r_p$  correcta sería solamente 0.68/0.93, o 73% de la velocidad medida con los gránulos de  $\frac{1}{8}$  plg.

Con respecto a la segunda interrogante de esta sección, la parte (b) del Ej. 11-7 ilustra un método para evaluar  $\eta$  cuando la transferencia intragranular de masa es importante. Además de una velocidad determinada experimentalmente, fue necesario conocer la difusividad efectiva del gránulo. La necesidad de contar con  $D_e$  puede eliminarse efectuando determinaciones de velocidad para dos a más tamaños de gránulos, siempre y cuando  $D_e$  sea la misma para todos los tamaños. Para mostrar esto, nótese en la Ec. (11-44) que el cociente de las velocidades de los dos tamaños 1 y 2 es

$$\frac{(r_p)_2}{(r_p)_1} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \tag{11-63}$$

Además, de la Ec. (11-50),

$$\frac{(\Phi_s)_2}{(\Phi_s)_1} = \frac{(r_s)_2}{(r_s)_1} \tag{11-64}$$

Más aún, la Ec. (11-52) proporciona una relación entre  $\eta$  y  $\Phi_2$  que debe satisfacerse para ambos gránulos, Existen cuatro relaciones para las cuatro incógnitas,  $\eta_1, (\Phi_1)_1, \eta_2$  y  $(\Phi_1)_2$ . La solución mediante prueba y error es la más fácil. Uno de los métodos<sup>62</sup> consiste en suponer un valor para  $\eta_2$  y calcular  $\eta_1$  de la Ec. (11-63). Al determinar  $(\Phi_1)_1$  con la Ec. (11-52), se puede calcular  $(\Phi_1)_2$  con la Ec. (11-64). Finalmente, al aplicar la Ec. (11-52) para el granul<sup>o</sup> 2, se obtiene un valor aproximado de  $\eta_2$ . Los cálculos se continúan en la misma forma hasta que concuerden los valores iniciales y calculados de  $\eta_2$ . Este método se ilustra en el Ej. 11-8 donde se analizan los datos que incluyen el efecto de transporte de masa externa. El método no es valido para valores de  $\Phi_2$  altos, pues en dicho caso la Ec. (11-52) se reduce a la (11-54), y la combinación con las Ecs. (11-63) y (11-64) muestra que la velocidad es inversamente proporcional a  $r_s$  para todos los tamaños.

Si uno de los gránulos para los que se mide  $r_p$  es muy pequeño (es decir, en forma de polvo),  $\eta$  es igual a 1.0 para dicho tamaño. Entonces, la relación de la Ec. (11-43) para el gránulo pequeño  $(r_p)_1$ , y un tamaño mayor  $(r_p)_2$ , nos da, para cualquier orden de reacción,

$$\frac{(r_p)_2}{(r_p)_1} = \frac{\eta_2 f(C_s)}{1.0 f(C_s)}$$

o

$$\eta_2 = \frac{(r_p)_2}{(r_p)_1} \tag{11-65}$$

Esto quiere decir que el factor de efectividad para un determinado gránulo, puede obtenerse midiendo la velocidad para el gránulo y para un tamaño de partículas pequeño del mismo catalizador a la misma concentración de reactante.

La medición de velocidad para las partículas pequeñas determina la velocidad de la reacción química en el catalizador; es decir, sin la resistencia intragranular a la difusión. Esto permite calcular directamente la constante de velocidad  $k$ . Por tanto, no es necesario que las mediciones para las partículas pequeñas y para el gránulo, se lleven a cabo a la misma concentración de reactante, tal como lo requiere la Ec. (11-65). Considérese una reacción irreversible de primer orden. De la Ec. (11-44) se obtiene que

$$k_1 = \frac{(r_p)_1}{(C_s)_1} \tag{11-66}$$

puesto que  $\eta_1 = 1.0$ . Usando este valor de  $k_1$  en la Ec. (11-44) aplicada al gránulo, se tiene

$$\eta_2 = \frac{(r_p)_2}{(C_s)_2 k_1} = \frac{(r_p)_2}{(r_p)_1} \frac{1}{(C_s)_2 / (C_s)_1} \tag{11-67}$$

<sup>62</sup> C. N. Satterfield y T. K. Sherwood, "The Role of Diffusion in Catalysis", Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass, 1963.

**Ejemplo 11-8.** Considérese la siguiente **información<sup>63</sup>** para ilustrar el análisis de datos de reactores de laboratorio para explicar los efectos combinados de la transferencia externa e interna de masa.

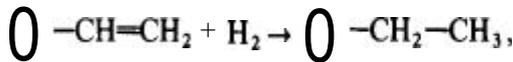
Se usa un reactor catalítico diferencial de lecho empacado ( $DI = 0.95 \text{ cm}$ ) para estudiar la hidrogenación de  $\alpha$ -metilestireno a cumeno. El estireno **líquido**, que sólo contiene hidrógeno disuelto, se bombea a través de un lecho corto de partículas catalíticas de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . La concentración de  $\text{H}_2$  en el flujo de la corriente líquida es aproximadamente constante en todo el reactor e igual a  $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol g/cm}^3$ . El reactor opera a temperatura constante igual a  $40.6 \text{ }^\circ\text{C}$  y en estado estable. Las propiedades del catalizador y del lecho del reactor son:

- Catalizador = 0.2% en **peso** de Pd sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (granular)
- Densidad de las partículas,  $\rho_p = 1.53 \text{ g/cm}^3$
- Fración de espacios vacíos en el lecho,  $\epsilon_p = 0.48$
- Porosidad de las partículas,  $\epsilon_p = 0.50$

La Tabla **11-5** muestra la velocidad de reacción,  $r$  (determinada por medio de la medición de la producción de cumeno) en función de la velocidad de flujo del líquido,  $Q$ , para dos tamaños ( $d_p =$  **diámetro** esférico equivalente) de partículas catalíticas. Ambos **tamaños** se tomaron del mismo lote de catalizador. En estas condiciones, la velocidad de reacción es de primer orden con respecto al hidrógeno.

En base a los datos proporcionados, calcule los factores de efectividad y la difusividad efectiva para el hidrógeno en los **gránulos** catalíticos cuyos poros **es-**tan llenos de líquido.

**SOLUCION:** En este estudio de la reacción



no hay fase gaseosa y los poros del catalizador están llenos de **líquido**. Aun cuando el **tamaño** de las partículas es **pequeño**, la baja difusividad en los líquidos puede significar que la difusión intragranular retarda la velocidad. Además, el incremento de la velocidad de reacción con la velocidad de flujo líquido que se muestra en la Tabla 11-5, indica que la velocidad es retardada por la transferencia externa de masa. En estas condiciones, la velocidad total está dada por la **Ec. (11-44)** y también por la expresión de la transferencia externa de masa, **Ec. (10-1)**. Igualando estas ecuaciones de velocidad:

$$r_p = \eta k_1 (C_{\text{H}_2})_s = k_m a_m (C_b - C_s)_{\text{H}_2} \tag{A}$$

donde  $k_m$  es el coeficiente de transferencia de masa y  $a_m$  es el área de **transferen-**cia de masa por unidad de masa de catalizador. Esta última igualdad puede **re-**

Tabla 11-5 Datos de velocidad total para la hidrogenación de  $\alpha$ -metilestireno

Q cm <sup>3</sup> /s	r x 10 <sup>4</sup> mol g/(g catalizador)(s)	
	$d_p = 0.054$ cm	$d_p = 0.162$ cm
2.5		0.65
3.0	1.49	
50	1.56	0.72
80	1.66	0.80
100	1.70	0.82
11.5	.....	0.85
12.5	1.80	
15.0	1.90	0.95
250	1.94	1.02
300		1.01

solverse en términos de  $C_b$  para sustituir su valor en la primera igualdad y obtener la velocidad en términos de la concentración global del líquido. Haciendo esto y omitiendo el subíndice  $H_2$  se obtiene

$$r = \frac{C_b}{1/k_1\eta + 1/k_m a_m}$$

o bien

$$\frac{C_b}{r} = \frac{1}{k_1\eta} + \frac{1}{k_m a_m} \quad (\text{B})$$

Existen datos experimentales para  $r$  en función de  $Q$ . Puesto que  $k_1\eta$  no es una función del flujo del líquido y  $k_m a_m$ , sí lo es, puede usarse la Ec. (B) para separar  $r$  y evaluar  $k_1\eta$  y  $k_m a_m$ . Entonces, los valores de  $k_1\eta$  para los dos tamaños de partículas permiten determinar  $k$  y  $\eta$  por separado, mediante las Ecs. (11-63) y (11-64).

Otro posible procedimiento es el uso de la correlación de la Ec. (10-10) con la Ec. (10-9) para evaluar  $k_m a_m$ . Entonces,  $k_1\eta$  se obtendría de la Ec. (B). Quizá es más preciso usar los datos experimentales para el efecto de  $Q$ , en lugar de usar la correlación, y así procederemos en este caso.

La combinación de las Ecs. (10-9) y (10-10) para eliminar  $j_D$  indica que  $k_m a_m$  es proporcional a  $(d_p G/\mu)^b$ , o  $Q^b$ , con un valor constante de  $d_p$ . Entonces, la Ec. (B) se transforma en

$$\frac{C_b}{r} = \frac{1}{k_1\eta} + A \frac{1}{Q^b} \quad (\text{C})$$

donde  $A$  es una constante para los datos a diferentes niveles de  $Q$  y el mismo tamaño de partículas catalíticas. La Ec. (C) muestra que una gráfica de los valores

conocidos de  $C_s/r$  en función de  $Q^{-b}$  debe producir una línea recta con una intercepción en  $Q^{-b} = 0$ , equivalente a  $1/k_1\eta$ . La potencia  $b$  está dada como igual a 0.407 en la correlación de la Ec. (10-10). Sin embargo, podemos establecer el valor de  $b$  por prueba y error, determinando qué valor conduce a la mejor línea recta. Esta  $b$  supuestamente toma en cuenta las características de este lecho específico (uniformidad de empaque, etc.) que no participan en la Ec. (10-10).

La Fig. 11-9 muestra que, con  $b = 0.3$ , los datos establecen líneas rectas razonablemente buenas.<sup>64</sup> Las intercepciones son:

$$(k_1 \eta_1)^{-1} = 0.77 \text{ para } (d_p)_1 = 0.054 \text{ cm} \quad (D)$$

$$(k_1 \eta_2)^{-1} = 1.32 \text{ para } (d_p)_2 = 0.162 \text{ cm} \quad (E)$$

Puesto que  $k_1$  es igual para ambos tamaños de partículas, la relación de intercepciones nos da

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{(k_1 \eta_2)^{-1}}{(k_1 \eta_1)^{-1}} = \frac{1.32}{0.77} = 1.71$$

Esta ecuación es análoga a la Ec. (11-63). La Ec. (11-64) nos proporciona la segunda relación entre  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $(\phi_1)_1$  y  $(\phi_1)_2$ :

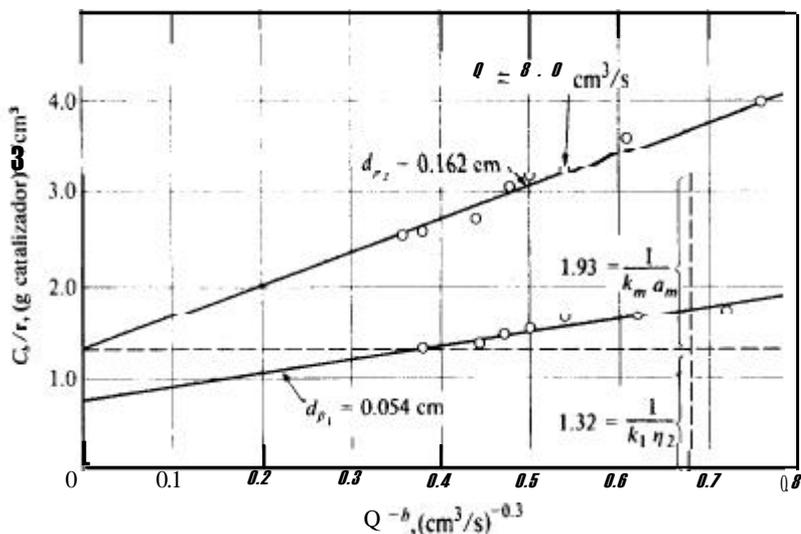


Fig. 11-9 Efecto de la transferencia externa de masa sobre la velocidad total para la hidrogenación de  $\alpha$ -metilestireno.

<sup>64</sup> Existe un intervalo de valores de  $l$  (de 0.25 a 0.45) que producen buenas líneas rectas, para todas las cuales se obtienen casi las mismas intercepciones. Puesto que se cuenta con suficientes puntos de datos, una forma lógica para establecer  $k_1\eta$  sería aproximación lineal de la media de los cuadrados.

$$\frac{(\Phi_s)_1}{(\Phi_s)_2} = \frac{(d_p)_2}{(d_p)_1} = \frac{0.054}{0.162} = 0.333$$

Las otras dos relaciones (una para cada **tamaño** de partículas) provienen de la **Ec. (1 1-52)**, o bien por medio de la curva para partículas esféricas de la Fig. 11-8. Resolviendo por prueba y error,

$$\begin{aligned} \eta_1 &= 0.88 & (\Phi_s)_1 &= 0.58 \\ \eta_2 &= 0.51 & (\Phi_s)_2 &= 1.63 \end{aligned}$$

Entonces, en base a la **Ec. (C)**,

$$\frac{1}{k_1(0.88)} = 0.77$$

Y

$$k_1 = 1.5 \text{ cm}^3/(\text{g})(\text{s})$$

Ahora, la difusividad puede determinarse partiendo de la definición de  $\Phi_s$ . De esta forma, en base a la **Ec. (11-50)** para  $d_{p1}$ :

$$(\Phi_s)_1 = 0.58 = \frac{0.054/2}{3} \left[ \frac{1.5(1.51)}{D_e} \right]^{1/2}$$

$$D_e = 5.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Esta difusividad es relativamente alta para líquidos (véase la **Sec. 1 1-3**), pero es típica de los valores para hidrógeno disuelto. Nótese que, para las partículas mas grandes, el efecto del transporte, tanto externo como interno, resulta **im-**portante para esta reacción que es relativamente rápida. Por ejemplo, cuando  $Q = 8.0 \text{ cm}^3/\text{s}$ , la Fig. 11-9 indica que los valores de los términos de la **Ec. (B)** son, para  $(d_p)_2 = 0.162 \text{ cm}$ ,

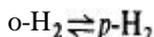
$$\begin{aligned} \frac{2.6 \times 10^{-6}}{0.80 \times 10^{-6}} &= 3.25 = \frac{1}{1.5(0.51)} + 1.93 \\ &= 1.32 + 1.93 \end{aligned}$$

En estas condiciones, la resistencia a la transferencia externa de masa (1.93) es mayor que la resistencia combinada (1.32) de la reacción y la difusión **intra-**granular. Además, el valor de  $\eta_2$  de 0.51 significa que el efecto de la difusión intragranular consiste en provocar una reducción de 50% en la velocidad intrínseca.

## 11-9 Factores de efectividad experimentales y calculados

Cuando se mide la velocidad para un gránulo catalítico y para partículas pequeñas, y también se mide o se predice la difusividad, es posible obtener para  $\eta$  tanto un valor calculado como el experimental. Por ejemplo, para una reacción de primer orden, la **Ec. (11-67)** nos da el valor de  $\eta_{\text{exp}}$  directamente. Además, la velocidad medida para las partículas pequeñas puede usarse en la **Ec. (11-66)** para obtener  $k_1$ . Cuando se **conoce**  $D$ ,  $\Phi$  puede evaluarse a partir de la **Ec. (11-50)** para un gránulo esférico, o de la (11-56) para una tableta plana. Con esto es posible obtener  $\eta_{\text{calc}}$  usando la curva apropiada de la Fig. 11-7. La comparación de los valores experimental y calculado constituye una medida general de la precisión de los datos de velocidad y de **difusividad efectiva**, así como de la suposición de que la velocidad intrínseca de reacción (o actividad del catalizador) es igual para el **gránulo** y para las partículas pequeñas. El Ej. 11-9 ilustra los cálculos y los resultados para una tableta plana de catalizador de NiO sobre alúmina, que se usa en la conversión de ortohidrógeno o parahidrógeno.

**Ejemplo 11-9.**<sup>65</sup> En la Fig. 11-10 se muestra un reactor de catalizador de tableta. Los gases reaccionantes se exponen a una de las caras del disco cilíndrico (de 1 plg de **diámetro** y  $\frac{1}{4}$  plg de espesor); mientras que la otra cara de la tableta permanece sellada. Una vigorosa turbulencia cerca de la cara expuesta asegura una composición uniforme en la región del gas y elimina la resistencia a la difusión externa. La reacción



tiene un calor de reacción muy bajo, y la totalidad del reactor se encierra en un **baño** de nitrógeno líquido. Por tanto, se trabaja en condiciones isotérmicas a 196 °C.

Se miden velocidades a -196 °C y 1 atm de presión para tres diferentes densidades de catalizador. También **se mide** la velocidad de reacción para el catalizador en forma de partículas de **60 $\mu$**  (**tamaño** promedio). Con este **tamaño pequeño**,  $\Phi \ll 1$ , por lo que  $\eta = 1.0$ . En la Tabla 11-6 se muestran los datos de velocidad y las propiedades de las partículas catalíticas.

**SOLUCIÓN:** La **Ec. (11-67)** es para una reacción irreversible, por lo que no puede usarse para calcular  $\eta_{\text{exp}}$  para la reacción del **ortohidrógeno**. La ecuación apropiada se obtiene aplicando la **Ec. (11-60)** para el catalizador compactado. Resolviendo para  $\eta$  se obtiene

$$\eta_{\text{exp}} = \frac{(r_p)_2}{k_R(C_s - C_{\text{eq}})_2}$$

<sup>65</sup> Este ejemplo se ha tomado de datos de M. R. 127 (1964).

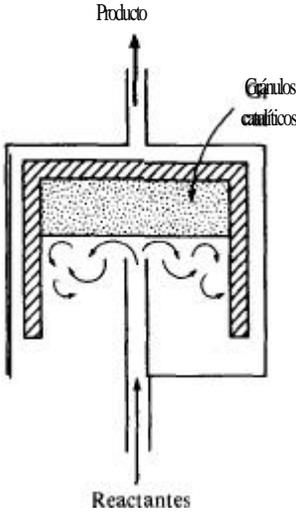


Fig. II-10 Reactor para un solo gránulo catalítico plano.

Tabla II-6 Datos de catalizador y velocidad para la conversión de hidrógeno en  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  or-

Partículas catalíticas			
$d_p = 60\mu$			
$S_g = 218 \text{ m}^2/\text{g}$			
$V_g = 0.44 \text{ cm}^3/\text{g}$			
$\rho_g = 2.63 \text{ g/cm}^3$			
$\rho_p = 2.24 \text{ g/cm}^3$			
$\alpha_p = 29 \text{ \AA}$ (a partir de la integración de la distribución del volumen de poros)			
$k_p = 0.688 \text{ cm}^3/(\text{s})(\text{g})$ , calculado e-n base a la velocidad medida $(r_p)_1$ para las partículas pequeñas ( $\eta = 1.0$ ). usando la Ec. (A) del Ej. 11-6.			
Gránulos catalíticos			
$\rho_p, \text{g/cm}^3$	$\epsilon_M$	Ratio de macroporos $\bar{\alpha}_M, \text{ \AA}$	$(r_p)_2 / (C_p - C_{eq}) \text{ cm}^3/(\text{s})(\text{g})$
1.09	0.48	2,100	0.186
1.33	0.37	<b>1,690</b>	0.129
1.58	0.33	<b>1,270</b>	0.109

NOTA: Los datos de propiedades físicas se obtuvieron a partir de mediciones de distribución de tamaños de poros y área superficial, tal como se describe en el Cap. 8.

Esta ecuación y los datos de la Tabla 11-6 permiten evaluar  $\eta_{exp}$ . Los resultados son

$\rho_P$	$\eta_{exp}$
1.09	$\frac{0.186}{0.688} = 0.27$
1.33	$\frac{0.129}{0.688} = 0.19$
1.58	$\frac{0.109}{0.688} = 0.16$

Para obtener  $\eta_{calc}$  debemos estimar la difusividad efectiva, Puesto que los macroporos son mucho mayores que los microporos (véanse los valores de  $\bar{a}_m$  y  $\bar{a}_p$  en la Tabla 11-6), puede suponerse que la difusión se verifica predominantemente a través de los macroporos. Entonces, de acuerdo con el modelo de poros en desorden [Ecs. (11-271 y (11-28))],

$$D_e = v_M^2 \frac{1}{1/\mathcal{D}_{H_2} + 1/(\mathcal{D}_K)_{H_2}} \tag{A}$$

Para el hidrógeno a -1% °C y 1 atm,  $\mathcal{D}_{H_2} = 0.14 \text{ cm}^2/\text{s}$ . Usando la Ec. (11-17) y los valores de  $\bar{a}_m$  de la Tabla 11-5 se obtiene,

$PP$	1.09	1.33	1.58
$(\mathcal{D}_K)_{H_2}, \text{ cm}^2/\text{s}$	1.28	1.03	0.11

De la Ec. (A), la difusividad efectiva para  $\rho_P = 1.09$  es

$$D_e = 0.48^2 \frac{1}{1/0.14 + 1/1.28} = 0.029 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Los resultados para las otras densidades del catalizador compactado se dan en la segunda columna de la Tabla 11-7. El módulo tipo Thiele se calcula en base a la Ec. (11-56), modificada para una reacción reversible, al sustituir  $k_R$  por  $k_1$ :

$$\Phi_L = L \sqrt{\frac{k_R \rho_P}{D_e}} = \frac{1}{4} (2.54) \sqrt{\frac{0.688(1.09)}{0.029}} = 3.2$$

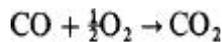
De la curva  $\Phi_L - \eta$  de primer orden en la Fig. 11-8, considerando una tableta plana, se obtiene que  $\eta_{calc} = 0.30$ . Los resultados para los tres catalizadores compactados se dan en las últimas columnas de la tabla.

Los factores de efectividad calculado y experimental del Ej. 11-9 concuerdan bastante bien. Nótese que el valor calculado de  $\eta$  requiere como único dato experi-

Tabla 11-7

$\rho_p$	$D_p, \text{cm}^2/\text{s}$	$\Phi_L$	$\eta_{\text{calc}}$	$\eta_{\text{exp}}$
1.09	0.029	32	0.30	0.21
1.33	0.017	46	0.21	0.19
1.58	0.013	57	0.17	0.16

mental la velocidad para las partículas pequeñas. Por tanto, el método ofrece un procedimiento atractivo y así predecir la velocidad para cualquier tamaño de gránulo. Sin embargo, existen datos para otros catalizadores y otras reacciones, que no concuerden tan convenientemente. Los resultados para la misma reacción con un catalizador de NiO sobre gel de sílice mostraron una buena concordancia entre  $\eta_{\text{exp}}$  y  $\eta_{\text{calc}}$ .<sup>66</sup> Usando Vycor como soporte, la concordancia entre los factores de efectividad es razonablemente buena, aunque el valor de  $D_p$  calculado (por medio del modelo de poros en desorden) y el medido experimentalmente resultaban poco concordantes.<sup>67</sup> Las diferencias relativamente grandes en los valores de  $D_p$  causan pequeñas diferencias para  $\eta$ . Otani y Smith<sup>68</sup> aplicaron el método a la reacción



usando gránulos catalíticos esféricos de  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los valores de  $\eta$  calculados resultaron 50-100% mayores, dependiendo de la temperatura, que los experimentales. Se desconocen las razones de estas grandes desviaciones, pero es posible que se haya presentado una disminución de actividad catalítica al obstruirse algunos de los poros de las partículas al formar los gránulos. Estos resultados hacen notar que el método para predecir  $\eta$  depende de la suposición de que la velocidad intrínseca de la reacción es la misma en la superficie de las partículas pequeñas y en la superficie de los gránulos. Otro de los posibles errores del método es la variación de la difusividad efectiva dentro de un gránulo. Se ha determinado<sup>69</sup> que  $D_p$  puede variar con respecto a la posición en las cercanías de la superficie de un gránulo, posiblemente debido al efecto de la capa externa producida por presiones no uniformes en el proceso de compactación.

## II-10 Efecto de la transferencia intragranular de masa sobre la cinética observada

En la Sec. 10-1 vimos que al despreciar las resistencias externas se pueden obtener conclusiones erróneas con respecto al orden de la reacción y la energía de activación. También pueden presentarse errores similares al no tomar en cuenta la transferencia

<sup>66</sup> M. R. Rao y J. M. Smith, *AIChEJ.*, 9, 445 (1963).

<sup>67</sup> M. R. Rao y J. M. Smith, *AIChEJ.*, 10, 293 (1964).

<sup>68</sup> Seiya Otani y J. M. Smith, *J. Catalysis*, 5, 332 (1966).

<sup>69</sup> C. N. Satterfield y S. K. Saraf, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quari.*, 4, 451 (1965).

intragranular de masa. Considérese una situación para la que  $\Phi_1 > 5$ . En esta región, el transporte intragranular tiene un efecto considerable sobre la velocidad; la Fig. 11-8 muestra que  $\eta$  es aproximadamente inferior a 0.2. Para una reacción de primer orden, las Ecs. (11-54) y (11-50) indican que

$$\eta = \frac{3}{r_s} \sqrt{\frac{D_e}{k_1 \rho_p}}$$

y para una cinética de segundo orden

$$\eta = \frac{3}{r_s} \sqrt{\frac{D_e}{k_2 \rho_p C_s}}$$

Usando estas expresiones de  $\eta$  en las ecuaciones para las velocidades de la totalidad del gránulo, por ejemplo, la Ec. (11-44), se obtiene que

$$r_p = \frac{3C_s}{r_s} \sqrt{\frac{D_e k_1}{\rho_p}} \quad \text{primer orden}$$

$$r_p = \frac{3C_s^{3/2}}{r_s} \sqrt{\frac{D_e k_2}{\rho_p}} \quad \text{segundo orden}$$

Si las constantes de velocidad se expresan como funciones de Arrhenius con respecto a la temperatura,  $k = A e^{-E/R_g T}$ , entonces,

$$r_p = \frac{3A_1^{1/2} C_s}{r_s} \left(\frac{D_e}{\rho_p}\right)^{1/2} e^{-E/2R_g T} \quad \text{primer orden} \quad (11-68)$$

$$r_p = \frac{3A_2^{1/2} C_s^{3/2}}{r_s} \left(\frac{D_e}{\rho_p}\right)^{1/2} e^{-E/2R_g T} \quad \text{segundo orden} \quad (11-69)$$

Estas ecuaciones nos indican la influencia de la concentración y la temperatura cuando la difusión intragranular tiene importancia.

Supóngase ahora que se desprecia la resistencia intragranular. La velocidad de una reacción de primer orden estaría relacionada con la energía de activación aparente  $E_a$  por medio de la expresión

$$r_p = A_1 e^{-E_a/R_g T} C_s \quad (11-70)$$

La comparación de las Ecs. (11-70) y (11-68) indica que la energía de activación aparente, determinada en base a la Ec. (11-70), sería la mitad del valor verdadero,  $E$ . La velocidad media, al ser graficada en coordenadas de Arrhenius, aparecería como en la Fig. 11-1. A temperaturas suficientemente bajas, los datos determinarían una línea con una pendiente igual a  $-E/R_g$ , pues  $\eta$  se aproximaría a un valor unitario.

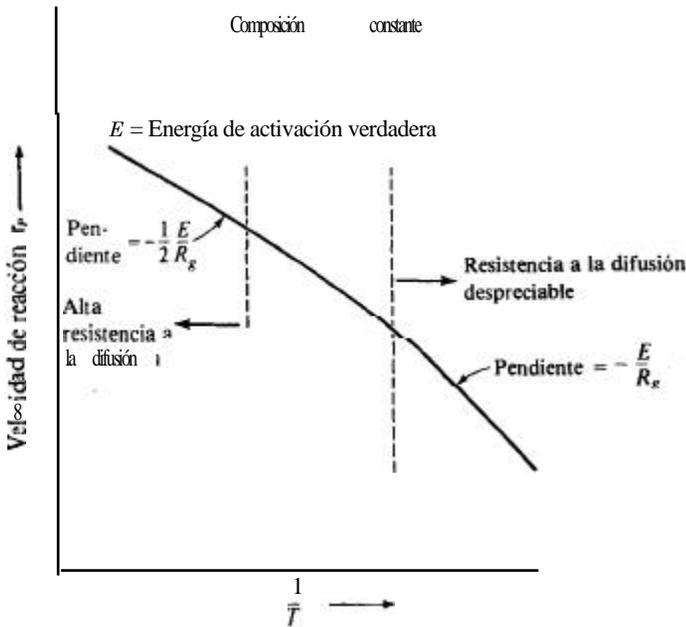


Fig. 11-11 Efecto de la difusión intragranular sobre la energía de activación aparente.

Sin embargo, a temperaturas altas, la difusión intragranular sí reviste importancia; la **Ec.** (11-68) sería aplicable y resultaría una línea con una pendiente de  $-\frac{1}{2}E/R_g$ . Estas conclusiones son iguales para cualquier orden de reacción.

Las Ecs. (11-68) y (11-69) muestran que la velocidad  $r_p$  (recuérdese que aunque sea para la totalidad del **gránulo**, se expresa por unidad de masa de catalizador) es inversamente proporcional al tamaño del **gránulo**,  $r_s$ . Si se desprecia la **difusión** intragranular, la velocidad es independiente del **tamaño del gránulo**, tal como lo ilustra la **Ec.** (11-70).

Si la difusión en los poros es de tipo Knudsen,  $D_s$  es independiente de la presión y, por tanto, de la concentración. Entonces, la **Ec.** (11-68) indica que la cinética será de **primer** orden, aun cuando la difusión intragranular sea importante. Sin embargo, una reacción de segundo orden se manifestaría como de orden  $\frac{3}{2}$ . Si interviniera una difusión global,  $D_s \approx 1/p$ . Por tanto, cuando se varía la concentración cambiando la presión, una reacción de primer orden se manifiesta como de orden  $\frac{1}{2}$ . Similarmente, la **Ec.** (11-69) muestra que una reacción de segundo orden se manifiesta como de primer orden.

Estos efectos se observan en muchos casos. Es frecuente que la línea de la gráfica de Arrhenius se aplane (tal como en la Fig. 11-11) cuando se estudian reacciones heterogéneas en intervalos de temperatura amplios (véase el Ej. 11-10).

**Ejemplo 11-10.** En el Ej. 11-8, la reacción era de primer orden. Estudiaremos ahora el mismo tipo de problema para cinéticas no lineales, usando datos experimentales de velocidades totales para la oxidación catalítica de soluciones **di-**

fluidas de ácido acético con oxígeno disuelto. Los datos se proporcionaron en el Ej. 9-3 en donde también se analizaron los resultados para los tamaños de partículas pequeñas y así-determinar una ecuación para la velocidad intrínseca. El resultado fue la Ec. (B) del Ej. 9-3. Nuestro objetivo en este caso consiste en usar 10s datos para las partículas más grandes y establecer la importancia de la difusión intragranular en los poros llenos de líquido.

- (a) Usando los datos del Ej. 9-3, calcule los factores de efectividad a cada temperatura para las partículas de 0.18 cm (de diámetro).
- (b) Estime la difusividad intragranular y el factor de tortuosidad a 280 °C. Las difusividades moleculares del oxígeno y el ácido acético en agua a 68 atm y 280 °C son del orden de  $2.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  y  $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ , respectivamente.
- (c) Calcule una energía de activación para la reacción y también un valor aparente,  $E_a$  a partir de los datos de velocidad total que se dan para las partículas de 0.18 cm.

**SOLUCIÓN:**

(a) Los datos de velocidad para diferentes temperaturas (que se muestran en la tercera tabla del enunciado del Ej. 9-3) corresponden a concentraciones constantes tanto de oxígeno como de ácido acético. Además, tal como se explica en el Ej. 9-3, el factor de efectividad para partículas de 0.054 cm es 1.0. Por tanto, se puede aplicar la Ec. (11-65) para evaluar factores de efectividad. A 260 °C ( $10^3/T = 1.876$ ),

$$(\eta)_{d_p=0.18} = \frac{(r_p)_{d_p=0.18}}{(r_p)_{d_p=0.054}} = \frac{1.40}{2.00} = 0.70$$

Los resultados para todas las temperaturas (usando los valores de velocidad de la tabla) son:

$t, \text{ }^\circ\text{C}$	280	270	260	250
$(\eta)_{d_p=0.18}$	0.59	0.64	0.70	0.79

(b) Puesto que se dispone de la ecuación de velocidad intrínseca y conocemos  $\eta$ , es posible calcular la difusividad efectiva. Si la cinética fuera de primer orden, esto sería simple. A partir de  $\eta$  a cualquier temperatura, podemos evaluar  $\Phi$ , con la Fig. 11-8. Entonces, en base a la Ec. (11-50) y usando los valores conocidos de  $k$  y del tamaño de partícula ( $r$ ), podemos calcular  $D_e$ . Para la cinética lineal de la Ec. (B) en el Ej. 9-3 se hace necesario aplicar otro método. Un procedimiento exacto consistiría en escribir un balance diferencial de masa como el de la Ec. (11-46), pero usando la Ec. (B) para la velocidad intrínseca. Este balance puede integrarse numéricamente para determinar  $C$

=  $f(r)$ , y con ello evaluar un factor de efectividad, tal como se hizo en la **Sec.** 11-7. Por otra parte, podríamos estudiar la **bibliografía**<sup>70</sup> y poder ver si ya existe este tipo de solución para la cinética de la **Ec.** (B). Usaremos un tercer procedimiento (ya mencionado) que consiste en definir un módulo de Thiele generalizado adecuado para cualquier tipo de **cinética**.<sup>71</sup> De acuerdo con este método, el valor  $\eta$  está dado por la **Ec.** (1 1-52), pero, en el caso de partículas esféricas para oxígeno, el módulo generalizado de Thiele es,

$$\Phi_s = \frac{r_s}{3} (r_{O_2})_s \left[ 2 \int_0^{(C_{O_2})_s} r_{O_2} D_e dC_{O_2} \right]^{-1/2} \quad (A)$$

donde  $(r_{O_2})_s$  es la velocidad de desaparición de oxígeno **evaluada** a la concentración superficial (que es igual al valor global en este caso).

La cantidad  $r_{O_2}$  es igual a  $r_{CO_2}$ , por lo que la **Ec.** (B) del Ej. 9-3 nos da  $r_{O_2}$ . Para llevar a cabo la integración indicada por la **Ec.** (A), el valor de  $C_{HA}$  en la **Ec.** (B) debe expresarse en términos de  $C_{O_2}$ . Esto se hace observando que la estequiometría requiere que la velocidad de transferencia de masa de oxígeno sea el doble de la del ácido acético. Por tanto,

$$(D_e)_{O_2} \frac{dC_{O_2}}{dr} = 2(D_e)_{HA} \frac{dC_{HA}}{dr} \quad (B)$$

Integrando desde la superficie exterior hasta cualquier radio  $r$  intragranular se obtiene

$$(D_e)_{O_2} [(C_{O_2})_s - C_{O_2}] = 2(D_e)_{HA} [(C_{HA})_s - C_{HA}]$$

o

$$C_{HA} = (C_{HA})_s + \frac{1}{2} \left( \frac{D_{O_2}}{D_{HA}} \right) [C_{O_2} - (C_{O_2})_s] \quad (C)$$

La **Ec.** (C) nos da  $C_{HA}$  en términos de  $C_{O_2}$  y de la concentración superficial conocida. La relación de difusividades efectivas  $(D_e)_{O_2}/(D_e)_{HA}$ , es igual a la relación de difusividades moleculares de la **Ec.** (1 1-26), pues la porosidad  $\epsilon_p$  y el factor de tortuosidad  $\delta$  son propiedades de la geometría de la partícula catalítica y deben ser iguales para el oxígeno y el ácido acético.

El valor de  $C_{HA}$  de la **Ec.** (B) del Ej. 9-3 puede substituirse por la expresión de la **Ec.** (C), para obtener una expresión  $de|r_{O_2}$  con  $C_{O_2}$  como única variable. Con esta expresión, el término entre paréntesis rectangulares de la **Ec.** (A) puede integrarse directamente para obtener

$$\left[ 2(D_e)_{O_2} \int_0^{(C_{O_2})_s} r_{O_2} dC_{O_2} \right] = 2(D_e)_{O_2} k_A B \int_0^{(C_{O_2})_s} \frac{C_{O_2}^{3/2} dC_{O_2}}{1 + k_B(A + BC_{O_2})} + 2(D_e)_{O_2} k_A A \int_0^{(C_{O_2})_s} \frac{C_{O_2}^{1/2} dC_{O_2}}{1 + k_B(A + BC_{O_2})} \quad (D)$$

<sup>71</sup> K. B. Bischoff, *AIChE J.*, **11**, 351 (1965).

donde

$$A = (C_{HA})_s - \frac{1}{2} \left( \frac{D_{O_2}}{D_{HA}} \right) j (C_{O_2})_s \quad (E)$$

$$B = \frac{1}{2} \frac{D_{O_2}}{D_{HA}} \quad (F)$$

Ahora se conocen ya todas las cantidades del lado derecho de la **Ec. (A)** excepto  $D_s$ . Las concentraciones superficiales para el oxígeno y el ácido acético son iguales a sus valores globales. Se conocen las difusividades moleculares a 280 °C, así como  $k_A$  y  $k_B$  en la ecuación de la velocidad intrínseca. En base a la **Ec. (B)** del Ej. 9-3, la velocidad en la *superficie es*

$$(r_{O_2})_s = (r_{CO_2})_s = \frac{k_A (C_{O_2})_s^{1/2} (C_{HA})_s}{1 + k_B (C_{HA})_s} \quad (G)$$

El procedimiento de resolución es: primero se evalúa  $\Phi_s$  con la **Ec. (11-52)** a 280 °C usando los valores de  $\eta$  determinados anteriormente en la parte (6). Después, usando  $r_s = d_p/2 = 0.18$  cm, se calcula el valor de  $(D_s)_{O_2}$  del lado derecho de la **Ec. (A)** que concuerde con este valor de  $\Phi_s$ . Con  $\eta = 0.59$ ,  $\Phi_s = 1.25$  y, por tanteo,  $(D_s)_{O_2} = 2 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s.

Finalmente, se obtiene el factor de tortuosidad a partir de  $(D_s)_{O_2}$  usando la **Ec. (11-26)**.

$$\delta = \frac{\epsilon_p D_{O_2}}{(D_s)_{O_2}} = \frac{0.55(2 \times 10^{-4})}{2 \times 10^{-5}} = 5.5$$

En contraste con la curva de primer orden de la Fig. 11-8, el factor de efectividad para las cinéticas no lineales depende de las concentraciones superficiales. Por ejemplo, el objetivo en el **diseño** de reactores consiste en determinar  $\eta$  y una velocidad total para una cinética intrínseca conocida. En este caso, usaríamos la **Ec. (A)** para calcular  $\Phi_s$  y después evaluar  $\eta$  con la **Ec. (11-52)**. El resultado dependerá de las concentraciones superficiales por medio de la **Ec. (D)** y  $(r_{O_2})_s$ . Esto significa que el factor de efectividad variará con la localización en un reactor integral.

- (c) Supóngase que el efecto de la temperatura sobre la velocidad intrínseca, que está dado por la **Ec. (B)**, y los valores de  $k_A$  y  $k_B$  del Ej. 9-3 pueden representarse por medio de la ecuación de Arrhenius

$$r_{CO_2} = A e^{-E/R_s T} f(C_{O_2}, C_{HA}) \quad (H)$$

Entonces, la pendiente de una gráfica de  $r_{CO_2}$  en función de  $1/T$  a composición constante es igual a  $-E/R_s$ . Si se quiere obtener una energía de **activa-**

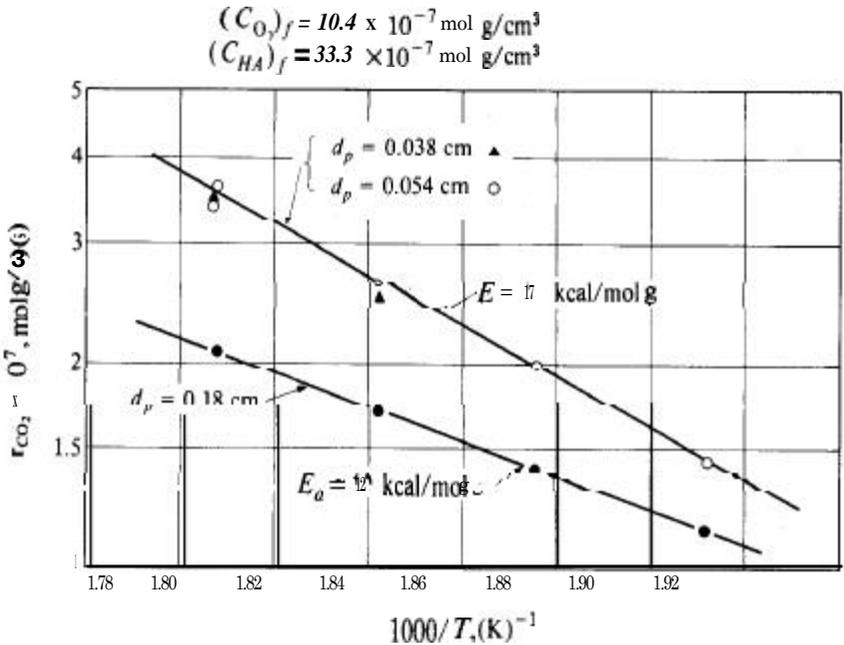


Fig. 11-12 Efectos de la temperatura y del tamaño de las partículas sobre la velocidad de oxidación del ácido acético.

ción para la reacción química, los valores de velocidades no deben incluir los efectos del transporte de masa. Esto se demostró ya en el Ej. 9-3 para las partículas de 0.038 y 0.054 cm. En la Fig. 11-12 se muestra este tipo de gráfica para los datos de la tercera tabla del Ej. 9-3, que corresponden a una composición constante. La pendiente de esta línea es  $E = 17\,000 \text{ cal/mol g}$ .

También se muestra en la Fig. 11-12 la gráfica de Arrhenius para los datos de  $d_p = 0.18 \text{ cm}$ . La pendiente de esta línea proporciona una energía de activación aparente,  $E_a = 12\,000 \text{ cal/mol g}$ . Este valor, bajo con respecto al de  $E$ , era de esperarse, pues la difusión intragranular está afectando a la velocidad en el caso de las partículas de 0.18 cm. El estudio de la Fig. 11-1 sugiere que existe un grado intermedio de resistencia a la difusión intragranular, pues  $E_a$  está situada entre la energía de activación real y  $1/2E$ , que corresponde a una alta resistencia a la difusión intragranular.

### TRANSFERENCIA DE MASA Y DE CALOR DURANTE LA REACCION

Cuando el calor de reacción es considerable, los gradientes de temperatura intragranulares pueden tener un mayor efecto sobre la velocidad por gránulo que los gradientes de concentración. Aun cuando  $\Delta H$  sea baja, las temperaturas del centro y de

la superficie pueden diferir apreciablemente, debido a que los gránulos de catalizador tienen conductividades térmicas bajas (Sec. 11-6). No obstante, el efecto combinado de las transferencias de masa y de energía sobre  $r_p$  puede seguirse representando mediante la definición general del factor de efectividad, es decir, con la Ec. (11-41). Por tanto, puede usarse la Ec. (11-42) para encontrar  $r_p$ , siempre y cuando  $\eta$  sea el factor de efectividad no isotérmico. El valor no isotérmico de  $\eta$  puede evaluarse en la misma forma que el isotérmico, con la diferencia de que debe combinarse un balance de energía con el balance de masa.

## 11-II Factores de efectividad no isotérmicos

Considérese la misma reacción irreversible de primer orden  $A \rightarrow B$  que se usó en la Sec. 11-7 para obtener el valor isotérmico de  $\eta$ . Si se desprecia el efecto de la temperatura sobre  $D_e$ , pueden seguirse aplicando el balance diferencial de masa y las condiciones límites, Ecs. (11-46) a (11-48). El balance de energía para la capa esférica de espesor  $r$  (véase la Fig. 11-7) es

$$\left( -4\pi r^2 k_e \frac{dT}{dr} \right)_r - \left( -4\pi r^2 k_e \frac{dT}{dr} \right)_{r+\Delta r} = (4\pi r^2 \Delta r) \rho_p k_1 C_A H \quad (11-71)$$

Tomando el límite como  $\Delta r \rightarrow 0$  y suponiendo que  $k_e$  es independiente de la temperatura,

$$\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} - \frac{k_1 \rho_p C_A}{k_e} \Delta H = 0 \quad (11-72)$$

con las condiciones límite,

$$\frac{dT}{dr} = 0 \quad \text{a } r=0 \quad (11-73)$$

$$T = T_s \quad \text{a } r=r, \quad (11-74)$$

Las soluciones de las Ecs. (11-46) a (11-48) y (11-72) a (11-74) proporcionan los perfiles de concentración y temperatura en el interior del gránulo. Se requiere una solución numérica, debido a que las Ecs. (11-46) y (11-72) están acopladas por medio de la dependencia no lineal de  $k_1$  con respecto a la temperatura;  $k_1 = A e^{-E/RT}$ . No obstante, la similitud de los términos que no dependen de la reacción en las dos ecuaciones diferenciales, permite una relación analítica entre la concentración del reactante y la temperatura en cualquier punto del gránulo. De esta forma, al eliminar  $k_1 \rho_p C_A$  de las dos ecuaciones, se obtiene

$$D_e \left( \frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} \right) = \frac{k_e}{\Delta H} \left( \frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} \right)$$

o

$$D_e \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dC}{dr} \right) = \frac{k_e}{\Delta H} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dT}{dr} \right) \quad (11-75)$$

Si integramos esta ecuación, usando primero las Ecs. (11-47) y (11-73) para las condiciones límite, y volviendo a integrar con las Ecs. (11-48) y (11-74) obtenemos

$$T - T_s = \frac{(\Delta H)D_e}{k_e} (C - C_s) \quad (11-76)$$

Este resultado, originalmente obtenido por **Damkoehler**,<sup>72</sup> no está restringido a cinéticas de primer orden, sino que es válido para cualquier forma de la expresión de velocidad, puesto que al formar la **Ec.** (11-75) se eliminó el término de velocidad. La máxima elevación de temperatura en un granulo se presentaría cuando el reactante hubiera sido consumido en el momento de difundirse hacia el centro. Aplicando la **Ec.** (11-76) para  $C = 0$  se obtiene

$$(T_c - T_s)_{\max} = - \frac{(\Delta H)D_e}{k_e} C_s \quad (11-77)$$

La **Ec.** (11-77) muestra que la máxima elevación de temperatura depende del calor de reacción, de las propiedades de transporte del granulo y de la concentración superficial del reactante. Constituye un método simple para estimar si las diferencias de temperatura intragranulares son significativas (véase el Ej. 1 1-1).

Regresemos ahora al factor de efectividad no isotérmico. **Weisz** y **Hicks**<sup>73</sup> resolvieron numéricamente las Ecs. (11-46) y (11-72) para obtener el perfil de concentración dentro del granulo. Después de esto obtuvieron  $\eta$  a partir de la **Ec.** (11-5 1), que no está limitada a condiciones isotérmicas, siempre y cuando  $k_1$  se evalúe a la temperatura de la superficie. Los resultados expresaban  $\eta$  en función de tres parámetros adimensionales:

1. El módulo tipo Thiele,

$$3(\Phi_s)_s = r_s \sqrt{\frac{(k_1)_s \rho_P}{D_e}} \quad (11-78)$$

Nótese que  $\Phi_s$  se evalúa a la temperatura de la superficie; esto es,  $(k_1)_s$  de la **Ec.** (11-78) es la constante de velocidad a  $T_s$ .

2. El número de Arrhenius.

$$\gamma = \frac{E}{R_g T_s} \quad (11-79)$$

<sup>72</sup> G. Damkoehler, Z. *Phys. Chem.*, A193, 16 (1943).

<sup>73</sup> P. B. Weisz y J. S. Hicks, *Chem. Eng. Sci.*, 17, 265 (1962). En realidad, la **Ec.** (11-76) permitió expresar  $k_1$  en función de la concentración en lugar de la temperatura ( $k_1 = A e^{-E/RT}$ ). Esto desacopló las Ecs. (11-46) y (11-72), por lo que sólo era necesario resolver la **Ec.** (11-46).

$$(k_1 = A e^{-E/R_g T}).$$

3. Un parámetro del calor de reacción,

$$\beta = \frac{(-\Delta H)D_i C_s}{k_e T_s} \tag{11-80}$$

La Fig. 11-13 da  $\eta$  en forma de una función de  $(\Phi_s)$ , y  $\beta$  para  $\gamma = 20$ , que está en la parte media del intervalo práctico de  $\gamma$ . Weisz y Hicks obtuvieron valores similares para  $\gamma = 10, 30$  y 40. La curva para  $\beta = 0$  corresponde a una operación isotérmica ( $\Delta H = 0$ ) y es idéntica a la curva para un gránulo esférico de la Fig. 11-8.

Para una reacción exotérmica ( $\beta$  positiva) la temperatura se eleva hacia el interior del gránulo. El aumento de velocidad de reacción que acompaña a la elevación de temperatura, contrarresta sobradamente la reducción de velocidad provocada por la disminución de la concentración de reactante. Entonces, los valores de  $\eta$  son superiores a la unidad. Aun cuando  $\eta > 1$  aumenta la velocidad por gránulo y, por consiguiente, la producción por unidad de masa de catalizador, pueden presentarse también algunas desventajas. Con valores de  $\eta$  altos, habrá un gran aumento de temperatura hacia el centro del granulo, lo que provoca sinterización y desactivación del catalizador. El producto deseado puede quedar sujeto a una reacción adicional con formación de un producto indeseable, o pueden presentarse reacciones secundarias. Si estas reacciones tienen energías de activación más altas que la de la reacción deseada, la elevación de la temperatura reducirá la selectividad.

En una reacción endotérmica se presenta una disminución de la temperatura y de la velocidad en el interior del gránulo. Por tanto,  $\eta$  es siempre inferior a la unidad. Puesto que la velocidad disminuye al descender la temperatura, el efecto de la resistencia a la transferencia de calor también disminuye. Por consiguiente, las curvas para diversos valores de  $\beta$  están más cercanas entre sí para las reacciones endo-

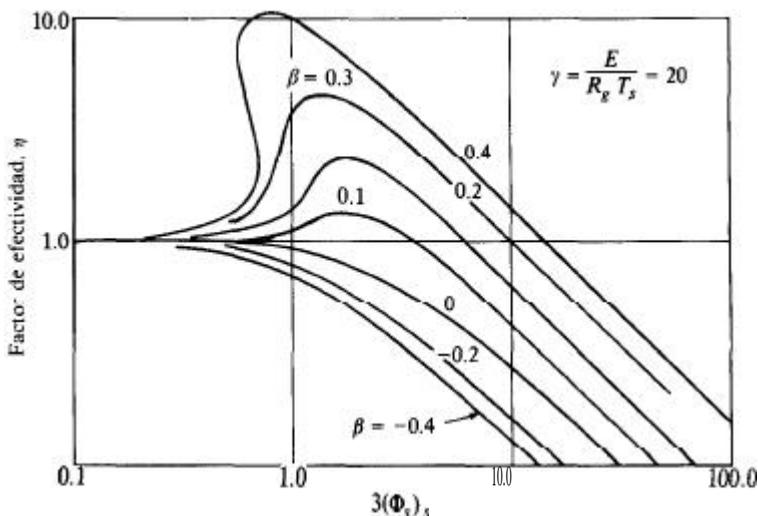


Fig. 11-13 Factores de efectividad no isotérmicos para reacciones de primer orden en gránulos catalíticos esféricos.

térmicas. De hecho, la disminución de velocidad de las reacciones endotérmicas al desplazarse hacia el interior del gránulo, significa que la transferencia de masa tiene poca importancia. Se ha demostrado<sup>74</sup> que en muchos casos endotérmicos es satisfactorio usar un factor de efectividad *térmico*. Este valor térmico de  $\eta$  toma en cuenta el transporte intragranular de masa; es decir,  $\eta$  se obtiene resolviendo la Ec. (11-72), tomando  $C = C_s$  (véase el Prob. 11-14).

La Fig. 11-13 indica que, para  $\beta > 0.3$  y  $3(\Phi_s)_s < 1.0$ , existen hasta tres valores de  $\eta$  para un solo sistema de  $\gamma$ ,  $3(\Phi_s)_s$  y  $\beta$ . Este comportamiento puede explicarse observando que la igualdad entre el calor desprendido debido a la reacción, y el calor transferido por conducción en el gránulo (en las operaciones con estado estable debe existir esta igualdad) puede presentarse con diferentes perfiles de temperaturas. Por tanto, la solución que dé el valor máximo de  $\eta$  para una determinada curva de  $\beta$  en la Fig. 11-13 correspondería a un perfil de temperaturas en el gránulo, bastante inclinado; los procesos físicos dominan la velocidad para la totalidad del gránulo. La solución para el valor mínimo de  $\eta$ , que es casi unitario, corresponde a gradientes de temperatura *pequeños* en el interior del gránulo; la velocidad está controlada por la etapa de la reacción química. El valor intermedio de  $\eta$  se identifica como un estado metaestable, similar a las condiciones metaestables descritas en la Sec. 10-4.

Carberry<sup>75</sup> mostró que, para  $(\Phi_s)_s > 2.5$ , la relación  $\eta - (\Phi_s)_s$  podría caracterizarse aproximadamente mediante el parámetro  $\beta\gamma$ , sin necesidad de recurrir a  $\gamma$  y  $\beta$  por separado. Por ejemplo, para una reacción irreversible de primer orden, encontró que

$$\eta = \frac{1}{(\Phi_s)_s} e^{\beta\gamma/5} \quad \text{for } (\Phi_s)_s > 2.5 \quad (11-81)$$

donde

$$\beta\gamma = \frac{(-\Delta H)D_e C_s}{k_e T_s} \frac{E}{R_g T_s} \quad (11-82)$$

Carberry también obtuvo resultados para una ecuación de velocidad de segundo orden.

En la Sec. 11-8 se desarrolló la Ec. (11-59) como un criterio para decidir si el transporte intragranular de masa tenía algún efecto significativo sobre la velocidad. Weisz y Hicks<sup>76</sup> han ampliado este análisis al problema del transporte combinado de masa y de energía. Para una reacción irreversible de primer orden, el criterio puede expresarse como

$$\Theta = r_s^2 \frac{r_p \rho_p}{C_s D_e} e^{\gamma\beta(1+\beta)} \leq 1 \quad (11-83)$$

donde  $\gamma$  y  $\beta$  se definen mediante las Ecs. (11-79) y (11-80). Cuando  $\beta \rightarrow 0$  (condiciones isotérmicas), este criterio se reduce a la Ec. (11-59). Al igual que en dicha

<sup>74</sup>J. A. Maymo, R. E. Cunningham y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, **5**, 280 (1966).

<sup>75</sup>J. J. Carbery, *AIChE J.*, **7**, 350 (1961).

<sup>76</sup>P. B. Weisz y J. S. Hicks, *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 265 (1962).

ecuación,  $r_p$  es la velocidad medida. Por tanto, la importancia de los gradientes intragranulares puede evaluarse por medio de propiedades conocidas o mensurables.

Si  $\Theta \leq 1$ , el factor de efectividad no isotérmico será casi igual a la unidad, por lo que pueden despreciarse los gradientes intragranulares.

### 11-12 Factores de efectividad no isotérmicos experimentales

Las magnitudes de los gradientes de temperatura intragranulares y de los valores no isotérmicos de  $\eta$  pueden ilustrarse mediante el siguiente ejemplo, basado en mediciones experimentales de sistemas específicos.

Ejemplo 11-11. Se han medido<sup>77</sup> los datos de velocidad para la reacción  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$  para un solo gránulo de catalizador (1.86 cm de diámetro) de platino sobre  $Al_2O_3$ . Se evaluaron también las propiedades del catalizador  $k_c$  y  $D_e$ , así como las temperaturas del centro y de la superficie. La velocidad se obtuvo en un reactor de tanque con agitación en el cual el gránulo estaba rodeado de una mezcla reaccionante de gases bien mezclados. Los datos de una corrida fueron como sigue:

Temperatura de gas	$t_g = 90 \text{ }^\circ\text{C}$
Temperatura promedio de la superficie	$t_s = 101 \text{ }^\circ\text{C}$
Temperatura del centro del gránulo	$t_c = 148 \text{ }^\circ\text{C}$
Densidad de las partículas de catalizador en el gránulo <sup>78</sup>	$= 0.0602 \text{ g de catalizador/cm}^3$
Fracción molal del oxígeno en la superficie del gránulo	$= 0.0527$
Difusividad efectiva del gránulo	$= 0.166 \text{ cm}^2/\text{s}$
Conductividad térmica efectiva	$= 6.2 \times 10^{-4} \text{ cal/(s)(cm)(}^\circ\text{C)}$
Velocidad de reacción	$r_p = 2.49 \times 10^{-5} \text{ mol g O}_2/(\text{g catalizador})(\text{s})$
Presión total	$p_t = 1 \text{ atm}$

También se obtuvieron datos de velocidad para las partículas pequeñas (80 a 250 mallas) con las cuales se prepararon los gránulos. Los resultados expresados en velocidad de consumo de oxígeno, moles  $g/(g \text{ catalizador})(s)$ , estaban correlacionados en la siguiente forma:

$$r_{part} = 0.327 p_{O_2}^{0.804} e^{-5.230/R_g T}$$

<sup>77</sup> J. A. Maymo y J. M. Smith, *AIChE J.*, 12, 845 (1966).

<sup>78</sup> El gránulo esférico se preparó compactando una mezcla de partículas inertes de  $Al_2O_3$  conteniendo 0.005% de platino en peso. La relación de partículas inertes a totales era de 0.1. La densidad del gránulo era 0.602  $g/cm^3$ , por lo que la densidad de las partículas de catalizador en el gránulo era 0.0602.

$Al_2O_3$  y partículas

donde  $p_{O_2}$  está en atmósferas. ¿Tienen los gradientes internos de concentración y temperatura algún efecto de consideración sobre la velocidad en el gránulo? Estime la máxima de temperatura,  $T_c - T_s$ .

SOLUCIÓN: La Ec. (11-38) es un criterio satisfactorio, pues las curvas  $\Phi_s - \eta$  para una reacción de primer orden son prácticamente iguales a las de orden 0.8:

$$(C_{O_2})_s = \frac{(p_{O_2})_s}{R_g T} = \frac{1(0.0527)}{82(101 + 273)} = 1.72 \times 10^{-6} \text{ moles/cm}^3$$

$$r_s^2 \frac{r_P \rho_P}{C_s D_c} = \left(\frac{1.86}{2}\right)^2 \frac{2.49 \times 10^{-5}(0.0602)}{1.72 \times 10^{-6}(0.166)} = 4.4$$

De las Ecs. (11-79 y (11-80),

$$\gamma = \frac{5,230}{2(374)} = 7.0$$

$$\beta = \frac{115,400(0.166)(1.72 \times 10^{-6})}{6.2 \times 10^{-4}(374)} = 0.14$$

Nótese que el calor de reacción por mol de oxígeno es  $-57,700(2) = -115,400$  cal/mol g

Introduciendo estos resultados en la Ec. (11-38) se obtiene

$$\Theta = (4.4)e^{7(0.14)/1.14} = 4.4(2.36) = 10.4$$

Puesto que el valor de  $\Theta$  es muy superior a la unidad, las resistencias intragranulares sí afectan a la velocidad.

La Ec. (11-17) nos da el valor máximo de  $T_c - T_s$ ,

$$T_c - T_s = - \frac{(-115,400)(0.166)}{6.2 \times 10^{-4}} (1.72 \times 10^{-6}) = 52^\circ\text{C}$$

Las temperaturas observadas dan  $148 - 101 = 47^\circ\text{C}$ . La comparación entre los valores máximo y observado de  $T_c - T_s$  indica que el oxígeno se consume casi totalmente al llegar al centro del gránulo. Por tanto, la velocidad también variará con la posición radial, debido a la disminución de concentración de reactante ( $O_2$ ).

Este análisis preliminar sugiere que, tanto los gradientes intragranulares de temperatura como los de concentración, tendrán un efecto significativo sobre la velocidad. Puesto que la reacción es exotérmica, los dos factores tienen efectos opuestos sobre la velocidad por gránulo. El efecto dominante puede determinarse calculando el factor de efectividad resultante.

**Ejemplo 11-12.** A partir de los datos experimentales del Ej. 11-1 evalúe el factor de efectividad para el gránulo catalizador. Prediga también el valor de  $\eta$ , usando los resultados de Weisz y Hicks.<sup>79</sup>

<sup>79</sup> P. B. Weisz y J. S. Hicks, *Chem. Eng. Sci.*, 17, 265 (1962).

SOLUCIÓN: Las partículas para las que se midieron las velocidades son suficientemente **pequeñas** para que  $\eta$  sea un valor unitario. Por tanto, el factor de efectividad experimental puede obtenerse de la **Ec.** (11-65). Esta ecuación se estableció para una operación **isotérmica**, pero es aplicable en condiciones no isotérmicas, cuando las dos velocidades se evalúen a la misma temperatura superficial y a concentraciones de reactantes iguales. Aplicando la **Ec.** (11-65),

$$\eta_{\text{exp}} = \frac{r_p(\text{at } T_s, C_s)}{r_{\text{part}}(\text{at } T_s, C_s)}$$

La velocidad para las partículas a  $T_s$  y  $C_s$  se puede obtener en base a la correlación de las velocidades para partículas que se dan en el Ej. 11-10:

$$r_{\text{part}} = 0.327(0.0527^{0.804})e^{-5.230/2(374)} = 2.77 \times 10^{-5} \text{ g mol O}_2/(\text{g catalizador})$$

Entonces,

$$\eta_{\text{exp}} = \frac{2.49 \times 10^{-5}}{2.77 \times 10^{-5}} = 0.9$$

Para calcular  $\eta$  se obtiene primero  $3(\Phi_s)_s$ , usando la **Ec.** (11-78). La reacción no es de primer orden, por lo que no se conoce  $(k_1)$ . Sin embargo, puede sustituirse por su equivalente  $r/C$ , donde  $r$  es la velocidad de la etapa química, esto es, sin considerar los efectos de las resistencias intragranulares. Esta es la velocidad medida para las partículas catalíticas **pequeñas**,  $2.77 \times 10^{-5} \text{ mol g}/(\text{g catalizador})(\text{s})$ . Por consiguiente,

$$3(\Phi_s)_s = r_s \sqrt{\frac{r_{\text{part}} \rho_p}{C_s D_e}} = \frac{1.86}{2} \sqrt{\frac{2.77 \times 10^{-5}(0.0602)}{1.72 \times 10^{-6}(0.166)}} = 2.20$$

Con este valor de  $3(\Phi_s)_s$ , y  $\gamma = 7.0$  y  $\beta = 0.14$ , es posible encontrar un valor de  $\eta$  calculado con las gráficas de Weisz y Hicks similares a las de la Fig. (11-13). Aunque es difícil estimar este valor en base a las curvas disponibles, es, aproximadamente,

$$\eta_{\text{calc}} = 0.94$$

Es posible obtener una mejor aproximación de  $\eta$  resolviendo ecuaciones como las (11-46) y (11-72), pero evitando la restricción de primer orden. Esto puede hacerse sustituyendo  $k_1 C$  en el término de la reacción de cada ecuación, por la relación más correcta  $k p_{\text{O}_2}^{0.804}$ . Maymo hizo esto, resolviendo las ecuaciones numéricamente por medio de una computadora digital de alta velocidad. El valor de  $\eta$  calculado para  $3(\Phi_s)_s = 2.20$ ,  $\gamma = 7.0$  y  $\beta = 0.14$  es  $\eta_{\text{calc}} = 0.96$ . El valor de  $\eta$  para una reacción de primer orden concuerda algo mejor con el resultado experimental. Es probable que no sea significativo, pues los valores

calculados se basan en la suposición de que la velocidad intrínseca es igual para las partículas y para los gránulos. Existe evidencia<sup>80</sup> que indica que cuando las partículas se compactan para formar gránulos, se presenta una ligera reducción de la velocidad intrínseca debido a un bloqueo parcial de los microporos de dichas partículas. Independientemente de las razones de las **pequeñas** desviaciones (7%), la concordancia entre los valores calculado y experimental de  $\eta$  es bastante adecuada, especialmente en vista de la diversidad de datos independientes ( $D_e$ ,  $k_e$ , velocidades, etc.) que se requieren para calcular el factor de efectividad.

Puesto que  $\eta$  es inferior a la unidad, en este caso el efecto del gradiente de concentración es más importante que el del gradiente de temperatura.

La importancia de los efectos térmicos sobre la velocidad en el granulo queda establecida primordialmente por  $\beta$  y en segundo término por  $\gamma$ . Por ejemplo, **Otani** y **Smith**<sup>81</sup> estudiaron la reacción  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ , efectuando mediciones similares a las de la reacción  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ , pero a temperaturas de 250 a 370 °C. En este caso,  $\beta$  era del orden de 0.05 y  $\gamma = 9.7$ . Los gradientes de temperatura intragranulares eran muy inferiores a los del Ej. 1 I-II; el mayor valor medido para  $T_c - T_s$  fue 7 °C. En contraste, las reacciones de hidrogenación tienen calores de reacción considerables; el valor de  $D_e$  es relativamente alto para el hidrógeno y, por lo general,  $T_s$  es baja. Todos estos factores tienden a aumentar  $\beta$ . **Cunningham** y **cols.**<sup>82</sup> encontraron que  $\beta$  es del orden de 0.5 (y  $\gamma$  aproximadamente 25) para la hidrogenación del etileno, y que los efectos térmicos son considerables. Análogamente, en las investigaciones de **Prater**<sup>83</sup> para la deshidrogenación del ciclohexano,  $\beta$  y  $\gamma$  fueron suficientes para reducir  $\eta$  en forma considerable.

Un incremento de las concentraciones de los reactantes aumenta  $\beta$  y  $\eta$ . Cuando la presión parcial del oxígeno se elevó a 0.11 atm en la reacción  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ , manteniendo las demás condiciones aproximadamente iguales a las del Ej. 1 I-1,  $\beta$  fue 0.34 y el valor experimental de  $\eta$  resultó 1.10. Bajo estas condiciones  $T_c - T_s$  aumentó a  $219 - 118 = 101$  °C.

## EFFECTO DEL TRANSPORTE INTERNO SOBRE LA SELECTIVIDAD Y EL ENVENENAMIENTO

En muchos sistemas catalíticos se verifican reacciones múltiples, por lo que la selectividad resulta un factor importante. En la **Sec. 2-11** se evaluaron las selectividades de punto y totales, para sistemas homogéneos bien mezclados de reacciones paralelas y consecutivas. En la **Sec. 10-5** vimos que las resistencias a la difusión externa y a

<sup>80</sup> J. A. Maymo y J. M. Smith, *AICHE J.*, 12, 845 (1966).

<sup>81</sup> S. Otani y J. M. Smith, *J. Catalysis*, 5, 332 (1966).

<sup>82</sup> R. A. Cunningham, J. J. Carberry y J. M. Smith, *AICHE J.*, 11, 636 (1965).

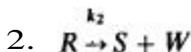
<sup>83</sup> C. D. Prater, *Chem. Eng. Sci.* 8:284 (1958), según se analiza en C. N. Satterfield y T. K. Sherwood "The Role of Diffusion in Catalysis", Pág. 90. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1963.

la transferencia de calor afectan a la selectividad. Estudiaremos ahora la influencia de las resistencias intragranulares sobre la selectividad. Los sistemas con cinética de primer orden en condiciones isotérmicas se discuten analíticamente en la **Sec. II-13** para reacciones paralelas y consecutivas. Los resultados para otro tipo de cinética, o para condiciones no isotérmicas, pueden desarrollarse de manera similar, pero requieren una solución **numérica**.<sup>84</sup>

### 11-13 Selectividad para catalizadores porosos

La selectividad para una cierta posición en un reactor catalítico fluido-sólido es igual al cociente de las velocidades totales en dicho punto. Para un conjunto de reacciones paralelas, se puede describir fácilmente el efecto combinado de las resistencias interna y externa a la difusión. Esto es lo primero que haremos, para considerar después la forma en que la resistencia interna afecta a la selectividad con otras secuencias de reacciones.

Considérense dos reacciones paralelas en la siguiente forma independiente



donde  $k_1 > k_2$ .

Este sistema puede representar la deshidrogenación de una alimentación mezclada de propano y n-butano, donde el catalizador deseado sea selectivo para la deshidrogenación de n-butano. Supóngase que la temperatura es constante y que las resistencias interna y externa a la difusión afectan a la velocidad. En estado estable, la velocidad (para el granulo, expresada por unidad de masa de catalizador) puede escribirse en términos de la **Ec. (10-1)** o de la (1-44),

$$r_p = k_m a_m (C_b - C_s) \tag{11-84}$$

o

$$r_p = \eta k_1 C_s \tag{11-85}$$

donde  $a_m$  es el área externa para la transferencia de masa por unidad de masa de catalizador. La concentración superficial puede eliminarse combinando las Ecs. (1-84) y (11-85) en la siguiente forma

$$r_p = \frac{1}{1/k_m a_m + 1/\eta k_1} C_b \tag{11-86}$$

<sup>84</sup> G. Roberts y C. N. Satterfield [ind. Eng. Chem., Fund. Quart., 4,288 (1965)] y J. Hutchings y J. J. Carberry [AIChE., J. 12, 20 (1966)], han evaluado la selectividad con una cinética de Langmuir-Hinshelwood, correspondiente a la forma de las Ecs. (9-21) y (9-27), para condiciones isotérmicas.

Esta expresión es equivalente a la **Ec. (B) desarrollada** en el Ej. 11-8 y expresa el efecto combinado de las resistencias interna y externa al transporte de masa. Nótese que la reducción de velocidad causada por la difusión interna (por medio de  $\eta$ ) se combina con la constante de velocidad  $k$  para la etapa química, mientras que el efecto externo es independiente. Si la resistencia externa es despreciable, entonces  $k_m a_m \gg \eta k_1$ . Cuando el transporte interno es insignificante, entonces  $\eta \rightarrow 1$ . Si se satisfacen ambas condiciones, la velocidad queda determinada únicamente por la etapa química; esto es, la **Ec. (11-85)** se reduce a  $r_P = k_1 C_b$ .

Para reacciones paralelas, la selectividad del producto  $B$  con respecto al  $S$  para un gránulo en el reactor, se obtiene aplicando la **Ec. (11-86)** a estas dos reacciones; de esta forma, la selectividad del gránulo,  $S_P$ , es

$$S_P = \frac{(r_P)_1}{(r_P)_2} = \frac{[1/(k_m)_R a_m + 1/\eta_2 k_2](C_A)_b}{[1/(k_m)_A a_m + 1/\eta_1 k_1](C_R)_b} \quad (11-87)$$

Si no existieran resistencias interna o externa, la selectividad del gránulo sería

$$S_P = \frac{k_1 (C_A)_b}{k_2 (C_R)_b} \quad (11-88)$$

Puesto que  $(k_m)_R$  y  $(k_m)_A$  no diferirían apreciablemente, la comparación de las Ecs. (11-87) y (11-88) muestra que la resistencia a la difusión externa reduce la selectividad. Esta es la misma conclusión que se obtuvo en la **Sec. 10-5** para reacciones paralelas independientes [véase la **Ec. (1 1-29c)**]. Para evaluar cualitativamente el efecto de la difusión interna, nótese que  $k_1$  es supuestamente mayor que  $k_2$  ( $B$  es el producto deseado). Puesto que  $\eta$  aumenta y, por consiguiente,  $\eta$  disminuye a medida que  $k$  aumenta (véase la Fig. 1 1-8),  $\eta_1$  será menor que  $\eta_2$ . Entonces, la **Ec. (11-87)** indica que la difusión interna también disminuye la selectividad.

La **Ec. (11-86)** muestra que el efecto externo sobre la velocidad siempre puede tratarse como una resistencia separada y aditiva. Por tanto, de aquí en adelante centraremos nuestra atención en los efectos internos, usando la **Ec. (11-85)** para la velocidad total, y considerando que las concentraciones globales y superficiales son iguales. El problema interno puede expresarse analíticamente si nos limitamos a analizar el caso externo de una alta resistencia **intragranular** caracterizada por  $\Phi_s \geq 5$  ( $\eta \leq 0.2$ ), para lo cual resulta válida la **Ec. (11-54)**. Entonces, la **Ec. (11-85)** se transforma en

$$r_P = \frac{1}{\Phi_s} k_1 C_b = \frac{3}{r_s l} \frac{k_1 D_e}{l} C_b \quad (11-89)$$

Si se aplica la **Ec. (11-89)** a las reacciones paralelas consideradas, la selectividad es,

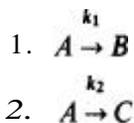
$$S_P = \frac{(r_P)_1}{(r_P)_2} = \frac{\sqrt{k_1 (D_A)_e} (C_A)_b}{\sqrt{k_2 (D_R)_e} (C_R)_b} \quad (11-90)$$

Despreciando las diferencias de difusividad de  $A$  y  $R$  se obtiene

$$S_P = \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{1/2} \frac{(C_A)_b}{(C_R)_b} \quad (11-91)$$

Comparando las Ecs. (11-88) y (11-91), se ve que el efecto de una fuerte resistencia a la difusión intragranular consiste en que la selectividad disminuye a la raíz cuadrada de su valor intrínseco.

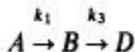
Wheeler<sup>85</sup> caracterizó las reacciones *paralelas independientes*  $A \rightarrow B$  y  $A \rightarrow C$  como de *selectividad tipo I*. La *selectividad tipo II* se refiere a reacciones *paralelas* de la siguiente forma:



Un ejemplo sería la deshidratación de etanol a etileno y la deshidrogenación de éste a acetaldehído. Si ambas reacciones son de primer orden e irreversibles, la selectividad no se ve afectada por el transporte interno de masa; la relación de las velocidades de las reacciones 1 y 2 es  $k_1/k_2$  en cualquier posición dentro del gránulo. Esta misma conclusión es aplicable al transporte externo [Sec. 10-5, Ec. (10-29)]. La Ec. (11-89) no se puede aplicar separadamente a las dos reacciones, debido al reactante común  $A$ . El desarrollo de la función del factor de efectividad requeriría escribir una ecuación diferencial análoga a la Ec. (11-45) para el consumo total de  $A$  en ambas reacciones. Por consiguiente, el valor de  $k$  en la Ec. (11-89) sería  $k_1 + k_2$  y el  $r_P$  sería  $(r_P)_1 + (r_P)_2$ . Este desarrollo no aclararía el problema de la selectividad.

Si las cinéticas de las dos reacciones son diferentes, la difusión afecta a la selectividad. Supóngase que la reacción 2 es de segundo orden con respecto a  $A$ , y que la reacción 1 es de primer orden. La disminución de concentración de  $A$  debida a la resistencia a la difusión, reducirá la velocidad de la reacción 2 en mayor grado que la de la reacción 1. Para este caso, la selectividad de  $B$  mejorará por la resistencia a la difusión.

La *selectividad tipo ZZI* se aplica a reacciones sucesivas con la siguiente forma:



donde  $B$  es el producto deseado. Entre los ejemplos típicos podemos citar las oxidaciones y las hidrogenaciones sucesivas y otras secuencias, tal como la deshidrogenación de butileno a butadieno, seguida de una polimerización del butadieno formado. En el Cap. 2 se desarrolló la Ec. (2-87) para la selectividad intrínseca de  $B$  con res-

<sup>85</sup> El tratamiento que se considera en esta sección se basa en parte al desarrollado por A. Wheeler en W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky y E. K. Rideal (Ed), "Advances in Catalysis", Vol. III, Pág. 313, Academic Press, Inc., New York, 1951; y P. P. Weisz y C. D. Prater en "Advances in Catalysis", Vol. VII, Academic Press, Inc. New York, 1954.

pecto a  $A$ ,<sup>86</sup> esto es, la selectividad de punto determinada por las cinéticas de las reacciones.

$$S = \frac{\text{velocidad neta de formación de } B}{\text{velocidad neta de desaparición de } A} = \frac{dC_B}{dC_A} = 1 - \frac{k_3}{k_1} \frac{C_B}{C_A} \quad (11-92)$$

La Ec. (11-92) también es aplicable para la totalidad del granulo catalítico cuando la resistencia a la difusión es despreciable. Además, nos da la selectividad en cualquier posición dentro del gránulo. A medida que cambie  $C_B/C_A$ , la selectividad variará con la posición del gránulo. La resistencia a la difusión hace que  $C_A$  disminuya al ir desde la superficie externa hacia el centro del gránulo. Puesto que  $B$  se forma en el interior del granulo y se debe difundir hacia el exterior para incorporarse a la corriente global,  $C_B$  aumenta hacia el centro del gránulo. La Ec. (11-92) muestra cualitativamente que estas variaciones de  $C_A$  y  $C_B$  actúan ambas reduciendo la selectividad global o granular de  $B$ .

También se puede obtener una interpretación cuantitativa. Para reacciones de primer orden, la variación de  $C_A$  con la posición radial en un gránulo esférico, está dada por la Ec. (11-49). El perfil de concentraciones para  $B$  puede obtenerse en forma similar, escribiendo un balance de masa diferencial para esta especie. La expresión será igual a la Ec. (11-45), excepto que el término de la derecha debe representar la desaparición *net*a de  $B$ ; esto es, tiene que tomar en cuenta la conversión de  $B$  a  $D$  y la producción de  $B$  a partir de  $A$ . Wheeler<sup>87</sup> resolvió esta ecuación diferencial para obtener  $C_B = f(r)$ . La solución combinada con la Ec. (11-49) para  $C_A$ , puede usarse para obtener la selectividad de  $B$  con respecto a  $A$  en función de la posición radial. La integración a lo largo del radio nos da la selectividad para la totalidad del gránulo. Para una resistencia a la difusión alta ( $\eta \leq 0.2$ ) y difusividades efectivas iguales, el resultado es

$$S_P = \frac{(r_P)_B}{-(r_P)_A} = \frac{(k_1/k_3)^{1/2}}{1 + (k_1/k_3)^{1/2}} = \left(\frac{k_3}{k_1}\right)^{1/2} \frac{(C_B)_b}{(C_A)_b} \quad (11-93)$$

La comparación de las Ecs. (11-92) y (11-93) demuestra que la selectividad se reduce significativamente cuando las resistencias a la difusión son altas. La magnitud de esta reducción depende de  $(C_B/C_A)_b$ , que, cuando se desprecia la resistencia a la difusión externa, es igual a  $C_B/C_A$  para cualquier posición en el reactor. En la entrada al reactor,  $(C_B/C_A)_b$  es un mínimo. Si no hay  $B$  presente en la alimentación, en este punto  $C_B = 0$ . De la Ec. (11-92), la selectividad es 1.0. La Ec. (11-93) muestra que una fuerte resistencia a la difusión reduce esto a

$$S_P = \frac{(k_1/k_3)^{1/2}}{1 + (k_1/k_3)^{1/2}} \quad (11-94)$$

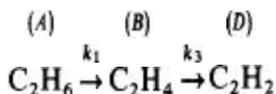
<sup>86</sup> En la Sec. 10-5 se analizaron las mismas reacciones sucesivas. En dicho caso, se consideró la selectividad de  $B$  con respecto al producto final  $D$ , en lugar de la selectividad con respecto a la desaparición total del reactante  $A$ .

<sup>87</sup> A. Wheeler en W. G. Frankenburg, V. I. Komarevsky y E. K. Rideal (Eds.), "Advances in Catalysis", Vol. 111, Academic Press, Inc., New York, 1951.

La reducción es más severa para valores bajos de  $k_1/k_3$ .

Supóngase que en la serie de reacciones  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , la selectividad del gránulo con respecto a  $B$  es baja y que la resistencia a la difusión es significativa. La selectividad puede mejorarse preparando el catalizador con poros más grandes o reduciendo el tamaño del gránulo. Sin embargo, solamente serían efectivos si aumentaran  $\eta$  de un valor bajo a casi la unidad. Serían en cambio totalmente inefectivos si  $\eta$  permaneciera  $\leq 0.2$ , pues la Ec. (11-93) es válida para todos los valores de  $\eta$  inferiores a 0.2. El primer cambio probablemente reduciría la capacidad de una masa o volumen fijo de catalizador, pues la superficie de poros disponible para la reacción disminuiría a medida que aumentara el radio de los poros. El segundo cambio aumentaría la caída de presión en un reactor de lecho fijo.

**Ejemplo 11-13.** En un reactor de polimerización se alimenta una corriente de etileno. El catalizador se puede envenenar con acetileno. El etileno se prepara por deshidrogenación catalítica del etano. Por tanto, es importante que el catalizador de deshidrogenación sea selectivo para producir  $C_2H_6$  en vez de  $C_2H_4$ . Las reacciones de primer orden son



Considérese que, para un determinado catalizador,  $k_1/k_3 = 16$ . Se sospecha que la difusión intragranular retarda fuertemente ambas deshidrogenaciones. Estime la mejora potencial de selectividad al eliminar la resistencia a la difusión. Haga la estimación para una relación de concentraciones  $(C_B/C_A)_b = 1.0$ . Desprecie las diferencias de  $D_i$  entre el etano y el etileno.

**SOLUCIÓN:** La Ec. (11-93) es aplicable a la situación de *difusión limitada*. La selectividad de los gránulos para la formación de etileno con respecto a la desaparición de etano es

$$S_P = \frac{16^{1/2}}{1 + 16^{1/2}} = \frac{1}{16^{1/2}} \quad (1) = 0.55$$

Si se elimina la resistencia a la difusión, la Ec. (11-92) nos da la selectividad de punto así como la de los gránulos.

$$S_P = 1 = \frac{1}{16}(1) = 0.94$$

Estas selectividades nos dan la relación de las velocidades de formación de etileno y de la desaparición total de etano (etileno más acetileno). Si empezamos con  $C_2H_6$  puro, un balance de masa requiere que la velocidad de formación de acetileno con respecto a la desaparición de etano sea  $1 - S_P$ . Por tanto, la eliminación de la resistencia a la difusión reduce la velocidad de formación del  $C_2H_2$  indeseable de 0.45 a 0.06.

La discusión se ha limitado a las selectividades existentes en una posición o conversión (conjunto de conversiones) en un reactor. Wheeler ha ampliado este desarrollo para mostrar las selectividades acumulativas que existirían a cualquier nivel de conversión en el **efluente** del reactor.

Hemos visto que cuando hay gradientes de temperatura intragranulares, la velocidad por gránulo (o  $\eta$ ) no puede expresarse en forma analítica. Por tanto, las selectividades para condiciones no isotérmicas tienen que evaluarse numéricamente. Existen ejemplos para diversas formas de ecuaciones de velocidad.\*\*

## 11-14 Velocidades para catalizadores porosos envenenados

Tal como se mencionó en el Cap. 8, las velocidades de las reacciones catalíticas fluido-sólido suelen reducirse por envenenamiento. Es importante la forma en que la disminución de velocidad varía con la proporción de superficie catalítica que se ha envenenado. Los datos experimentales muestran que la velocidad puede reducirse en proporción lineal con respecto a la fracción de superficie envenenada, o más rápidamente aún. El segundo tipo de comportamiento puede ser causado por una adsorción selectiva de la sustancia envenenadora en los centros catalíticos activos para la reacción principal. Dicha adsorción en una parte relativamente pequeña del catalizador total causaría una reducción considerable de la velocidad. Otra de las posibles **explicaciones** depende de que la reacción se verifique en la parte externa del **gránulo catalítico** (factor de efectividad bajo) y el veneno se adsorba también primordialmente en esta región. Bajo estas circunstancias, una parte relativamente pequeña de la superficie exterior quedará desactivada por el veneno, pero esta pequeña parte es donde se verifica la reacción principal.

Tal como ha sido demostrado por Wheeler, <sup>88</sup> la interacción de la difusión intragranular con las velocidades de la reacción principal y la de envenenamiento, puede conducir a diferentes relaciones entre la actividad y el grado de envenenamiento. Discutiremos algunas de estas relaciones como ilustración del efecto **de** la transferencia intragranular de masa sobre la velocidad de reacciones catalíticas. Se supone que la actividad de la superficie catalítica no envenenada es igual en todo el gránulo, y que la reacción principal es de primer orden.

Esta discusión será para envenenamiento **paralelo** e independiente, tal como el que provoca la deposición de cualquier impureza de la corriente de alimentación. El envenenamiento también puede presentarse a causa de una secuencia de reacciones **sucesivas**. De esta manera, el producto deseado puede ser un intermediario, pero la reacción prosigue hasta los productos finales que se depositan en los centros catalíticos. Algunos ejemplos son el envenenamiento por deposición de carbón en los procesos de refineras (por ejemplo, cracking) y petroquímicos (por ejemplo, deshidrogenación, etc.). Existen tratamientos y resúmenes **cuantitativos**<sup>90</sup> para la

<sup>88</sup> John Beek, *AIChE J.*, 7, 337 (1961); John Hutchings y J. J. Carbery, *AIChE*

<sup>89</sup> A. Wheeler en W. G. Frankenburg V. I. Komarewsky y E. K. Rideal (Ed), *Advances in Catalysis*, Vol. III, Pág. 307, Academic Press, Inc., New York, 1951.

<sup>90</sup> Shinobu Masamune y J. M. Smith, *AIChE J.*, 12, 384 (1966).

*J.*, 12, 20 (1966).  
"Advances in Cataly-

disminución de la velocidad debida a procesos de envenenamiento sucesivos (en serie). Además, el tratamiento de esta sección se centrará en los extremos de distribución uniforme del veneno, o bien, un envenenamiento en la boca de los poros, ambos en condiciones isotérmicas. Existen<sup>91</sup> ejemplos de análisis más generales que incluyen las regiones situadas entre estos extremos. También se ha investigado<sup>92,93</sup> el envenenamiento no isotérmico.

**Distribución uniforme del veneno.** Supóngase que la velocidad del proceso de adsorción (o de reacción) que envenena a los centros catalíticos, es lenta con respecto a la difusión intragranular. Entonces, la superficie se desactivará uniformemente en todo el gránulo. Si  $\alpha$  es la fracción de superficie que se envenena, la constante de velocidad de la reacción principal será  $k_1(1-\alpha)$ . La velocidad por gránulo, de acuerdo con la Ec. (11-44), es

$$r_p = \eta k_1(1-\alpha)C_s \quad (11-95)$$

Considérese primero el caso para el que la resistencia a la difusión de la reacción principal también es pequeña; esto es, para una reacción principal lenta. Entonces  $\eta \rightarrow 1$  y la Ec. (11-95) muestra que la velocidad se reduce linealmente con  $\alpha$  ( $F=1-\alpha$ ). En el extremo de una resistencia intragranular considerable ( $\Phi_s > 5$ ),  $\eta = 1/\Phi_s$ , y la Ec. (11-95) se transforma en

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{3}{r_s} \sqrt{\frac{D_e}{k_1(1-\alpha)\rho_p}} k_1(1-\alpha)C_s \\ &= \frac{3}{r_s} \sqrt{\frac{D_e}{\rho_p}} k_1(1-\alpha)C_s \end{aligned} \quad (11-96)$$

Por consiguiente, el efecto de envenenamiento es proporcional a  $\sqrt{1-\alpha}$ ; esto es, es menor que una relación lineal. Esta situación, que corresponde a una reacción de envenenamiento lenta y a una reacción principal rápida (un valor alto de  $C$ ), fue llamada por Wheeler *envenenamiento antiselectivo*.

En la Fig. 11-14 se muestran los dos casos extremos mediante las curvas A y B, donde se grafica la relación  $F$  de las velocidades con y sin envenenamiento, en función de  $\alpha$ . Nótese que la relación es el cociente de la Ec. (11-95) para cualquier valor de  $\alpha$  y para  $\alpha = 0$ . De esta forma, para la curva B, en base a la Ec. (11-96),

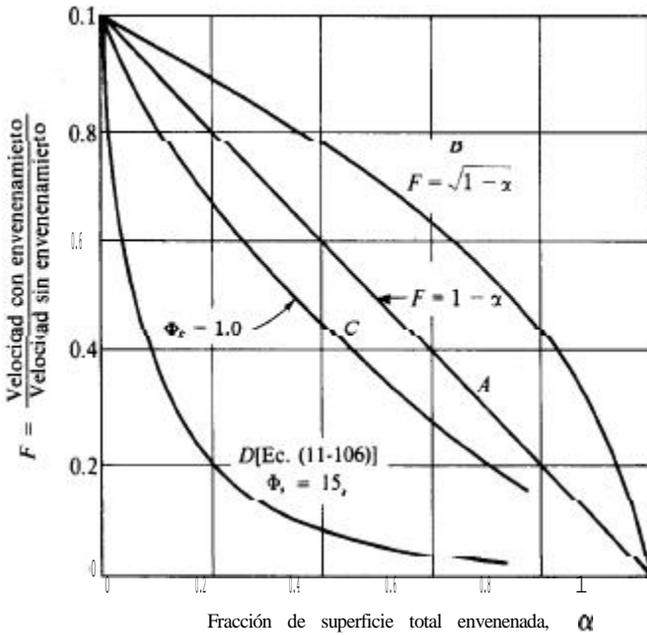
$$F = \frac{(3/r_s)\sqrt{D_e k_1(1-\alpha)/\rho_p} C_s}{(3/r_s)\sqrt{D_e k_1/\rho_p} C_s} = \sqrt{1-\alpha} \quad (11-97)$$

Para casos intermedios de resistencia a la difusión de la reacción principal, las curvas quedarían entre A y B en la figura.

<sup>91</sup> J. B. Butt, "Catalyst Deactivation", *Adv. Chem. Ser.*, Vol. 109, Pág. 259 (1972).

<sup>92</sup> M. Sagara, S. Masamune y J. M. Smith, *AIChE J.*, **13**, 1226 (1967).

<sup>93</sup> E. K. T. Kam y Ronald Hughes, *AIChE J.*, **25**, 359 (1979).



- A-Envenenamiento uniforme y reacción principal lenta  $\eta \approx 1$
- B-Envenenamiento uniforme y reacción principal rápida  $\eta \leq 0.2$
- C-Envenenamiento en la boca de los poros y reacción principal lenta  $\Phi_s = 1$
- D-Envenenamiento en la boca de los poros y reacción principal rápida  $\Phi_s = 15$

Fig. 11-14 Difusión y envenenamiento intragranular en reacciones catalíticas.

**Envenenamiento en la boca de los poros (o por capas).** Si la adsorción (o la reacción) que causa el envenenamiento es muy rápida, la parte externa del gránulo catalítico quedará completamente desactivada, mientras que la zona central retiene su actividad sin envenenarse. Un ejemplo es el envenenamiento con azufre de un catalizador de platino sobre  $Al_2O_3$ , donde las moléculas que contienen azufre solamente se difunden a distancias cortas en el interior del gránulo, antes de quedar adsorbidas en la superficie del platino. En este tipo de envenenamiento habrá una capa de catalizador envenenado en la superficie externa, que comenzará a crecer y continuará aumentando de espesor con el tiempo, <sup>94</sup> hasta que el gránulo quede desactivado. Durante este proceso, el límite entre el catalizador desactivado y la porción activa permanecerá bien definido. Este tipo de envenenamiento, que recibe el nombre de *modelo de capas progresivas*, se discutirá con más detalle en el Cap. 14 con relación a las reacciones no catalíticas.

El efecto del envenenamiento en la boca de los poros puede obtenerse estableciendo una igualdad entre la velocidad de difusión a través de la capa externa **desactiva-**

<sup>94</sup> Por ejemplo, supóngase que el veneno entra en contacto con el gránulo catalítico, en forma de un contaminante en la corriente reaccionante que fluye de manera uniforme en el reactor. Entonces, la cantidad de veneno disponible es directamente proporcional al tiempo.

da, y la velocidad de reacción en la parte interna y activa del gránulo. La Fig. 1 H 5 muestra un gránulo catalítico esférico en un *momento* en el que el radio de la porción central no envenenada es  $r_c$ , que corresponde a un espesor de catalizador completamente envenenado igual a  $r_s - r_c$ . Considérese una reacción de primer orden donde la concentración de reactante en la superficie externa es  $C_s$ . La velocidad de difusión en el granulo será

$$r = D_e 4\pi r^2 \frac{dC}{dr} \tag{11-98}$$

Esta ecuación es aplicable entre  $r_s$  y  $r_c$ . Integrando<sup>95</sup> para expresar la velocidad en términos de las concentraciones  $C_s$  y  $C_c$  (a  $r = r_c$ ) se obtiene

$$r = \frac{4\pi D_e r_s r_c}{r_s - r_c} (C_s - C_c) \tag{11-99}$$

Esta velocidad es igual a la velocidad de reacción en la zona central, o

$$r = \frac{4\pi D_e r_s r_c}{r_s - r_c} (C_s - C_c) = m_p \eta k_1 C_c \tag{11-100}$$

donde  $m_p$  es la masa de la parte central activa del gránulo. La Ec. (11-100) puede resolverse para  $C_c$  e insertar el resultado en la Ec. (11-99). Tomando  $m_p = \frac{4}{3}\pi r_c^3 \rho_p$  y dividiendo entre  $\frac{4}{3}\pi r_s^3 \rho_p$  y así obtener la velocidad para todo el gránulo, pero en base a una unidad de masa,

$$r_p = \frac{r}{\frac{4}{3}\pi r_s^3 \rho_p} = \frac{k_1 C_s}{r_s^3/\eta r_c^3 + (k_1 \rho_p r_s^2/3D_e)[(r_s - r_c)/r_c]} \tag{11-101}$$

La fracción sin envenenar de la superficie total es

$$1 - \alpha = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3 \rho_p S_g}{\frac{4}{3}\pi r_s^3 \rho_p S_g} = \frac{r_c^3}{r_s^3} \tag{11-102}$$

Usando esta relación para  $r_c/r_s$  en la Ec. (11-101), la velocidad en términos de  $\alpha$  se transforma en

$$r_p = \frac{k_1 C_s}{1/\eta(1 - \alpha) + 3\Phi_s^2[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]/(1 - \alpha)^{1/3}} \tag{11-103}$$

donde se ha empleado la Ec. (11-50) para introducir  $\Phi_s$ . Si no hay envenenamiento, entonces  $\alpha = 0$ , y la Ec. (11-103) se reduce a  $r = \frac{k_1 C_s}{\eta}$  [esto es, a la Ec. (11-44)]. Por consiguiente, la relación de las velocidades con y sin envenenamiento es

<sup>95</sup> Se supone aquí que el espesor de la capa envenenada no cambia con el tiempo requerido para la difusión. Entonces,  $r$  puede considerarse constante durante este corto intervalo de tiempo. En el Cap. 4 se discute este tipo de estado pseudo-estable.

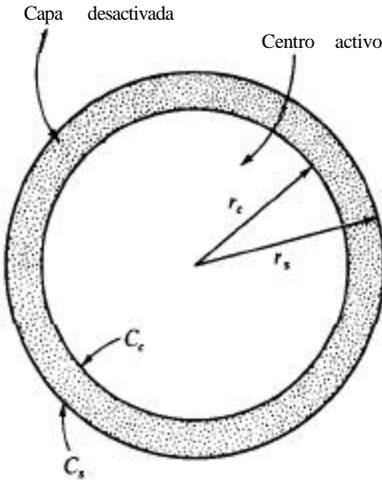


Fig. 11-15 Modelo de capas del envenenamiento de un catalizador.

$$F = \frac{1}{1/(1-\alpha) + 3\eta(\Phi_s)^2[1 - (1-\alpha)^{1/3}]/(1-\alpha)^{1/3}} \tag{11-104}$$

Considérense nuevamente los dos casos extremos de la reacción principal. Si la velocidad intrínseca es muy lenta, la resistencia a la **difusión** en la parte central o activa del catalizador será despreciable y  $\eta \rightarrow 1$ . Con estas condiciones,  $\Phi_s$  también será baja, pero no tan **pequeña** como sería de esperarse. Esto se debe a que  $\eta$  es una función de  $\Phi_c = (r_c/3)\sqrt{k_1\rho_p/D_s}$  y, por tanto, de  $\alpha$  y no de  $\Phi_s$ . El segundo término en el denominador de la **Ec. (11-104)**, que es positivo, tiende a reducir  $F$ . Cuando este término es insignificante,  $F = 1 - \alpha$ . Esto está representado por la curva **A** de la Fig. 11-14. Para estas condiciones de  $\eta \rightarrow 1$ ,  $\Phi_s$  será del orden de 1.0 y  $\Phi_c = 1/3$ . Entonces, el segundo término en el denominador es **pequeño**, y  $F$  no es mucho menor que el valor que nos da la curva **A**. La curva **C** de la figura corresponde a estas condiciones.

Para la situación opuesta de una reacción principal muy rápida ( $\Phi_c > 5$ ), el factor de efectividad está dado por una expresión similar a la **Ec. (11-54)**. Sin embargo, se escribe para el centro activo, por lo que

$$\eta = \frac{1}{\Phi_c} = \frac{r_s}{r_c} \frac{1}{\Phi_s} = \frac{1}{(1-\alpha)^{1/3}} \frac{1}{\Phi_s} \tag{11-105}$$

Entonces, la **Ec. (11-104)** se transforma en

$$F = \frac{1}{1/(1-\alpha) + 3\Phi_s[1 - (1-\alpha)^{1/3}]/(1-\alpha)^{2/3}} \tag{11-106}$$

Para  $\Phi_c \geq 5$ ,  $\Phi_s$  será mayor aún. Para  $r_c/r_s = 1/3$ ,  $\Phi_s \geq 15$ . La curva **D** de la Fig. 1 1-14 es una gráfica de la **Ec.** (11-106) con  $\Phi_s = 15$ . En este caso se observa una drástica caída de la actividad. Físicamente, la situación corresponde a una alta resistencia a la difusión o a una reacción principal rápida. Las moléculas reaccionantes no pueden penetrar profundamente en la parte activa del catalizador antes de que se verifique la reacción. De esta forma, tanto la reacción de envenenamiento como la principal, tratan de verificarse en la misma superficie (la externa). La velocidad disminuye dramáticamente a medida que se envenena la superficie exterior.

Nuestra discusión ha expresado el efecto del envenenamiento (**F**) en términos de la fracción,  $\alpha$ , de la superficie catalítica envenenada. Un problema práctico mas importante es quizá la forma en que  $F$  varía con el tiempo. Para obtener esta información se requiere la relación entre  $\alpha$  y el tiempo. Para el envenenamiento de la *boca de losporos*, esto significa determinar la relación entre  $(r_c/r_s)$  y  $t$  para el modelo de capas. Estos problemas son idénticos a los que se estudian en el Cap. 14 para las reacciones gas-sólido no catalíticas, donde un producto de la reacción también es un sólido. En la **Sec.** 14-3 se desarrollan relaciones cuantitativas entre  $(r_c/r_s)$  y  $t$ , basadas en el modelo de capas. Para una *distribución uniforme del veneno*, la relación entre  $\alpha$  y el tiempo no involucra a la difusión intragranular de la reacción de envenenamiento, sino solamente su cinética intrínseca. Un ejemplo simple del tipo de ecuación que se tiene que resolver es

$$\frac{dn}{dt} = k_p C_p (1 - \alpha) \tag{11-107}$$

donde  $n$  y  $C_p$  son las concentraciones adsorbida y en la fase fluida del veneno. En esta expresión, se supone que la velocidad de deposición del veneno es de primer orden con respecto a  $C_p$  y en la fracción,  $1 - \alpha$ , de superficie no envenenada. Si se supone una adsorción monomolecular,  $n$  es proporcional a  $\alpha$ ; esto es,  $\alpha = n/n_0$ , donde  $n_0$  es la concentración adsorbida correspondiente a una desactivación total (una capa monomolecular de veneno depositado). Entonces, la **Ec.** (11-107) puede escribirse como

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_p/n_0) C_p (1 - \alpha) \tag{11-108}$$

La integración de esta expresión nos da la relación requerida entre  $\alpha$  y  $t$ . Puede combinarse con las curvas **A** o **B** de la Fig. 11-14 para determinar cómo varía  $F$  con el tiempo (véase el Prob. 11-16).

Conviene mencionar nuevamente que esta discusión ha estado limitada al *envenenamiento paralelo e independiente* causado, por ejemplo, por la deposición de una impureza en la corriente reaccionante. Para un *envenenamiento en serie*, las ecuaciones que relacionan a  $F$  y  $\alpha$  y  $\alpha$  y  $t$  están acopladas. Se transforman en ecuaciones diferenciales parciales y su resolución simultánea resulta más **compleja**<sup>96</sup> cuando existe difusión intragranular (véase en el Prob. 11-17 un caso simple especial).

<sup>96</sup> Para un análisis más completo de los efectos del envenenamiento tanto paralelo como en serie, véase Shinobu Masamune y J. M. Smith, *AICHE J.*, 12, 384 (1966).

## PROBLEMAS

11-1. Supóngase un poro cilíndrico de 30 Å y una mezcla de  $H_2$  y C-J- $\&$ . ¿A qué presión tenía la difusividad global de la mezcla un valor igual al de la difusividad de Knudsen para el  $H_2$ ? La temperatura es 100 °C.

112. Considérese el mismo sistema hidrógeno-etano a 10 atm de presión y 100 °C. ¿Cuál sería el radio de poros para el cual las difusividades global y de Knudsen del  $H_2$  resultaran iguales? Señale la posición de una curva para valores iguales de difusividades global y de Knudsen en coordenadas de radio de poros y presión. Indique las regiones de la figura en las que dominan la difusividad de Knudsen y la difusividad global.

113. En un aparato como el que se muestra en la Fig. 1 H se efectúan experimentos de difusión a presión constante con el sistema binario  $H_2$ - $N_2$ . En una cónica, la velocidad de difusión de nitrógeno a través del granulo poroso fue de  $0.49 \times 10^{-5}$  mol g/s. ¿Cuál sería la velocidad de retrodifusión del hidrógeno?

114. Rao y Smith<sup>97</sup> midieron velocidades de difusión para el sistema  $H_2$ -N, en una tableta cilíndrica de Vycor (vichio poroso) de 0.25 plg de largo y 0.56 plg de diámetro a 25 °C y 1 atm de presión. Se usó un aparato a presión constante como el que se muestra en la Fig. 1 H. El Vycor tenía un radio medio de poros de 45 Å, por lo que la difusión se verificaba por medio del mecanismo de Knudsen. Las velocidades de difusión eran pequeñas con respecto a las velocidades de flujo de los gases puros en cualquiera de las dos caras del cilindro. La velocidad promedio de difusión del hidrógeno para varias cónicas fue de 0.44 cm<sup>3</sup>/min (25 °C, 1 atm). La porosidad del Vycor era de 0.304.

(a) Calcule la difusividad efectiva  $D_e$  del hidrógeno en la tableta de catalizador. (b) Calcule la tortuosidad usando el modelo de poros paralelos. (c) Prediga la velocidad de retrodifusión del nitrógeno.

11-5. La Fig. 11-2 muestra un método dinámico para medir la difusividad efectiva en un granulo catalítico. La Ec. (11-21) relaciona  $D_e$  con el primer momento  $\mu_1$  del pico de respuesta medido por el detector. Esta expresión puede usarse cuando la velocidad volumétrica de flujo  $Q_c$  en la cámara del lado inferior del granulo (Fig. 11-2) es muy alta.

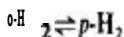
(a) Obtenga una relación entre  $D_e$ ,  $\mu_1$ , la longitud del granulo ( $\Delta r$ ), la porosidad del granulo,  $E_p$ , y  $Q_c$  cuando  $Q_c$  no es especialmente alta.

(b) Demuestre que la ecuación obtenida en (a) se reduce a la Ec. (11-21) cuando  $Q_c \rightarrow \infty$ .

## Notas:

1. Desprecie la acumulación del componente que se difunde en el volumen pequeño de la cámara inferior.
2. Suponga que la turbulencia en la cámara inferior es tal, que existe una resistencia insignificante a la transferencia de masa entre la cara inferior del granulo catalítico y el gas de la cámara inferior.
3. Suponga que la composición del gas en toda la extensión de la cámara inferior es uniforme en cualquier instante.

11-6. Rao y Smith<sup>98</sup> estudiaron también la reacción reversible de primer orden (a presión constante).



<sup>97</sup> M. R. Rao y J. M. Smith, *AIChE J.*, 10, 293 (1964).

<sup>98</sup> Loc. cit.

a -1% °C y 1 atm de presión usando un catalizador de NiO sobre Vycor. Para las partículas de NiO sobre Vycor con un diámetro promedio de 58μ, las mediciones de velocidad dieron una velocidad de  $r_p/(y - y_{eq})_{O-H_2} = 5.29 \times 10^{-5}$  mol g/(s)(g de catalizador). Para gránulos cilíndricos de NiO sobre Vycor de 1/8 plg de longitud y 1/2 plg de diámetro,  $r_p/(y - y_{eq})_{O-H_2} = 2.18 \times 10^{-5}$ . Las tabletas cilíndricas tenían una de las caras recubiertas para impedir la difusión en dicha cara, por lo que el hidrógeno sólo podía penetrar por la otra cara del cilindro, tal como se ilustra en la Fig. 11-10. La densidad de la tableta era de 1.46 g/cm<sup>3</sup>.

(a) A partir de los datos experimentales de velocidad evalúe el factor de efectividad de la tableta. (b) Usando el modelo de poros en desorden para estimar  $D_{eff}$ , prediga un factor de efectividad para compararlo con la respuesta de la parte (a). El Vycor sólo tiene microporos ( $\bar{a}_\mu = 45 \text{ \AA}$ ) y la porosidad de la tableta era  $\epsilon_p = 0.304$ .

11-7. Cunningham y cols.<sup>99</sup> midieron velocidades totales para la hidrogenación de etileno con catalizadores de cobre-óxido de magnesio de dos tipos: partículas de 100 mallas de tamaño y gránulos esféricos de 0.5 plg con tres diferentes densidades. Las diferencias de temperatura y concentración externa eran despreciables. Los datos de velocidad a aproximadamente las mismas concentraciones superficiales de etileno e hidrógeno en la superficie externa de las partículas y de los gránulos se muestran en la siguiente tabla:

$t_1, \text{ }^\circ\text{C}$	Partículas	Gránulos		
		$r, \text{ moles g(s)g catalizador)}$		
		$\rho_p = 0.12$	$\rho_p = 0.95$	$\rho_p = 1.18$
124	$1.45 \times 10^{-5}$	$6.8 \times 10^{-6}$	$4.3 \times 10^{-6}$	$2.2 \times 10^{-6}$
112	$6.8 \times 10^{-6}$	$6.7 \times 10^{-6}$	$4.2 \times 10^{-6}$	$2.1 \times 10^{-6}$
97	$2.9 \times 10^{-6}$	$6.4 \times 10^{-6}$	$4.0 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-6}$
84	$1.2 \times 10^{-6}$	$6.0 \times 10^{-6}$	$3.7 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-6}$
72	..	$5.5 \times 10^{-6}$	$3.4 \times 10^{-6}$	$1.7 \times 10^{-6}$
50	...	$4.3 \times 10^{-6}$	$2.6 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-6}$

(a) A partir de gráficas de Arrhenius de estos datos, ¿cuál es la energía de activación real de las etapas químicas en los centros catalíticos? (b) Calcule los factores de efectividad para las partículas de cada densidad y todas las temperaturas de la lista. (c) Explique por qué algunos factores de efectividad son mayores que la unidad y por qué otros son menores.

(d) ¿A qué se debe que la velocidad y el factor de efectividad aumenten al disminuir la densidad del gránulo? (e) Sugiera razones que expliquen las muy bajas energías de activación aparentes que indican los datos de los gránulos. Nótese que incluso para el efecto máximo de los gradientes intragranulares, la energía de activación aparente todavía sería la mitad del valor verdadero.

11-8. Wheeler<sup>100</sup> ha resumido los trabajos sobre la difusión interna en el cracking catalítico del gasoil. A 500 °C, los datos de velocidad para operaciones de lecho fijo con partículas catalíticas relativamente grandes (1/8 plg) y de reactores de lecho fluidizado (tamaño de partícula muy bajo) son aproximadamente iguales. Esto sugiere que el factor de efectividad para las partículas grandes es alto. Confirme lo anterior estimando  $\eta$  para el catalizador de 1/8

<sup>99</sup> R. A. Cunningham, J. J. <sup>100</sup> A. Wheeler en W. G. "Advances in Cataly-

Carberry y J. M. Smith *AIChE J.* 11, 636 (1965).  
Frankenburg, V. I., Komarewsky y E. K. Rideal (Ed).  
Academic Press, Inc., New York, 1950.

"Advances in Cataly-

plg a un radio medio de poros de 30 Å, un diámetro (partículas esféricas) de 0.31 cm y un volumen de poros de 0.35 cm<sup>3</sup>/g de catalizador. El peso molecular del gasoil es 120.

A presión atmosférica con poros de 30-Å la difusión será de tipo Knudsen. Los datos de velocidad, interpretados en términos de una ecuación de velocidad de primer orden, indican (a) la presión atmosférica) que  $(k_1)_{exp} = 0.25 \text{ cm}^3/(\text{s})(\text{g})$  de catalizador). Suponga que se puede aplicar el modelo de poros paralelos con un factor de tortuosidad de 30.

**11-9.** Blue y cols.<sup>101</sup> han estudiado la deshidrogenación de butano a presión atmosférica, usando un catalizador de óxido de cromo-alúmina a 530 °C. Para un tamaño de granulos esféricos de  $d_p = 0.32 \text{ cm}$ , los datos experimentales sugieren una constante de velocidad de primer orden aproximadamente igual a  $0.94 \text{ cm}^3/(\text{s})(\text{g})$  catalizador. El radio de poros es  $110 \text{ Å}$ . Suponiendo una difusividad de Knudsen a esta baja presión y estimando el volumen de poros en  $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ , prediga un factor de efectividad para el catalizador. Use el modelo de poros paralelos con un factor de tortuosidad de 30.

**11-10.** Los datos de velocidad para la pirólisis de octano normal ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ) a 450 °C, dan una constante aparente irreversible de primer orden,  $k_a$ , de  $0.25 \text{ cm}^3/(\text{s})(\text{g})$ . Esta constante aparente de velocidad se define como:

$$r \text{ (mol)/(s)(g catalizador)} = kC$$

donde  $C$  = concentración del hidrocarburo gaseoso en la superficie externa del gránulo catalítico, mol/cm<sup>3</sup>.

Los datos se obtuvieron a 1 atm de presión con un catalizador monodisperso de sílice, cuyo tamaño promedio de poros era de 30 Å. En estas condiciones, la difusión de Knudsen predomina en los poros. Otras propiedades de los granulos catalíticos esféricos de 1/8 de plg son como sigue: área superficial = 230 (m<sup>2</sup>)/(g catalizador), volumen de poros = 0.35 cm<sup>3</sup>/g y factor de tortuosidad = 2.0. Usando el modelo de poros paralelos, determine el factor de efectividad de este sistema reaccionante catalizado.

**11-11.** En el Ej. 11-8 se calcularon factores de efectividad a partir de datos globales para la hidrogenación en fase líquida del  $\alpha$ -metilestireno. La concentración de hidrógeno disuelto se mantuvo constante en el reactor diferencial. La velocidad global se calculó a partir de la concentración  $C_c$  de cumeno en el efluente líquido, de la velocidad volumétrica de flujo  $Q$  y de la masa  $m$  del catalizador, por medio de la ecuación convencional

$$r = \frac{QC_c}{m}$$

Explique con ecuaciones apropiadas, cómo se tendría que modificar la solución si  $C_{H_2}$  en el líquido varía entre la entrada y la salida del reactor.

**11-12.** (a) Desarrolle una expresión para el factor de efectividad de un poro cilíndrico recto de longitud  $2L$ . Ambos extremos del poro están abiertos al gas reactante de concentración  $C = C_c$ . En las paredes del poro se verifica una reacción irreversible de primer orden  $A \rightarrow B$ . Exprese el resultado como  $\eta = f(\Phi_p)$ , donde  $\Phi_p$  es el módulo de Thiele para un solo poro. Tome la constante de velocidad de la reacción como  $k$ , expresada en moles/(cm<sup>3</sup>(s)) x (mol g/cm<sup>3</sup>). El radio del poro es  $a$  y la difusividad de  $A$  en el poro es  $D$ .

(b) ¿Cómo se compara la relación  $\eta = f(\Phi_p)$  con la Ec.(11-55)? ¿Cuál es la relación entre  $\Phi_p$  y  $\Phi_L$ ?

<sup>101</sup> R. W. Blue, V. C. F. Holm, R. B. Reiger, E. Fast y L. Heckelberg, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2710 (1952).

(c) La comparación de la definición de  $\Phi_p$  [obtenida en la parte (a)] y  $\Phi_L$  [de la Ec. (1-56)], conduce a una relación entre el factor de difusividad efectiva  $D_e$  en una tableta plana de catalizador, y la difusividad  $D$  para un solo poro. ¿Cuál es esta relación? Nótese que  $L$ , el espesor real de la mitad de la tableta en la Ec. (1-56), es la mitad de la longitud del poro. Nótese también que  $k_1$  en la Ec. (11-56) es igual a  $k_1 S_p$ .

(d) ¿Qué modelo simple de un catalizador poroso explica la relación entre  $D_e$  y  $D$ ? Suponga que se puede aplicar la ecuación de Wheeler que relaciona el radio y el volumen de poros y el área superficial [Ec. (11-23)].

11-13. Considérese el efecto de la difusión superficial sobre el factor de efectividad para una reacción gaseosa irreversible y de primer orden en un catalizador poroso. Suponga que las velocidades intrínsecas de adsorción y desorción de reactante en la superficie, son rápidas con respecto a la velocidad de la difusión superficial. Por tanto, se establece un equilibrio entre el reactante del gas en el poro y el adsorbido en la superficie. Suponga también que la expresión de equilibrio para la concentración es lineal. Derive una ecuación para el factor de efectividad en cada uno de los siguientes casos:

(a) Una placa porosa de catalizador (espesor  $L$ ) en la que la difusión sólo ocurre en una dirección perpendicular a la superficie de la placa.

(b) Un gránulo catalítico esférico de radio  $r$ .

Use la expresión de la difusividad efectiva total que corresponde a la Ec. (11-37) y proceda con un desarrollo similar al de la Sec. 11-7.

11-14. Un caso limitativo de resistencias intragranulares al transporte es el del factor de efectividad térmico.<sup>102</sup> En esta situación de cero resistencia a la transferencia de masa, la resistencia a la transferencia intragranular de calor es la única variable que establece la efectividad del gránulo. Suponga que el efecto de la temperatura sobre la velocidad puede representarse por medio de la función de Arrhenius, por lo que la velocidad en cualquier punto está dada por

$$r = A e^{-E/R_p T} f(C_p)$$

donde  $f(C_p)$  representa la dependencia de la concentración con respecto a la velocidad,  $r$  es la velocidad en la superficie externa del gránulo.

(a) Derive una forma adimensional de la ecuación diferencial para el perfil de temperatura dentro del gránulo, usando las variables

$$T^* = \frac{T}{T_s} \quad r^* = \frac{r}{r_s}$$

donde  $T_s$  es la temperatura en la superficie externa del gránulo (radio  $r_s$ ). ¿Cuáles son los coeficientes adimensionales en esta ecuación? Uno de los parámetros en los coeficientes debe ser la velocidad de reacción evaluada en la superficie exterior; es decir,

$$r_s = A e^{-E/R_p T_s} f(C_p)$$

(b) Derive una ecuación integral para el factor de efectividad, donde la integral sea una función del perfil adimensional de la temperatura.

(c) ¿Están los resultados de los puntos (a) y (b) limitados a una forma específica de  $f(C_p)$ , tal como una reacción de primer orden? (d) ¿Es de esperarse que el factor de efectividad térmico

¿, obtenido al resolver la ecuación integral de la parte (b), sea más aplicable a las reacciones exotérmicas o a las endotérmicas? (e) Determine el factor de efectividad como función de un coeficiente adimensional en el que intervenga  $\tau_r$ , y donde el otro coeficiente es  $E/R_p T_p = 20$ .

Una computadora digital facilitará la resolución numérica de las ecuaciones obtenidas en las partes (a) y (b).

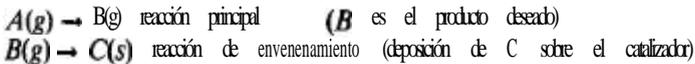
11-15. Cuando la velocidad intrínseca de deposición de un veneno en un catalizador poroso es muy rápida con respecto a la difusión intragranular, se produce un envenenamiento en la boca de los poros. Para estas condiciones, se puede usar un modelo de capas (Fig. 11-15) para cuantificar aproximadamente el efecto del envenenamiento sobre la velocidad de una reacción catalítica. Se presentó la Ec. (11-104) que muestra el efecto de los módulos de Thiele  $\Phi$ , sobre la reacción principal y el efecto del tamaño ( $\alpha$ ) de la capa envenenada sobre la velocidad. Demuestre cómo se puede obtener la Ec. (11-104) empezando con la Ec. (11-98) y

$$r_p = m_p \eta k_1 C_c$$

11-16. Se sabe que la actividad de un catalizador disminuye con el tiempo debido a la deposición de un veneno de la corriente de alimentación. La reacción de deposición del veneno es intrínsecamente lenta con respecto a la velocidad de difusión intragranular del veneno. La velocidad de disminución de la superficie catalíticamente activa está dictada por la reacción principal es de primer orden e irreversible. Además, es intrínsecamente rápida por lo que la resistencia a la difusión intragranular es alta. Obtenga una expresión que muestre la forma en que la velocidad de la reacción principal disminuye con el tiempo para una concentración constante  $C_p$  del veneno.

Ec. (11-108)  
rápida,

11-17. Como ilustración simple de un envenenamiento en serie (por ejemplo, por deposición de carbón en los procesos de cracking de hidrocarburos), considérense las siguientes reacciones:



La reacción principal es irreversible, de primer orden con respecto a A y su velocidad es directamente proporcional a la fracción de superficie catalítica no envenenada. La cinética de la reacción de envenenamiento obedece la Ec. (11-108) y su velocidad es lenta con respecto a la velocidad de transferencia intragranular de masa.

- (a) Para una reacción principal lenta (sin difusión intragranular), obtenga una ecuación que muestre cómo disminuye la velocidad con el tiempo.
- (b) Obtenga una expresión similar para una reacción principal intrínsecamente rápida (alta resistencia a la difusión intragranular).

11-18. El factor de la "eficiencia de mojado" en los reactores de lecho percolador introduce el problema de factores de efectividad en los granulos catalíticos con condiciones límite no uniformes. Considérense un ejemplo simple de este problema con un granulo catalizador cuya geometría corresponde al diagrama que se muestra a continuación. Una de las caras de la placa porosa tiene una concentración uniforme  $C_{1,s}$  y la concentración en la otra cara es  $C_{2,s}$ . Se define el factor de efectividad  $\eta$  para una reacción de primer orden en las paredes del poro en términos de:

$$\text{Velocidad [mol } k/(kg)(s)] = \eta k C_{1,s}$$

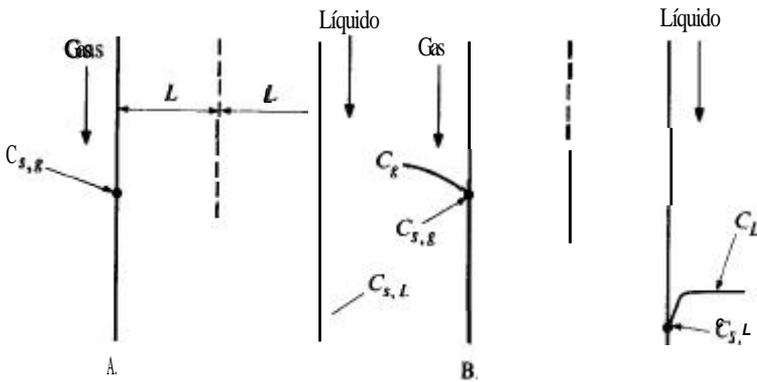
$k$  = constante de velocidad de primer orden,  $m^3/(kg)(s)$

$\rho_p$  = densidad de la placa catalítica porosa,  $kg/(m)^3$

$C$  = concentración del reactante en los poros,  $mol\ k/(m)^3$

A. Obtenga una expresión para  $\eta$  en términos del módulo de Thiele

$$\Phi = L(k/\rho_p D_e)^{1/2}$$



y de la relación de concentraciones

$$C_{s,g}/C_{s,l}$$

donde  $2L$  = espesor de la placa, m

$D_e$  = difusividad efectiva del reactante en la placa catalítica,  $m^2/s$

B. ¿Cómo se podrán introducir las resistencias externas a la transferencia de masa en ambas caras de la placa, para expresar la velocidad de reacción en términos de concentraciones globales  $C_g$  (véase el diagrama) y  $C_L$ ?



## REACTORES DE LABORATORIO -INTERPRETACION DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

En el Cap. 7 se dijo que, si se usan velocidades de reacción totales o globales, las ecuaciones de **diseño** para reactores heterogéneos son iguales que para los homogéneos. En el Cap. 13 utilizaremos esta simplificación al considerar el **diseño** de reactores heterogéneos. En los Caps. 10 y 11 se analizaron en detalle los efectos de los procesos de transporte externo e interno sobre la velocidad total. A manera de preparación para el **diseño** de reactores, conviene resumir la aplicación de estos resultados para relacionar las velocidades total e intrínseca en un centro catalítico.

Puesto que no es posible predecir ecuaciones de velocidad intrínseca (Cap. 9), es necesario determinarlas en base a datos de laboratorio. Estos datos consisten de mediciones de la velocidad total de reacción. La primera parte del problema radica en obtener la ecuación para la velocidad intrínseca a partir de datos de velocidad total. Puesto que los reactores de laboratorio son **pequeños** y relativamente económicos, existe bastante flexibilidad en su diseño. La construcción y las condiciones de operación pueden seleccionarse de manera que se reduzcan o se eliminen las diferencias entre las velocidades total e intrínseca, con lo cual es posible obtener ecuaciones más precisas para la velocidad intrínseca en base a datos experimentales. Se han desarrollado varios tipos de reactores de laboratorio que se **discutirán** en las **Secs.** 12-2 y 12-3.

Después de establecer la ecuación de velocidad en un centro catalítico, se tiene que usar nuevamente la relación entre las velocidades total e intrínseca, esta vez para obtener una velocidad total para un intervalo de condiciones de operación. Esta información es necesaria para **diseñar** el **reactor** a escala comercial. El tipo de reactor comercial estará determinado por factores económicos, y cualesquiera que sean los efectos de los procesos físicos, éstos deben incluirse en la evaluación de la velocidad total. Este aspecto del problema se discutirá en la **Sec.** 12-4.

Puesto que los objetivos son distintos, las mediciones de operación y los tipos de reactor suelen diferir para las unidades de laboratorio y a gran escala, y no es posible usar la velocidad total del reactor de laboratorio directamente en el **diseño** del

equipo comercial. Por ejemplo, las consideraciones económicas pueden requerir una velocidad diferente en el reactor a gran escala, lo que resulta en distintos coeficientes de transferencia externa de masa y de calor entre el gránulo catalítico y el fluido reaccionante. Si las resistencias externas son significativas, se presentará una velocidad total diferente en el reactor comercial para la misma velocidad intrínseca. De la misma manera, con distintos tamaños de gránulos catalíticos en el reactor comercial y en el de laboratorio, las velocidades totales serán diferentes si las resistencias internas son significativas. De esta forma, para obtener una velocidad total útil para **diseño**, es necesario primero reducir la velocidad total medida en el laboratorio a la velocidad intrínseca en el centro catalítico, para recombinarla con las resistencias físicas correspondientes a las condiciones de la operación comercial.

La relación entre las velocidades total e intrínseca no es siempre importante. Por regla general, la velocidad total será igual a la intrínseca cuando la etapa química en el centro catalítico sea muy lenta. La diferencia entre las dos velocidades aumenta a medida que se eleva la velocidad intrínseca, y para sistemas en los que la etapa química es extremadamente rápida, es importante tomar en cuenta con todo detalle los procesos de transferencia de masa y de calor. En los reactores catalíticos de lecho fijo, operando en condiciones normales, las resistencias externas son pequeñas. Sin embargo, las resistencias internas pueden ser importantes cuando las externas son despreciables. Por lo general sucede que las resistencias externas sólo son importantes cuando las resistencias intragranulares son más significativas.<sup>2</sup> Se debe tener cuidado en diferenciar claramente las resistencias a la transferencia de masa y de calor. Hemos visto (Sec. 10-2) que pueden existir grandes diferencias externas de temperatura aun cuando las de concentración sean bajas. En los reactores de lecho fijo fluidificado y de suspensión, donde las partículas catalíticas son pequeñas, se presenta una situación opuesta a la de los reactores de lecho fijo. En este caso, las resistencias son despreciables, pero las externas, especialmente en lo que se refiere a la transferencia de masa, pueden ser significativas. Como lo vimos en el Cap. II (Ej. 11-8), las resistencias a la transferencia de masa, tanto internas como externas, pueden ser importantes en los reactores de lecho fijo. En el Cap. 13 se vuelven a estudiar diversos tipos de efectos de transporte, al discutir la formulación de modelos para el **diseño** de reactores.

## 12-1 Interpretación de datos cinéticos de laboratorio

Supóngase que se ha medido la velocidad total en un reactor de **laboratorio** en un cierto intervalo de concentraciones y temperaturas para un solo **tamaño** de gránulos.

<sup>1</sup> Cuando se hacen comparaciones entre la velocidad total y la intrínseca, se entiende que se trata de la misma temperatura y concentración. Nótese que en un reactor operando a estado estable, las dos velocidades son siempre las mismas, pero la temperatura y composición en el fluido global (esto es, las condiciones generales) son diferentes de las correspondientes a un centro en el interior del gránulo catalítico (condiciones intrínsecas).

<sup>2</sup> Para gránulos porosos con una distribución uniforme del material catalítico. Si el catalizador solamente está depositado en la superficie externa del gránulo, esto no resulta cierto.

El primer paso consiste en determinar la concentración  $C_s$  y la temperatura,  $T_s$  superficiales en base a mediciones de valores globales por medio de las Ecs. (10-21) y (10-22), como en el Ej. 10-4: Después se usan la velocidad total y  $C_s$  y  $T_s$  para establecer la ecuación de velocidad. En este segundo paso se obtiene **simultáneamente** el efecto de las resistencias internas, esto es, el *factor de efectividad*. El segundo paso suele ser difícil cuando se presenta el caso general en el que existen gradientes de temperatura significativos dentro del gránulo catalítico. Para condiciones isotérmicas, es posible usar la **Ec.** (11-43) y la curva apropiada de la Fig. 11-8 para establecer tanto la velocidad intrínseca  $V(C)$  en la **Ec.** (11-43)] como el factor de efectividad. Por lo general, se hace necesario proceder a un método por tanteos. Los siguientes pasos describen este procedimiento de resolución:

1. Suponga una forma **de  $f(C)$**  (primer orden, segundo, etc.).
2. Suponga un valor de  $\eta$  para un determinado conjunto de datos experimentales ( $C_s, T_s$  Y  $r_p$ ).
3. Con la curva apropiada de la **Fig.** 11-8, obtenga  $\Phi$  y evalúe  $k$  en base a la expresión de definición de  $\Phi$  [por ejemplo, la **Ec.** (11-50) para una velocidad de primer orden en gránulos catalíticos esféricos].
4. Compruebe el valor supuesto de  $\eta$  empleando la **Ec.** (11-43).
5. Repita los pasos 2 a 4 para todos los grupos de datos, con objeto de determinar si la forma supuesta **de  $f(C)$**  es válida (para una ecuación de velocidad de primer orden, la evaluación consistirá en ver si  $k_1$  es constante para datos a diversas concentraciones pero a temperatura constante).
6. Finalmente, se **grafican** los valores de  $k$  a diferentes temperaturas en forma de **ln  $k$**  en función de  $1/T$  para obtener A y E en la ecuación de Arrhenius,  $k = Ae^{-E/R_sT}$

Los valores resultantes de A y E y la naturaleza **de  $f(C)$**  establecen la ecuación deseada para la velocidad intrínseca. En el Ej. 11-8 se ilustraron muchos de los aspectos de este procedimiento para reactores de lecho fijo. Obsérvese que en el Paso 3 tenemos que conocer o estimar la difusividad efectiva. En el Ej. 11-8, el valor de **D** se obtuvo a partir de datos experimentales, pues se midieron las velocidades para dos **tamaños** de partículas catalíticas. Por otra parte, la velocidad global puede medirse para partículas catalíticas **pequeñas** para las cuales  $\eta \rightarrow 1.0$ . En estas condiciones, las resistencias internas (y generalmente también las externas) al transporte son despreciables; la temperatura y la concentración globales pueden considerarse iguales a las que prevalecen en el centro catalítico y, por tanto, la velocidad observada y los datos de temperatura y concentración globales pueden usarse directamente para obtener  **$f(C)$**  y A y E. Este es el procedimiento que se ilustró en el Ej. 11-10.

Si los gradientes intragranulares de temperatura son significativos, es posible emplear un procedimiento analítico similar al del caso isotérmico, y así obtener una ecuación para la velocidad intrínseca. Sin embargo, el Paso 1 debe incluir ahora una suposición para la energía de activación así como **para  $f(C)$** . Los pasos subsiguientes para comprobar las suposiciones involucran a  $\beta$  y  $\gamma$ , tal como se definen en las Ecs. (11-79) y (11-80), puesto que  $\eta$  es ahora una función de estos parámetros así como de  $\Phi$ . Además de la difusividad efectiva, necesitamos la conductividad térmica

efectiva. Las incertidumbres de estas cantidades y el **análisis** complejo que se requiere para obtenerlas, limita severamente la utilidad del procedimiento para condiciones no isotérmicas. Por consiguiente, es preferible usar velocidades medidas para partículas **pequeñas**, o reactores de laboratorio en los cuales se eliminen las condiciones no isotérmicas.

En las investigaciones de laboratorio se usan reactores tubulares o de tanque con agitación, tanto integrales como diferenciales. Existen ciertas ventajas en el uso de reactores de tanque con agitación para estudios cinéticos. Se logra con ellos una operación de estado estable con condiciones de tiempo de residencia bien definidas, así como concentraciones uniformes en el fluido y en el catalizador sólido. Se puede obtener un comportamiento isotérmico de la fase fluida. Por mucho tiempo se han usado tanques con agitación para reactores homogéneos en fase líquida y de suspensión, y recientemente se han desarrollado reactores de este tipo para partículas catalíticas de gran **tamaño**. Las operaciones con recirculación (véanse las **Secs.** 49 y 4-10) de unidades de flujo tubular, combinan algunas de las ventajas del tanque con agitación y de los reactores diferenciales tubulares. Cuando se usa un reactor de tanque con agitación o uno diferencial, la velocidad total se obtiene directamente y puede iniciarse de inmediato el procedimiento de análisis ya descrito. Esta fue la situación que se presentó en los Ejs. 11-8 y **11-10**. Sin embargo, si se miden datos de un reactor *integral*, primero es necesario diferenciar dichos datos para obtener la velocidad global. Siguiendo otro método, la ecuación de velocidad supuesta puede integrarse para comparar los resultados con los datos experimentales. Para mediciones efectuadas en un reactor de flujo tubular empacado con gránulos catalíticos, el balance de masa es, suponiendo un flujo tapón,

$$r_p dW = F dx \quad (12-1)$$

donde  $r_p$  = velocidad total de reacción por unidad de masa de catalizador  
 $W$  = masa de catalizador  
 $F$  = velocidad de alimentación del reactante  
 $x$  = conversión del reactante

La **Ec.** (12-1) es la misma que se desarrolló para reactores homogéneos [**Ec.** (3-17)] excepto que  $W$  ha reemplazado al volumen del reactor y  $r_p$  está basada en una unidad de masa de catalizador. Si el volumen de la mezcla reaccionante es constante (temperatura, presión y número de moles constantes) y  $C_0$  es la concentración de la alimentación, entonces  $dx = -(1/C_0)dC_b$ , por lo que la **Ec.** (12-1) se transforma en

$$\frac{W}{F} = \int \frac{dx}{r_p} = -\frac{1}{C_0} \int \frac{dC_b}{r_p} \quad (12-2)$$

Nótese que  $C_b$  es la concentración del *remante* en la corriente *global*.

El procedimiento de interpretación se ilustra en el Ej. 12-1 para la reacción



sobre gránulos catalíticos de  $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los datos del reactor integral se midieron en condiciones isotérmicas. El análisis se ha simplificado debido a que la ecuación de velocidad intrínseca es de primer orden (a la presión fija que existe en el reactor). Por tanto, las resistencias externas e internas a la transferencia de masa pueden combinarse en la forma simple que se muestra en la **Ec. (11-86)**. Ambas resistencias son significativas bajo algunas condiciones, y el análisis permite una evaluación cuantitativa de estas resistencias.

**Ejemplo 12-1.** Wakao y cols.<sup>3</sup> estudiaron la conversión de ortohidrógeno a parahidrógeno en un reactor de flujo tubular y lecho fijo (0.50 plg de DI) en condiciones isotérmicas de  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura del nitrógeno líquido). La alimentación contenía una fracción molar de  $p\text{-H}_2$  de  $y_{b,i} = 0.250$ . El valor de equilibrio a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  es  $y_{\text{eq}} = 0.5026$ . El catalizador es Ni sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y tiene una área superficial de  $155\text{ m}^2/\text{g}$ . La fracción molar de  $p\text{-H}_2$  en la corriente de salida del reactor se midió para diferentes velocidades de flujo y presiones y para tres tamaños de catalizador: partículas granulares de diámetro esférico equivalente, 0.127 mm, partículas granulares de 0.505 mm y de gránulos cilíndricos de  $1/8 \times 1/8$  plg nominales.

En la Tabla 12-1 se muestran la velocidad de flujo, la presión y la composición medidas.

La reacción es reversible y se cree que es de primer orden. Además, la fuerte adsorción de hidrógeno reduce la velocidad. Los conceptos del Cap. 9 sugieren

Tabla 12-1 Datos experimentales

Tipo de Catalizador	Masa de catalizador en el reactor, g	Presión, lb/plg <sup>2</sup>	Velocidad de flujo, cm <sup>3</sup> /medida a 0 °C (cm)	Fracción molar de $p\text{-H}_2$ gas de salida (%)
Gránulos cilíndricos, $1/8$ plg	2.55	40	30.1	0.3790
			67.7	0.3226
			141.0	0.2886
		100	26.7	0.411
			58.6	0.3416
			400	28.7
Partículas de 0.505 mm	1.13	100	78.5	0.3480
			24.2	0.4261
			147.0	0.2965
		400	35.8	0.4300
			77.1	0.3485
			77.1	0.3485
Partículas de 0.127 mm	0.739	100	40.6	0.3378
		400	68.5	0.3381

<sup>3</sup> Noriaki Wakao, P. W. Selwood y J. M. Smith, *AIChE J.*, 8, 478 (1962).

que una suposición lógica para la ecuación de velocidad en un centro catalítico (una ecuación de velocidad intrínseca) sería

$$r = f(C) = \frac{k_c(C_o - C_p/K)}{1 + K_a(C_o + C_p)} \quad (\text{A})$$

donde  $r$  = velocidad de reacción, moles  $g/(s)(g \text{ catalizador})$

$C_o, C_p$  = concentraciones de ortohidrógeno y parahidrógeno en la fase gaseosa en un centro catalítico, moles  $g/cm^3$

$k_c$  = constante de equilibrio para la reacción,  $cm^3/(g \text{ de catalizador})(s)$

$K$  = constante de equilibrio para la reacción  $o-H_2 \rightleftharpoons p-H_2$

$K_a$  = constante de adsorción en la ecuación de velocidad

Compruebe la validez de la ecuación de velocidad propuesta y evalúe las constantes  $k_c$  y  $K_a$ . Calcule además los factores de efectividad para los **gránulos de  $1/8$  plg.** Se dispone de los siguientes datos adicionales:

Viscosidad del  $H_2$  a  $-196^\circ C$  =  $348 \times 10^{-7}$  poises

Difusividad del  $H_2$  a  $-196^\circ C$  =  $\begin{cases} 0.0376 \text{ cm}^2/s & \text{a } 40 \text{ psig} \\ 0.0180 \text{ cm}^2/s & \text{a } 100 \text{ psig} \\ 0.00496 \text{ cm}^2/s & \text{a } 400 \text{ psig} \end{cases}$

Número de Schmidt

para el  $H_2$  a  $-196^\circ C$  =  $\mu/\rho \mathcal{D}_{H_2} = 0.78$

Densidad del catalizador

(partículas 0 gránulos) =  $1.91 \text{ cm}^3$

Fración de espacios vacíos

en los lechos catalíticos,  $\epsilon_B$  =  $0.33$

**SOLUCIÓN:** El volumen de la mezcla reaccionante es constante para cualquier corrida. Si se supone un comportamiento de flujo tapón, se puede aplicar la **Ec.** (12-2). Los datos de la Tabla 12-1 representan resultados de un reactor integral.

Para usarlos, es necesario integrar la **Ec.** (12-2) y esto requiere que la velocidad se exprese en términos de  $C_b$ . Cuando las diferencias externas de composición son significativas y la ecuación de velocidad no es de primer orden, esto resulta difícil. La diferencia  $C_b - C_s$  variará en dirección axial, por lo que, para lograr la integración, se tiene que recurrir a un tedioso procedimiento de tanteos por etapas. En este caso, la velocidad intrínseca es de primer orden, por lo que la integración de la **Ec.** (12-2) es simple y analítica.

La presión y la concentración totales de una corrida **són** uniformes en el reactor, por lo que la **Ec.** (A) puede escribirse como

$$r = k_1 \left( C_o - \frac{C_i}{K} \right) = k_1 C_o - k_1' C_p \quad (\text{B})$$

donde

$$k_1 = \frac{k_c}{1 + K_a C_i} \quad (\text{C})$$

En la **Sec.** 2-10 vimos que, para reacciones reversibles de primer orden, las Ecs. (2-62) y (2-63) muestran que la **Ec.** (B) puede escribirse como

$$r = \frac{k_1(K+1)}{K} [C_o - (C_o)_{eq}] \quad (D)$$

donde  $(C_o)_{eq}$  es la concentración de equilibrio del ortohidrógeno a la **temperatura** involucrada. Puesto que la concentración total de hidrógeno es constante ( $C_t = C_o + C_p$ ),

$$C_o - (C_o)_{eq} = C_t - C_p - [C_t - (C_p)_{eq}] = (C_p)_{eq} - C_p \quad (E)$$

Entonces, la **Ec.** (D) puede escribirse como

$$r = \frac{k_1(K+1)}{K} [(C_p)_{eq} - C_p] = \frac{k_1(K+1)}{K} (C_{eq} - C) \quad (F)$$

La **Ec.** (F) es para la velocidad intrínseca en un centro catalítico, por lo que  $C$  es la concentración de  $p\text{-H}_2$  en un centro dentro del **gránulo** catalítico. Para transformar esto a una velocidad para el gránulo,  $r_p$ , esto es, para considerar la resistencia interna a la transferencia de masa, usamos la **Ec.** (11-43) para obtener

$$r_p = \eta \frac{k_1(K+1)}{K} (C_{eq} - C_s) \quad (G)$$

donde, ahora, la concentración  $C_s$  en la superficie **externa** del gránulo ha sustituido a  $C$ . Después se obtiene la relación entre  $C_s$  y  $C_b$  igualando la velocidad de transferencia de masa (por unidad de masa) de la **Ec.** (10-1) con la velocidad de reacción,

$$r_p = k_m a_m (C_s - C_b) = \eta \frac{k_1(K+1)}{K} (C_{eq} - C_s) \quad (H)$$

donde  $a_m$  es la superficie externa por unidad de masa, o  $6/d_p \rho_p$ , para un **gránulo** esférico. Eliminando  $C_s$  en las dos formas de la **Ec.** (H) se obtiene

$$r_p = \frac{C_{eq} - C_b}{d_p \rho_p / 6k_m + K / [\eta k_1 (K+1)]} = K (C_{eq} - C_b) \quad (I)$$

donde

$$\frac{1}{K} = \frac{d_p \rho_p}{6k_m} + \frac{K}{\eta k_1 (K+1)} \quad (J)$$

<sup>4</sup> Puesto que de aquí en adelante solo usaremos concentraciones de

$p\text{-H}_2$ , se omitió el subíndice  $p$ .

La **Ec. (1)** es la expresión requerida para la velocidad en términos de la concentración global de p-H. Es la forma de la **Ec. (11-86)** aplicable a una reacción reversible de primer orden.

El parámetro  $K$  es constante en todo el reactor para cada corrida. Por consiguiente, cuando se sustituye la **Ec. (1)** en la **Ec. (12-2)**, la integración resulta simple. Nótese que  $dC_p = -dC_s$ , por lo que la **Ec. (12-2)** para el p-H, se transforma en

$$\frac{w}{F_p} = \frac{1}{(C_b)_1} \int_1^2 \frac{dC_b}{K(C_{eq} - C_s)} = \frac{-1}{(C_b)_1 K} \ln \frac{C_{eq} - (C_b)_2}{C_{eq} - (C_s)_1} \quad (K)$$

donde los subíndices 1 y 2 representan condiciones de entrada y salida, respectivamente. Suponiendo un comportamiento de gas ideal tenemos

$$(C_b)_1 = \frac{(y_b)_1}{R_g T} p_t$$

La velocidad de alimentación de  $p\text{-H}_2$  es  $F_t(y_b)_1$ . En términos del **total** de velocidad de alimentación y de fracciones molares, La **Ec. (K)** puede escribirse como

$$\frac{w}{F_t} = \frac{R_g T}{p_t K} \ln \frac{y_{e1} - (y_b)_2}{y_{e1} - (y_b)_1} \quad (L)$$

Los datos de la Tabla 12-1 dan  $(y_b)_2$  para diversos valores de velocidad de alimentación. Además,  $y_{eq} = 0.5026$  y  $(y_b)_1 = 0.250$ ; Por tanto, es posible calcular valores de  $K$  para cada corrida. Por ejemplo, para la primera corrida a 40 psig con los gránulos de  $\frac{1}{8}$  plg,

$$\frac{w}{F_t} = \frac{255}{30.1/22,400} = 1890 \text{ (g catalizador)/(mol g)}$$

Entonces, de la **Ec. (L)**,

$$1890 = - \frac{R_g T}{p_t K} \ln \frac{0.5026 - 0.3790}{0.5026 - 0.250}$$

$$\frac{R_g T}{p_t K} = 2640 \text{ (s)(g catalizador)/(mol g)}$$

$$\frac{1}{K} = 2640 \frac{(40 + 14.7)/14.7}{82(273 - 196)} = 1.56 \text{ (g catalizador)/(s)/cm}^3$$

En la columna 5 de la Tabla 12-2 se muestran los resultados para las demás corridas.

Si la forma de la ecuación de velocidad intrínseca es satisfactoria,  $K$  debe ser constante a una determinada presión. Los valores de  $1/K$  de la Tabla 12-2 son **prácticamente** constantes para un catalizador y una presión fijos. Los **result-**

Tabla 122 Resultados calculados para la reacción  $o\text{-H}_2 \rightleftharpoons p\text{-H}_2$ .

Tipo de catalizador	Masa de catalizador g	$p$ , psig	$W/F$ (g catalizador) (s)(mol g)	$1/K$ , (g catalizador) (s)/cm <sup>3</sup>	$d_p \rho_p / 6k_m$ , (g catalizador) (s)/cm <sup>3</sup>	$\eta k_1$ , cm <sup>3</sup> (s) (g catalizador)
Gránulos cilíndricos, 1/4 plg	255	40	1,890	1.56	0.12	0.348
		40	839	1.47	0.08	0.361
		40	403	1.46	0.06	0.359
		100	2,120	2.80	0.25	0.197
		100	969	2.65	0.18	0.203
		400	1,980	7.18	0.90	0.080
		400	724	6.60	0.60	0.084
Partículas de 0.505 mm	1.13	100	1,040	1.07	0.008	0.472
		100	171	1.04	0.005	0.485
		400	701	2.50	0.020	0.202
		400	325	2.93	0.024	0.173
Partículas de 0.127 mm	0.739	100	404	1.06	0.0006	0.474
		400	240	2.51	0.0017	0.200

tados para otros tamaños de catalizador pueden diferir, pues K incluye los efectos de las resistencias externa e interna a la transferencia de masa.

El siguiente paso consiste en evaluar y separar la resistencia externa al transporte de masa por medio de la Ec. (J). El coeficiente de transferencia de masa  $k_m$  puede estimarse con la Ec. (10-10). Con la primera corrida como ejemplo,

$$\text{Area del tubo reactor} = \frac{\pi}{4} d_t^2 = \frac{\pi}{4} (2.54)^2 = 1.27 \text{ cm}^2$$

$$G = \frac{30.1(2.016)}{22,400(1.27)} = 2.12 \times 10^{-3} \text{ g/(s)(cm}^2\text{)}$$

$$d_p = \frac{1}{8}(2.54) = 0.318 \text{ cm}$$

$$\text{Re} = \frac{d_p G}{\mu} = \frac{0.318(2.12 \times 10^{-3})}{348 \times 10^{-7}} = 20$$

Con la Ec. (10-10) para este número de Reynolds se obtiene

$$j_D = \frac{0.458}{0.33} (20)^{-0.407} = 0.41$$

Usando este resultado en la Ec. (10-9),

$$k_m = \frac{j_D G}{\rho} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{-2/3} = \frac{0.41(2.12 \times 10^{-3})}{1.18 \times 10^{-3}} (0.78^{-2/3}) = 0.87 \text{ cm/s}$$

donde  $1.18 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$  es la densidad del hidrógeno a 40 psig y  $-1^\circ \text{C}$ . La resistencia externa está dada por el primer término de la parte derecha de la Ec. (J),

$$\frac{d_p \rho_p}{6k_m} = \frac{0.318(1.91)}{6(0.87)} = 0.12 \text{ (g catalizador)(s)/cm}^3$$

**Cálculos** similares para las demás comidas dieron los resultados de la columna 6 en la Tabla 12-2. La comparación de  $1/K$  y  $d_p \rho_p / 6k_m$  muestra que la resistencia externa es importante solamente para los gránulos de  $1/8$  plg. Aun en este caso, la contribución externa a la resistencia total es inferior al 10% para todas las comidas excepto para la de 400 psig. En el caso más severo, la **contribución** externa es  $0.90/7.18$ , o 13% del total. Para los dos **tamaños** de partícula más **pequeños**, dicho valor sería bastante bajo. Estos resultados son típicos e ilustran la afirmación relativa a la poca importancia de las resistencias externas para partículas pequeñas en reactores de lecho fijo.

Puesto que la resistencia externa es significativa para algunas corridas con **gránulos** de  $1/8$  plg, se puede esperar que la resistencia interna también sea importante. Esto puede establecerse al evaluar  $\eta$ . Se puede usar la Ec. (J) para separar la resistencia externa de  $K$ . Usando los datos para la primera corrida.

$$\eta k_1 (K + 1) = K - \frac{d_p \rho_p}{6k_m} = 156 - 0.12 = 144 \text{ (g catalizador)(s)/cm}^3$$

La constante de equilibrio  $K$  es

$$K = \frac{(C_p)_{eq} \cdot p_t(y_p)_{eq}}{(C_a)_{eq} \cdot p_t(y_a)_{eq}} = \frac{0.5026}{1 - 0.5026} = 1.01$$

Por lo que

$$\eta k_1 = \frac{K}{K + 1} \left( \frac{1}{1.44} \right) = \frac{1.01}{2.01} \left( \frac{1}{1.44} \right) = 0.348 \text{ cm}^3/(\text{s})(\text{g catalizador})$$

En la última columna de la Tabla 12-2 se dan los valores calculados de esta forma para todas las corridas.

Si sólo se dispusiera de  $\eta k_1$  para los gránulos de  $1/8$  plg, tendríamos que aplicar el procedimiento por etapas previamente descrito, suponiendo una **difusividad** efectiva y usando la Fig. 11-8 y los valores de  $\eta k_1$  para encontrar  $k_1$ . Sin embargo, los datos para las partículas **pequeñas** nos permiten usar otro procedimiento basado en  $\eta = 1$  para estas partículas. Puesto que se conoce  $\eta k_1$  para los dos **tamaños** más **pequeños**, podemos afirmar que el valor de  $\eta$  **para las partículas** es unitario. Para un aumento que cuadruple el diámetro de las partículas (0.505 contra 0.127 mm) los datos de la Tabla 12-2 muestran que  $\eta k_1$  es esencialmente constante a una presión fija. Puesto que  $\Phi_2$ , y por tanto,  $\eta$ , varían con el diámetro [véase la Ec. (11-50)] para  $\eta < 1$ , es evidente que para ambos **tama-**

ños de partículas **pequeñas**,  $\eta = 1$ . Por consiguiente; los valores de  $\eta k_1$  de las partículas en la Tabla 12-2 son iguales a  $k_1$ . Podemos usar estos resultados para evaluar  $k_c$  y  $K_a$ , empleando la **Ec. (C)**. Promediando los tres valores para 100 psig se tiene

$$\frac{0.472 + 0.485 + 0.474}{3} = \frac{k_c}{1 + K_a C_t}$$

$$C_t = \frac{P_t}{R_g T} = \frac{114.7/14.7}{82(77)} = 1.23 \times 10^{-3} \text{ mol g/cm}^3$$

Por lo que

$$0.477 = \frac{k}{1 + 1.23 \times 10^{-3} K_a} \quad (\text{M})$$

Análogamente, a 400 psig,

$$0.192 = \frac{k_c}{1 + 4.46 \times 10^{-3} K_a} \quad (\text{N})$$

La solución de las Ecs. (M) y (N) para  $k_c$  y  $K_a$  nos da

$$K_a = 1.06 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{mol g}$$

$$k_c = 1.1 \text{ cm}^3/(\text{g catalizador})(\text{s})$$

Estas dos constantes dependen solamente de la temperatura. Si se hubiera contado con datos a una serie de temperaturas, se podría haber **graficado**  $\ln k_c$  en función de  $1/T$  para obtener la energía de activación  $E$  y el factor de frecuencia  $A$  de acuerdo con la ecuación de Arrhenius. La constante de equilibrio de adsorción **sería** entonces una función exponencial de la temperatura, de acuerdo con la ecuación de tipo **van't Hoff**,

$$\frac{d(\ln K_a)}{dT} = \frac{A}{R_g T^2}$$

Con esto se ha completado el análisis para la forma supuesta de la **velocidad** intrínseca [**Ec. (A)**]. Los resultados **sólo** pueden considerarse como ilustrativos. Para una evaluación precisa de  $k_c$  y  $K_a$  se necesitarían muchos datos **más** a diversas presiones y velocidades de flujo (valores de  $W/F$ ). Se podría entonces llevar a cabo un **análisis** estadístico para obtener los mejores valores de  $k_c$  y  $K_a$ .

Aunque  $\eta k_1$  tuvo el mismo valor para los dos **tamaños** de partículas **pequeños**, la Tabla 12-2 muestra que  $\eta k_1$  es insignificamente menor para los **gránulos** de  $1/8$  plg. (La comparación debe hacerse a la misma **presión**, pues tanto  $k_1$  como  $\eta$  varían **con la presión**.) Por consiguiente, existe una considerable **resistencia interna** a la **transferencia** de masa. Podemos evaluar  $\eta$  a partir de los **datos** de  $\eta k_1$  usando la **Ec. (C)**. Por ejemplo, a 40 psig,

Tabla 12-3 Factores de efectividad para **gránulos de 1/8 plg**

$p$ , psig	$C_t$ , moles/cm <sup>3</sup> (g catalizador)(s)	$k_1$ , cm <sup>3</sup> /g catalizador(s)	$\bar{\eta}$
40	$0.59 \times 10^{-3}$	0.68	0.53
100	$1.23 \times 10^{-3}$	0.48	0.42
400	$4.46 \times 10^{-3}$	0.19	0.42

$$k_1 = \frac{k_c}{1 + K_a C_t} = \frac{1.1}{1 + 1.06 \times 10^3 (0.59 \times 10^{-3})} = 0.68$$

Entonces,

$$\bar{\eta} = \frac{\eta k_1}{k_1} = \frac{(0.348 + 0.361 + 0.359)(\frac{1}{3})}{0.68} = 0.53$$

Este es un valor promedio para el factor de efectividad a 40 psig. Los resultados por las otras presiones se muestran en la Tabla 12-3.

Las conclusiones de este ejemplo pueden resumirse como sigue:

1. La forma de primer orden de la ecuación de velocidad con un término de adsorción en el denominador concuerda con los datos.
2. Para los gránulos de 1/8 plg, tanto el transporte de masa interno como el externo retardan la velocidad. La resistencia interna a la transferencia de masa es apreciable, como lo indican los valores de  $\eta$  del orden de 0.5. La resistencia externa rara vez excedió del 10% del total.
3. Para partículas catalíticas **pequeñas**, las resistencias externa e interna resultan despreciables, por lo que los datos para estas partículas pudieron usarse con grandes ventajas y así calcular las constantes de la ecuación de velocidad intrínseca.

## 12-2 Reactores de laboratorio homogéneos

Aunque nuestro mayor interés en este capítulo son los reactores de laboratorio heterogéneos, conviene considerar brevemente los sistemas homogéneos. Las mediciones experimentales representan la influencia de la velocidad intrínseca y los efectos del mezclamiento. El problema de obtener la velocidad intrínseca a partir de los datos observados es menos difícil que para las reacciones heterogéneas. Los métodos de análisis de los dos extremos de mezclamiento -flujo tubular ideal y tanque con agitación **ideal**- y los casos intermedios, se consideraron en los Caps. 4 y 6. Para resultados precisos, es deseable contar con una operación **isotérmica**. El funcionamiento de tanque con agitación ideal puede lograrse fácilmente en la mayoría de los reactantes de laboratorio. El de flujo tubular es más difícil de obtener. Sin embargo, con reactores diferenciales el flujo no ideal no produce problemas, pues a conversiones bajas el efecto

de una distribución de tiempos de residencia es **pequeño**.<sup>5</sup> Tanto los reactores de tanque con agitación como de flujo tubular son comunes en las unidades de laboratorio. Las reacciones gaseosas por lo general se estudian en reactores de flujo tubular, y para sistemas líquidos se usan ambos tipos. Los reactores integrales de flujo tubular no son convenientes para el estudio de reacciones complejas, debido a la dificultad de obtener ecuaciones de velocidad con los datos observados. Esta dificultad se ilustró en la **Sec. 4-5**, donde vimos que solamente se pueden obtener relaciones analíticas de reacciones de polimerización para reactores de tanque con agitación.

Los estudios de laboratorio analizados en los Ejs. 4-3 y 4-5 para las reacciones del metano y el vapor de azufre, ilustran el aparato y los procedimientos típicos para reactores de flujo tubular diferenciales e integrales. Matsuura y **cols.**<sup>6</sup> proporcionan un ejemplo de un reactor diferencial de laboratorio para una reacción catalítica homogénea.

Tal como ya se ha mencionado, el reactor *por lotes* con recirculación (que se muestra en la Fig. 12-1) combina algunas de las ventajas de la operación de tanque con agitación y de flujo tubular. Con altas velocidades de circulación y un volumen de reactor **pequeño** con respecto al volumen total del sistema, la conversión por cada pasada es muy baja. En cada pasada por el reactor se está operando **diferencialmente** pero, sin embargo, la conversión resulta significativa después de un cierto periodo. Esto representa una ventaja cuando es difícil efectuar mediciones precisas de los **pequeños** cambios de concentración que se requieren para un reactor diferencial de flujo tubular. Además, la recirculación aumenta la capacidad calorífica de la corriente en el reactor, con lo cual se reducen los gradientes de temperatura. El sistema reaccionante se carga con una alimentación en condiciones apropiadas, extrayendo muestras para **análisis** en forma periódica. Supóngase que el curso de la reacción se detecta por medio de análisis del producto. Los datos proporcionarían entonces una

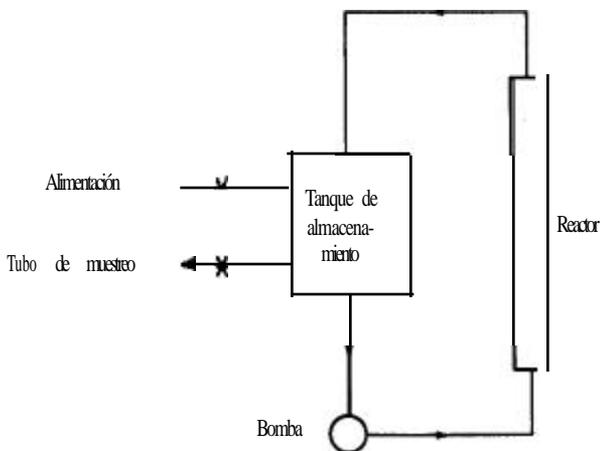


Fig. 12-1 Reactor por lotes con recirculación de tipo de flujo tubular.

<sup>5</sup> K. G. Denbigh, "Chemical Reactor Theory", 1965.

<sup>6</sup> T. Matsuura, A. E. Cassano y J. M. Smith,

curva como la de la Fig. 12-2. Si todo el sistema está a la misma composición, se puede aplicar la Ec. (4-32) escrita para el producto. Esto es

$$r = \frac{V_t dC}{V_R dt} \quad (12-3)$$

donde  $V_R$  = volumen del reactor

$V_t$  = volumen total (reactor + tuberías + tanque de almacenamiento)

$C$  = concentración del producto

La pendiente de la curva de  $C$  en función de  $t$ : la Fig. 12-2 proporciona la velocidad en cualquier momento (o para cualquier composición) durante la corrida. Analizando los datos para corridas con diferentes composiciones iniciales y otras corridas a varias temperaturas, se puede obtener una ecuación de velocidad que incluya a la energía de activación. Cassano y cols.<sup>7</sup> proporcionan descripciones del aparato y del procedimiento de análisis para una reacción gaseosa (descomposición de acetona). Existen ejemplos<sup>8</sup> de reactores por lotes con recirculación para fase líquida. La validez de la suposición de que la composición es uniforme en todo el sistema, depende del grado de mezclado en el tanque de almacenamiento, del volumen del mismo con respecto al de la totalidad del sistema y de la conversión por pasada en el reactor (véase la Sec. 4-9). Si las mediciones a diferentes velocidades de circulación producen las mismas velocidades de reacción, ello quiere decir que prácticamente se logran

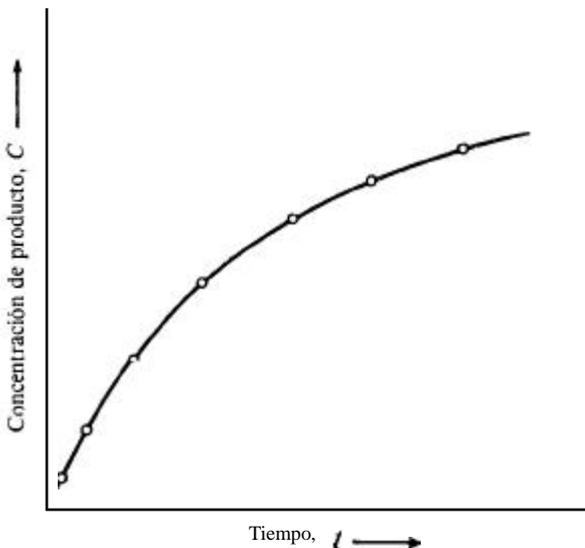


Fig. 12-2 Resultados experimentales en un reactor por lotes con recirculación.

<sup>7</sup> A. E. Cassano, T. Matsuura y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, 7, 655 (1968).

<sup>8</sup> La fotopolimerización homogénea de estireno ha sido estudiada en un reactor por lotes con recirculación por Ibarra, *AIChE J.*, 20,404 (1974). La cinética de la fotodescomposición homogénea del ácido 2, 4-diclorofenoxiacético ha sido investigada por Boval [*Chem. Eng. Sci.*, 28, 1661 (1973)] en un reactor similar.

estas condiciones. El aparato puede diseñarse en tal forma que los volúmenes del reactor y de las tuberías de conexión sean **pequeños** con respecto al del tanque de almacenamiento. En el estudio relativo a la acetona, el reactor y las tuberías tenían un volumen de unos  $63 \text{ cm}^3$  y el del tanque de almacenamiento era de  $5500 \text{ cm}^3$ . Con las velocidades de circulación usadas, el tiempo de residencia promedio fue de aproximadamente 0.20 s en el reactor y 17 s en el tanque de almacenamiento. Bajo estas condiciones, el cambio de concentración de reactante por pasada fue de sólo 0.0055% para una variación de concentración de **1%/h** en el tanque de almacenamiento.

Tal como vimos en la **Sec. 4-10**, el reactor de recirculación puede operarse en régimen estable y continuo. Al aumentar la velocidad de recirculación, las condiciones se aproximan a las del comportamiento de tanque con agitación ideal. Las relaciones de recirculación (velocidad de recirculación a velocidad de alimentación) de 15 o más, suelen ser suficientes para lograr resultados cercanos a la operación de tanque con agitación.

### 12-3 Reactores de laboratorio heterogéneos

Los reactores de flujo tubular operados en régimen diferencial, integral o de **recirculación**, son muy comunes para investigar la cinética de las reacciones catalíticas **gas-sólido**. En el Ej. 12-1 se discutió un caso de operación integral. Otro ejemplo es un estudio de la isomerización de **hexano**.<sup>9</sup> Las ilustraciones de reactores diferenciales que incluyen detalles experimentales son la **oxidación**<sup>10</sup> del  $\text{SO}_2$ , la **hidrógenación**<sup>11</sup> del  $\text{C}_2\text{H}_4$ , la oxidación del hidrógeno<sup>\*</sup> y la oxidación del monóxido de **carbono**.<sup>12</sup> Biskis y Smith<sup>13</sup> estudiaron la hidrogenación de  $\alpha$ -metilestireno en un reactor intermitente con recirculación. La corriente líquida (con **hidrógeno** disuelto) se alimentaba con pulsaciones al fluir sobre las partículas catalíticas, para poder reducir la resistencia externa al transporte de masa. Los reactores de lecho percolador se han llegado a operar con un sistema de combinación para la hidrogenación de  **$\alpha$ -metilestireno**: se recircula un lote de líquido entre el lecho catalítico y el tanque de almacenamiento, mientras que el hidrógeno gaseoso fluye continuamente en una pasada por el **lecho**.<sup>15</sup>

Los reactores de lecho fijo tienen la desventaja de que las resistencias externas e internas, y especialmente estas últimas, pueden ser significativas. Se han **diseñado** reactores de laboratorio especiales para reducir al mínimo estas resistencias. **Carberry**<sup>16</sup> y **Weekman**<sup>17</sup> han discutido varios tipos. Se puede usar la forma de **recir-**

<sup>9</sup> A. Voorhies, Jr., y R. G. Beecher. Presentado en la 61a. **convención** anual del *AIChE*, Los Angeles, Dic. 1-5, 1968.

<sup>10</sup> R. W. Olson, R. W. Schuler y J. M. Smith, *Chem. Eng. Progr.*, **42**, 614 (1950).

<sup>11</sup> A. C. Pauls, E. W. Comings y J. M. Smith, *AIChE J.*, **5**, 453 (1959).

<sup>12</sup> J. A. Maymo y J. M. Smith, *AIChE J.*, **12**, 845 (1966).

<sup>13</sup> S. Otani y J. M. Smith, *J. Catalysis*, **5**, 332 (1966).

<sup>14</sup> E. R. Biskis y J. M. Smith, *AIChE J.*, **9**, 667 (1963).

<sup>15</sup> Mordechai Herskowitz, R. G. Carbonell y J. M. Smith, *AIChE J.*, **25**, 272 (1979).

<sup>16</sup> J. J. Carberry, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 39 (1964).

<sup>17</sup> V. W. Weekman, Jr., *AIChE J.*, **20**, 833 (1974).

**culación** para reducir las resistencias externas al transporte, aumentando la velocidad de recirculación, lo cual eleva la turbulencia en el fluido alrededor de las partículas catalíticas. Se puede obtener el mismo resultado haciendo girar en un tanque una canasta que contenga los **gránulos** catalíticos. La Fig. 12-3 muestra un reactor de recirculación (reactor de Berty) en el que la velocidad del propulsor permite un control de la velocidad de recirculación, independiente de la velocidad de alimentación. La Fig. 12-4 ilustra el reactor de canasta giratoria.\*\* En ambos tipos, un aumento de la velocidad de rotación reduce las resistencias externas al transporte y logra un comportamiento de tanque ideal con agitación. Bennett y cols.<sup>19</sup> han estudiado estos reactores y llevaron a cabo experimentos para evaluar sus características. En lugar de hacer girar el catalizador, Ford y **Perlmutter**<sup>20</sup> insertaron en un recipiente con agitación un cilindro conteniendo un catalizador depositado. Los estudios relativos a la deshidrogenación en fase vapor del alcohol **sec-butílico** indicaron que se lograba un funcionamiento de tanque con agitación.

En los estudios cinéticos de laboratorio se han empleado también varios reactores de un solo gránulo o tableta de catalizador. <sup>21</sup> Por lo general se usan tabletas de gran **tamaño** para facilitar la medición de perfiles intragranulares de temperatura y presión, cuando se trata de evaluar los efectos de las resistencias internas al transporte. Dichos reactores no son convenientes para establecer la ecuación de velocidad intrínseca. En una unidad de un solo gránulo catalítico el fluido circundante suele estar bien mezclado, por lo que es posible usar el comportamiento de tanque con agitación ideal para interpretar los datos experimentales. Se ha estudiado\*\* el efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad global de la reacción en un recipiente esférico conteniendo un solo gránulo catalítico grande.

Se han usado muchas unidades de laboratorio y condiciones de operación especializadas. **Sinfelt**<sup>23</sup> ha experimentado haciendo pasar *alternativamente* reactantes y materiales inertes a través de un reactor de flujo tubular. Este sistema de operación es ventajoso cuando la actividad del lecho fijo de **gránulos** catalíticos cambia con el tiempo. Se ha propuesto\*\* un sistema en el que los reactantes fluyen a través de un catalizador de tipo semiconductor poroso, calentado por inducción, para el estudio de la cinética de reacciones de alta temperatura (500 a 2000 °C). Harrison y cols.<sup>25</sup> describen detalladamente un microrreactor automático para la investigación de reacciones catalíticas; se incluyen especificaciones de equipo y procedimientos de control.

<sup>18</sup> D. G. Tajbl, J. B. Simmons y J. J. Carberry, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5, 17 (1866).

<sup>19</sup> C. O. Bennett, M. B. Cutlip y C. C. Yang, *Chem. Eng. Sri.*, 27, 2255 (1972).

<sup>20</sup> F. E. Ford y D. D. Perlmutter, presentado en la 55a. Convención anual del AIChE, Chicago, Dic. 26, 1962.

<sup>21</sup> R. Balder y E. E. Petersen, *Chem. Eng. Sci.*, 23, 1287 (1968); S. Otani y J. M. Smith, *J. Catalysis*, 5, 332 (1966); J. A. Maymo y J. M. Smith, *AIChE J.*, 12, 845 (1966); N. Waker, M. R. Rao y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, 3, 127 (1964).

<sup>22</sup> K. Patel y J. M. Smith, *J. Catal.*, 40, 383 (1975).

<sup>23</sup> J. H. Sinfelt, *Chem. Eng. Sci.*, 23, 1181 (1968).

<sup>24</sup> W. E. Ranz y B. A. Byckel, presentado en la 55a. Convención Anual del AIChE, Chicago, Dic. 26, 1968.

<sup>25</sup> D. P. Harrison, J. W. Hall y H. F. Rase, *Ind. Eng. Chem.*, 57 (1), 18 (1965).

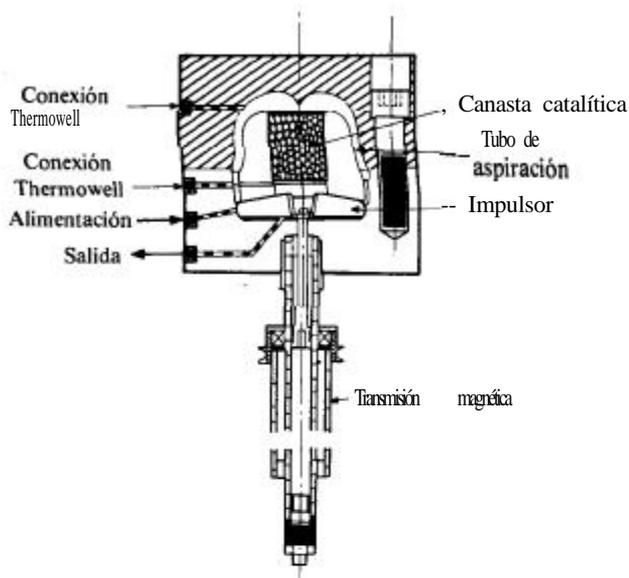


Fig. 12-3 Reactor de flujo con recirculación (tipo Berty).  
*M. Berty, Chem. Eng. Prog., 70(5), 78, mayo de 1974.*

(Reproducido con permiso de J.

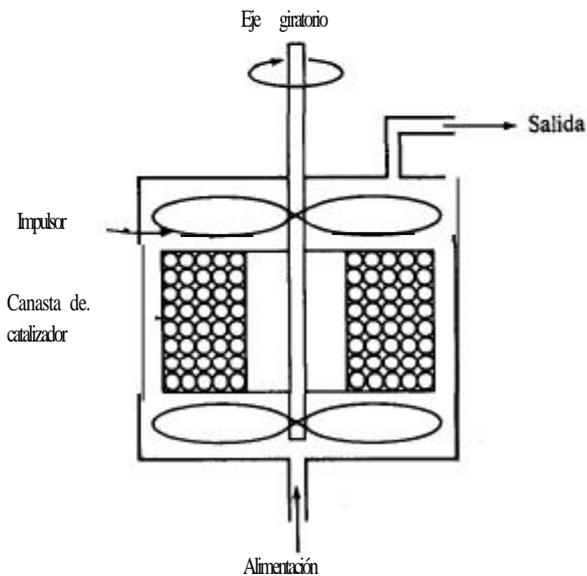


Fig. 12-4. Reactor catalítico de canasta giratoria. [Tomado de D. G. Tajbí, J. B. Simmons y J. J. Carberry, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, 5, 17 (1966)].

## 12-4 Cálculo de la velocidad total

Para el **diseño** de reactores es necesario calcular la velocidad total en todas las posiciones del reactor, a partir de las concentraciones globales, la temperatura y las condiciones del flujo. El procedimiento es esencialmente inverso al descrito en la **Sec.** 12-1. No se requieren cálculos tan complicados, pues se conoce la ecuación de la velocidad intrínseca [ $r = f(C) \exp(-E/RT)$ ]. Cuando los gradientes intragranulares de temperatura son significativos, se requieren tanto una conductividad térmica efectiva,  $k_e$ , como la difusividad efectiva. En los Ejs. 10-4 y 10-9 se ilustra cómo se toman en cuenta las transferencias externas de masa y calor. Para reactores de lecho fijo y de lecho percolador. En esta sección deseamos tomar en cuenta los efectos tanto *internos* como *externos* para el cálculo de la velocidad **total**.<sup>26</sup> Para un caso **isotérmico** necesitamos la **Ec. (10-1)** para la difusión externa

$$r_p = k_m a_m (C_b - C_s),$$

y la **Ec. (11-43)** para la difusión interna,

$$r_p = \eta f(C_s).$$

Además, se requieren también la relación entre  $\eta$  y  $\Phi$  y la expresión de definición de  $\Phi$ . En la Fig. 11-8 se muestran ejemplos de estas relaciones para ecuaciones de velocidad intrínseca de orden cero, primero y segundo. Los cálculos se ilustran en el Ej. 12-2.

**Ejemplo 12-2** Usando la ecuación de velocidad intrínseca **obtenida** en el Ej. 12-1, calcule la velocidad total para la reacción  $o\text{-H}_2 = p\text{-H}_2$  a 400 psig (2.86 x 10<sup>3</sup> kPa abs) y -196 °C (77 K) en un punto en el que la fracción molar del **ortot**hidrógeno en la corriente de gas global, es 0.65. El reactor es el mismo descrito en el Ej. 12-1; esto es, es una unidad de lecho fijo con un tubo de 0.50 plg de DI y con granúlos catalíticos cilíndricos de  $\frac{1}{8} \times \frac{1}{8}$  plg de Ni sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La velocidad superficial de masa del gas en el reactor es 15 lb/(h)(pie<sup>2</sup>) [o 0.0204 kg/(m<sup>2</sup>)(s)]. La difusividad efectiva puede estimarse en base al modelo de poros en desorden, suponiendo que la difusión es predominantemente en los **macropo**ros, donde la difusión de Knudsen no es significativa. La macroporosidad de los granúlos es 0.36. Las demás propiedades y condiciones corresponden a los del Ej. 12-1.

**SOLUCIÓN:** La ecuación de velocidad intrínseca del Ej. 12-1 es

$$r = \frac{1.1(C_o - C_p/K)}{1 + 1.06 \times 10^3 C_i} \quad \text{moles/(g catalizador)(s)} \quad (\text{A})$$

<sup>26</sup> Esto se hizo en el Ej. 11-8, así como en el Ej. 12-1 de este capítulo, para el problema inverso de evaluar una ecuación de velocidad intrínseca.

Se mostró que esta expresión puede escribirse en términos de concentraciones de  $p\text{-H}_2$  [Ec. (F) del Ej. 12-1] como

$$r = \frac{k_1(K+1)}{K} (C_{eq} - C)_p$$

Entonces, la forma específica de la Ec. (11-43) para la velocidad de esta reacción es [Ec. (G) del Ej. 12-1]

$$r_p = \eta \frac{k_1(K+1)}{K} (C_{eq} - C_s)_p$$

donde

$$k_1 = \frac{k_c}{1 + K_a C_1} = \frac{1.1}{1 + 1.06 \times 10^3 C_1}$$

Esta ecuación puede combinarse ahora con la Ec. (10-1), expresada en concentraciones de  $p\text{-H}_2$ , para eliminar la concentración superficial  $C_s$ . Entonces se procede a escribir la velocidad en términos de la concentración global  $C_b$ . En el Ej. 12-1 [Ec. (I)] esto resultaba en

$$r_p = \frac{C_{eq} - (C_b)_p}{d_p \rho_p / 6k_m + K / [\eta k_1 (K + 1)]}$$

El problema se ha reducido a la evaluación de  $\eta$ ,  $k_1$  y  $k_m$  que se sustituyen en la Ec. (1) para obtener la velocidad total. Calculamos primero  $k_m$  usando las propiedades del Ej. 12-1:

$$G = 15 \frac{454}{3,600(2.54)^2(12)^2} = 2.03 \times 10^{-3} \text{ g/(s)(cm}^2\text{)}$$

$$[0.203 \times 10^{-2} \text{ kg/(s)(m}^2\text{)}]$$

$$Re = \frac{0.318(2.03 \times 10^{-3})}{348 \times 10^{-7}} = 19$$

En base a la Ec. (10-10) para  $Re = 19$  se tiene

$$j_D = 0.41$$

Entonces,  $k_m$  está dada por la Ec. (10-9) como

$$k_m = \frac{j_D G}{\rho} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{-2/3} = \frac{0.41(2.03 \times 10^{-3})}{8.95 \times 10^{-3}} (0.78^{-2/3})$$

$$= 0.11 \text{ cm/s } (0.11 \times 10^{-2} \text{ m/s})$$

En este caso, la densidad del  $H_2$  400 psig y  $-196^\circ C$  es  $8.95 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ .  
 La concentración total de  $H_2$  a 400 psig es

$$C_t = \frac{P_t}{R_g T} = \frac{414.7/(14.7)}{82(77)} = 4.46 \times 10^{-3} \text{ g mol/cm}^3 \text{ (} 4.46 \text{ mol kg/m}^3\text{)}$$

A esta concentración total

$$k_1 = \frac{11}{1 + (1.06 \times 10^3)(4.46 \times 10^{-3})}$$

$$= 0.19 \text{ cm}^3/(\text{g catalizador})(\text{s}) \text{ [o bien, } 8.63 \times 10^{-5} \text{ m}^3/(\text{kg catalizador})(\text{s})]$$

De acuerdo con el modelo de poros en desorden, la difusividad efectiva para la difusión en macroporos está dada por la Ec. (11-30). Si la transferencia de masa se verifica únicamente por difusión global, la Ec. (11-28) muestra que  $\bar{D}_v = \mathcal{D}_{AB}$ , por lo que

$$D_e = \mathcal{D}_{AB} \epsilon_M^2 = 0.00496(0.36)^2 = 6.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ (} 6.4 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s)}$$

En el Ej. 11-6 se comprobó que se puede usar la curva de la Fig. 11-8 para una cinética de primer orden en el caso de una reacción reversible de primer orden, siempre y cuando

$$\Phi'_s = \frac{r_s}{3} \sqrt{\frac{k_1(K+1)\rho_p}{K D_e}}$$

Usando los valores que acabamos de calcular para  $k_1$  y  $D_e$  se tiene

$$\Phi'_s = \frac{0.318}{2(3)} \sqrt{\frac{0.19(1.01+1)(1.91)}{1.01(6.4 \times 10^{-4})}} = 1.8$$

Entonces de la Fig. 11-8,  $\eta = 0.43$

La velocidad total ya puede obtenerse de la Ec. (I) del Ej. 12-1. Para  $(y_e)_b = 0.65$ ,

$$(C_r - C_b)_p = C_t(y_{eq} - y_r) = 4.46 \times 10^{-3} [0.5026 - (1 - 0.65)]$$

$$= 6.8 \times 10^{-4} \text{ mol g/cm}^3 \text{ (} 6.81 \times 10^{-1} \text{ mol kg/m}^3\text{)}$$

Por lo que

$$r_p = \frac{6.8 \times 10^{-4}}{0.318(1.91)[6(0.11)] + 1.01[0.43(0.19)(1.01+1)]} = \frac{6.8 \times 10^{-4}}{0.92 + 6.15}$$

$$= 0.96 \times 10^{-4} \text{ mol g/(g catalizador)(s)} \text{ [o } 0.96 \text{ mol kg/(kg catalizador)(s)]}$$

Se puede usar el mismo procedimiento para calcular la velocidad total para cualquier otra posición en el reactor. Debido a que la reacción es de primer orden, el factor de efectividad es independiente de las concentraciones y, por consiguiente, de la posición. Para otras ecuaciones de velocidad intrínseca,  $\Phi$  y  $\eta$  dependen de la concentración de reactivos, tal como se ilustra en la Fig. 11-8. Para estos casos, el factor de efectividad varía de punto a punto en el reactor causando las correspondientes variaciones de la velocidad total (véase el Prob. 12-6).

Además, puesto que la reacción es de primer orden,  $C_s$  puede eliminarse fácilmente entre las Ecs. (10-1) y (11-43), para expresar la velocidad total en forma explícita en términos de  $C_s$  [Ec. (1) del Ej. 12-1]. Para otras cinéticas, el método más simple sería una resolución por etapas.

Finalmente, la cinética de primer orden permitió mostrar directamente la importancia relativa de las resistencias a la difusión con respecto a la velocidad total. Las cantidades 0.92 y 6.15 del denominador de la última ecuación, son una medida de las resistencias a la difusión externa y a la difusión interna más a la reacción. El valor de  $\eta$  divide a esta última en resistencia a la difusión interna y resistencia a la reacción intrínseca en el interior de los centros catalíticos.

Cuando las diferencias de temperatura interna y externa son significativas, se seguirá una solución por tanteos para determinar la velocidad total con valores dados de  $C_b$  y  $T_b$ , independientemente del orden de la ecuación de velocidad intrínseca. Se necesita la conductividad térmica efectiva,  $k_e$ , así como  $D_s$ . Se puede aplicar la Ec. (10-1) y es indispensable relacionar  $T_b$  y  $T_s$  por medio de la Ec. (10-13) escrita como

$$r_p(-\Delta H) = ha_m(T_s - T_b)$$

Para tomar en cuenta los posibles gradientes internos de temperatura, se usa la Ec. (11-42) en vez de la (11-43). Puesto que la función de Arrhenius expresa el efecto de la temperatura sobre la velocidad intrínseca, la Ec. (11-42) puede escribirse como

$$r_p = \eta f(C_s) e^{-E/R_s T_s} \tag{12-4}$$

donde  $\eta$  es una función de  $\Phi$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , tal como se describió en la Sec. 11-1. Estas relaciones son suficientes para calcular la velocidad total con valores dados de  $T_b$  y  $C_b$ . Un procedimiento consiste en suponer valores de  $T_s$  y  $C_s$  y calcular  $\eta$  a partir de  $\Phi$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , tal como se describió en la Sec. 11-1. Después se obtiene  $r_p$  de la Ec. (12-4) y, finalmente, se determinarán  $C_s$  y  $T_s$  con las Ecs. (10-1) y (10-13). Si los valores calculados de  $C_s$  y  $T_s$  no concuerdan con los supuestos, el proceso se repite hasta lograrlo. Cuando se obtiene una concordancia, la Ec. (12-4) proporciona la velocidad total. El método requiere conocer la relación de  $\eta$  con  $\Phi$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  para la ecuación de la velocidad intrínseca. En la Fig. 11-13 se muestra esta relación para una velocidad de primer orden.

Al principio de este capítulo se mencionó que, por lo general, aunque no siempre las resistencias interna y externa son importantes, y discutimos asimismo los criterios fundamentales. En la Sec. 10-3 se obtuvieron métodos cuantitativos para

evaluar  $C_a - C_b$  y  $T_s - T_b$ . En el Cap. II se establecieron las Ecs. (11-59) y (11-83) como criterios cuantitativos para la importancia de las resistencias internas a las transferencias de masa y de calor. Si los cálculos preliminares sugieren que las resistencias interna o externa son despreciables, la determinación de la velocidad total se simplifica. Por ejemplo, si la resistencia externa a la transferencia de masa es despreciable, entonces  $C_a \rightarrow C_b$ , y no se necesita la **Ec.** (10-1).

### 12-5 Estructura del diseño de reactores

Antes de considerar los aspectos cuantitativos del **diseño** de reactores heterogéneos, que se discutirá en el Cap. 13, conviene analizar el problema en forma general. Resulta apropiado presentar una perspectiva de la metodología, debido a la **interrelación** entre los estudios de laboratorio y los reactores a gran escala; es decir, el propósito de los estudios de laboratorio consiste en obtener una ecuación de velocidad útil para **diseñar** el reactor comercial.

Supóngase que se ha descubierto una nueva reacción química, o un nuevo ejemplo de una reacción ya conocida. El producto tiene posibilidades económicas prometedoras. Se han preparado y evaluado muestras de dicho producto, **habiéndose** completado un análisis económico preliminar. Se decide proseguir con los cálculos y el trabajo experimental necesarios para diseñar un reactor comercial y así fabricar el producto. En la **Fig.** 12-5 se representa la estructura general del problema. Los conceptos de la derecha indican las disciplinas cinéticas involucradas en las etapas

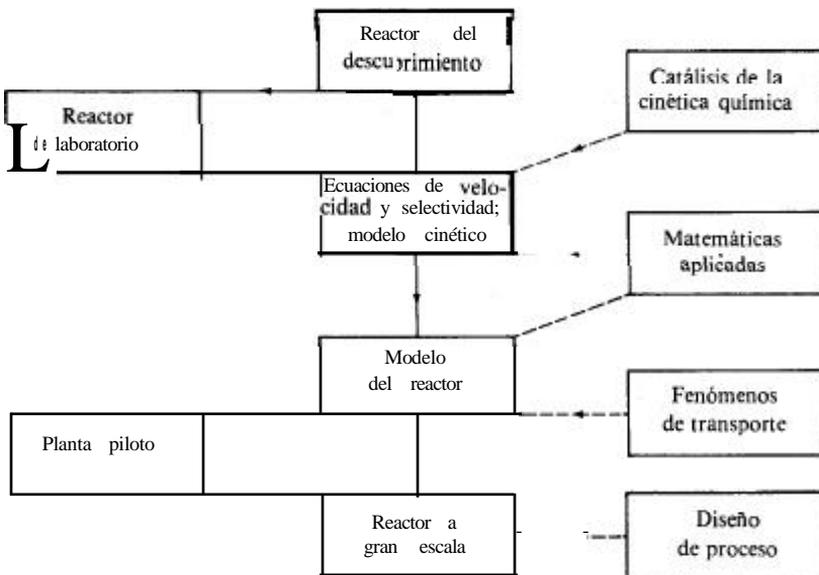


Fig. 12-5 Estructura del diseño de reactores. [Tomado de J. M. Smith, Chem. Eng. Prog., 64, 78 (1968).]

entre el descubrimiento de la reacción y el reactor a gran escala. La trayectoria **vertical**, del reactor del descubrimiento al **tamaño** comercial, es un camino ideal y generalmente hipotético. Implica que las ecuaciones de velocidad intrínseca y de selectividad pueden determinarse con datos obtenidos en el reactor del descubrimiento. Por lo general esto es imposible, ya que este reactor no se ha diseñado de acuerdo con los conceptos discutidos en las **Secs.** 12-2 y 12-3. Por consiguiente, es necesario construir un reactor de laboratorio con el objeto de obtener las ecuaciones de la velocidad intrínseca y de la selectividad. Los **cálculos** para esta etapa se ilustraron en el Ej. 12-1.

Después de haber establecido la ecuación de la velocidad intrínseca, ésta se utiliza para desarrollar un modelo matemático del reactor a gran escala. El primer paso consiste en determinar la velocidad total en cualquier punto del reactor, tal como se ilustra en el Ej. 12-2. Para completar el modelo se derivan ecuaciones que **den** la conversión y las selectividades en la corriente de producto en términos de las condiciones de operación propuestas. Estas ecuaciones y su resolución son el tema del Cap. 13.

En principio es posible ir directamente del modelo del reactor a la unidad a gran escala por medio de la última etapa vertical de la Fig. 12-5. No obstante, esto también suele ser inadecuado y se requiere una planta piloto. La planta piloto puede omitirse si el tratamiento de los procesos **físicos** del modelo (distribución de velocidades, mezclado, etc.) es adecuado para predecir sus efectos sobre la conversión y la selectividad, pero esto no sucede con frecuencia. Por tanto, una de las funciones de la planta piloto es evaluar el modelo del reactor. La planta piloto es importante también para investigar problemas de materiales de construcción, corrosión, instrumentación, procedimientos de operación y control -todos ellos importantes en una unidad a gran escala-. La planta piloto tiene limitaciones. No es un aparato económico o técnicamente apropiado para obtener ecuaciones de velocidad intrínseca, para desarrollar un catalizador, estudiar los efectos de corrientes de alimentación contaminadas o evaluar la vida de un catalizador. Se usa eficientemente para su principal propósito: ayudar al ingeniero químico a obtener un modelo adecuado para el reactor a gran escala. Sirve como unidad de ensayo para determinar qué tan bien se pueden combinar algunos efectos **macro** como las variaciones de temperatura y velocidad, con las ecuaciones de velocidad, para predecir las velocidades de fabricación de los productos. La planta piloto se puede usar también para producir cantidades pequeñas para estudios de mercadeo.

El cálculo o proyección comercial del proceso de una reacción implica la aplicación directa de los resultados de una unidad de laboratorio, para determinar el **tamaño** y las condiciones de operación de una unidad a gran escala. Evita el proceso de dos etapas que se utilizó en este capítulo al evaluar las ecuaciones de velocidad a partir de datos de laboratorio para usarlas en el **diseño** de la unidad comercial. La simplicidad de la proyección comercial es muy atractiva aunque, desafortunadamente, no se usa con frecuencia para el **diseño** de reactores químicos. Por ejemplo, para mantener una semejanza geométrica y dinámica en un reactor catalítico de lecho fijo, sería lógico pensar en un gránulo catalítico de mayor **tamaño** en el reactor comercial que en el de laboratorio. Sin embargo, al usar gránulos más grandes se introducirían resistencias intragranulares más considerables, lo que afectaría seriamente a la

velocidad total, destruyéndose así la similitud inicial. aspectos de los reactores de lecho fijo. comercial de diversos tipos de reactores.

En los reactores homogéneos no **isotérmicos**, el calculo comercial directo es muy peligroso, pues es difícil tomar en cuenta las diferencias de condiciones de transferencia térmica en la unidad de laboratorio y en el reactor a gran escala. Cuando se toman precauciones para obtener la misma velocidad total e iguales condiciones de transferencia de calor (por ejemplo, basándose en una operación adiabática o **isotérmica**), los conceptos de proyección comercial pueden ser valiosos. En el Ej. 12-3 se proporciona una ilustración. Johnstone y **Thring**<sup>29</sup> describen los criterios de similitud en los que se basan los métodos de proyección comercial.

Es relativamente simple demostrar que la interacción de los requerimientos de la reacción con los geométricos y de transferencia de calor, es lo que limita la valla de la proyección comercial de un reactor catalítico de lecho fijo. Supóngase que la caída de presión no tiene efecto sobre la velocidad y que existe un flujo tapón. El balance de masa para el reactante está dado por la **Ec.** (12-2) como

$$\frac{W}{F} = \int_0^{x_e} \frac{dx}{r_p}$$

donde **x** es la conversión en el **efluente** del reactor y **r<sub>p</sub>** la velocidad total. Supóngase que se están considerando reactores de flujo tapón de diferentes geometrías para la misma reacción química. La **Ec.** (12-2) expresa que **W/F** será **igual** para todos los reactores, siempre y cuando el valor de la integral sea el mismo. Para que la integral sea constante y así determinar una composición de la alimentación y un cierto nivel de conversión en el efluente, la velocidad total debe depender únicamente de la conversión. Este es un criterio necesario y suficiente para el cálculo comercial. Si se cumple esta condición, es posible obtener la misma conversión para reactores de cualquier geometría ajustando el valor de **W/F**.

La restricción de que la velocidad total sea una función únicamente de la conversión es la clave del procedimiento de proyección comercial. Examinemos lo que significa. En primer lugar, elimina la posibilidad de resistencias intragranulares, pues de no ser así, el **tamaño** de los gránulos catalíticos afectaría a la velocidad total. Por ejemplo, el peso del catalizador, **W**, puede permanecer constante reduciendo el **tamaño** de los gránulos y aumentando su número. Si las resistencias intragranulares fueran importantes, el valor de **r<sub>p</sub>** variaría. Análogamente, se excluyen las resistencias externas, pues si éstas fueran significativas, la velocidad sería una función del flujo. Por consiguiente, la **Ec.** (12-2) es adecuada para proyección comercial sólo

<sup>27</sup> John Beek, en T. B. Drew, J. W. Hoopes, Jr. y Theodore Vermeulen (Ed), "Advances in Chemical Engineering", Vol. 3, Pág. 259, Academic Press, Inc., New York, 1962.

<sup>28</sup> H. F. Rase, "Chemical Reactor Design for Process Plants", Vols. I y II, John Wiley & Sons, New York, 1977.

<sup>29</sup> R. E. Johnstone y M. W. Thring, "Pilot Plants, Models and Scale-up Methods in Chemical Engineering", McGraw-Hill Book Company, New York, 1957. El Cap. 15 describe métodos de proyección comercial de reactores **químicos** y, en especial, describe los problemas de proyección de los tipos heterogéneos.

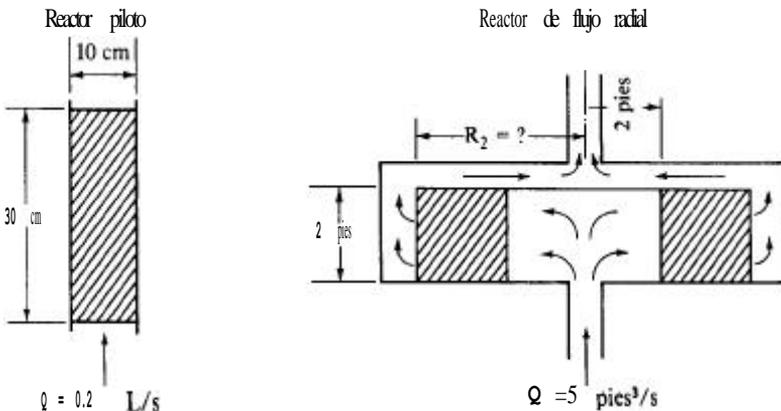
cuando la velocidad total está determinada por la velocidad intrínseca de la etapa química en el interior del gránulo catalítico. Además, la totalidad del reactor debe operar **isotérmica** o adiabáticamente. De otra forma, la velocidad se vuelve una función de la temperatura además de la conversión. La condición adiabática es **permisible**, pues un balance de energía proporciona una relación específica entre la **temperatura** y la conversión por lo que la velocidad puede expresarse exclusivamente en términos de la conversión [véase la **Ec. (5-17)**].

**Ejemplo 12-3.** Una planta piloto para una reacción catalítica líquido-sólido consiste de un lecho cilíndrico de 5 cm de radio empacado a una profundidad de 30 cm con gránulos catalíticos de 0.5 cm. Cuando la velocidad de alimentación del líquido es 0.2 L/s, la conversión del reactante al producto deseado es 80%. Para reducir la caída de presión se propone un reactor de flujo radial (Fig. 12-6) para la unidad a escala comercial. La alimentación entrará a una velocidad de 5 pie<sup>3</sup>/s y tendrá la misma composición a la usada en la planta piloto. El radio interno del lecho anular debe ser 2 pies y su longitud también de 2 pies. **¿Cuál** deberá ser el radio externo del lecho para lograr una conversión de **80%**?

En ambos reactores se emplearán los mismos gránulos catalíticos. Los estudios de laboratorio han demostrado que las resistencias externas de este sistema son despreciables. El calor de reacción es pequeño, por lo que la operación **isotérmica** es factible. Supóngase un flujo tapón, así como que la densidad del líquido reaccionante no cambia con la conversión. La densidad global del catalizador en cualquiera de los dos reactores es 1.0 g/cm<sup>3</sup>.

**SOLUCIÓN:** Bajo las condiciones señaladas, la velocidad total es una función exclusiva de la conversión. Puesto que se desea la misma conversión en ambos reactores, la integral en la **Ec. (12-2)** debe ser la misma. Por tanto,

$$\left(\frac{W}{F}\right)_{\text{piloto}} = \left(\frac{W}{F}\right)_{\text{radial}} \tag{A}$$



**Fig. 12-6** Proyección comercial de un reactor cilíndrico a una unidad radial de lecho fijo.

La velocidad molar de alimentación  $F$  del reactante es igual a  $QC_0$ , donde  $Q$  es la velocidad volumétrica de flujo y  $C_0$  la concentración del reactante en la alimentación. Entonces, si  $V$  es el volumen del lecho catalítico y  $\rho_B$  es su densidad, la Ec. (A) se transforma en

$$\frac{\rho_B}{C_0} \left( \frac{V}{Q} \right)_{\text{piloto}} = \frac{\rho_B}{C_0} \left( \frac{V}{Q} \right)_{\text{radial}}$$

Sustituyendo valores numéricos se tiene

$$\left( \frac{V}{Q} \right)_{\text{radial}} = \frac{\pi(5^2)(30)}{0.2(1,000)} = 3.75\pi, \text{ s}$$

$$V_{\text{radial}} = 3.75\pi(5) = 18.75\pi, \text{ pies}^3$$

Para obtener este volumen en el reactor de flujo radial, el radio externo,  $r_2$  está dado por

$$\pi L(r_2^2 - r_1^2) = \pi(2)(r_2^2 - 4) = 18.75\pi$$

$$r_2 = 3.7 \text{ pies}$$

Este resultado muestra que el diámetro externo del reactor de flujo radial debe ser de unos 7.5 pies para un diámetro interno de 4 pies.

En los primeros cursos de ingeniería de la cinética química, suele ser útil ilustrar los principios estudiados con experimentos de laboratorio de reacciones adecuadas. Anderson,<sup>30</sup> proporciona una descripción detallada de las reacciones químicas, equipo, procedimientos experimentales y métodos para analizar resultados, desarrollados por una institución educacional. Son de especial interés los datos reales obtenidos por grupos de estudiantes. Se describen experimentos para determinar el funcionamiento de reactores por lotes, de tanque con agitación y tubulares con una reacción homogénea (hidrólisis del anhídrido acético). Se estudia la catálisis heterogénea en reactores de lecho fijo, con la deshidrogenación y la deshidratación del isopropanol como reacciones. Se han llevado a cabo otros experimentos del comportamiento de lechos fluidificados, difusión y reacción en gránulos catalíticos, difusión en lechos empacados, estabilidad de los reactores, reacciones biológicas y análisis químicos por cromatografía. Este reporte proporciona una fuente de información muy conveniente para un curso de laboratorio de ingeniería de las reacciones químicas.

<sup>30</sup> J. B. Anderson, "A Chemical Reactor Laboratory for Undergraduate Instruction", departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Princeton, Princeton, N. J., septiembre, 1968.

**PROBLEMAS**

**12-1.** Un reactor por lotes con recirculación (Fig. 12-1), operado diferencialmente y usado en la fotólisis en fase gaseosa de la acetona, tiene un volumen de 62.8 cm<sup>3</sup>, mientras que el volumen total del sistema es 6620 cm<sup>3</sup>. Se efectuaron corridas a 97 °C y 870 mm de Hg a diferentes concentraciones iniciales de acetona en helio. A continuación se muestran datos típicos para la conversión de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> para diversas concentraciones iniciales (moles gramo por litro). Los productos de la fotólisis son principalmente C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y CO, de acuerdo con la reacción general



Por tanto, la velocidad de descomposición de la acetona puede determinarse midiendo la conversión a etano en la mezcla reaccionante. Las mediciones preliminares mostraron que la composición del sistema era esencialmente uniforme, indicativo de un buen mezclado en el tanque de almacenamiento (Fig. 12-1) y de una velocidad de recirculación suficientemente alta para que la conversión en cada pasada por el reactor fuera muy **pequeña**.

(a) Calcule la velocidad de descomposición de acetona para cada corrida. (b) Evalúe las constantes  $k_1$  y  $k_2$ , suponiendo que la expresión de velocidad corresponde a la forma

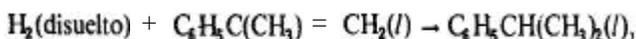
$$r = \frac{k_1 C}{1 + k_2 C}$$

donde C es la concentración de acetona.

t, h	Conversión a C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , %				
	4.66 x 10 <sup>-3</sup>	4.62 x 10 <sup>-3</sup>	1.99 x 10 <sup>-3</sup>	1.33 x 10 <sup>-3</sup>	1.27 x 10 <sup>-3</sup>
0	0	0	0	0	0
0.5	0.6	0.5	0.8	1.0	1.0
1.0	0.9	0.75	1.4	1.35	1.45
2.0	1.85	1.65	3.0	3.30	3.55
3.0	2.80	2.30	4.50	5.0	5.45
4.0	3.65	3.15	6.05	6.65	7.20
5.0	4.60	3.90	7.50	8.25	8.95

REFERENCIA: A. E. Cassano, T. Matsuuray J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, 7,655 (1968); 4.66 x 10<sup>-3</sup>, etc., son concentraciones iniciales de acetona.

122. Se ha estudiado la hidrogenación en fase líquida del  $\alpha$ -metilestireno a cumeno,



en un reactor por lotes con recirculación a 80 psia y 55 °C.<sup>31</sup> El reactor se empacó con esferas de 1/4 plg de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conteniendo 0.5% de paladio en peso en la superficie exterior como catalizador. La reacción se estudió analizando micromuestras del líquido reaccionante a diversos in-

<sup>31</sup> E. G. Biskis y J. M. Smith, *AIChE J.*, 9, 667 (1963).

tervalos de tiempo. La velocidad de recirculación era tal que la conversión por pasada en el reactor era muy baja. El líquido reaccionante se mantuvo siempre saturado de hidrógeno. Los datos para dos corridas son como sigue:

	Corrida C4	Corrida C5
Moles de $\alpha$ -metilestireno en la carga $t = 0$		21.9
Masa de catalizador en el reactor, g		307
<b>t, h</b>	Fracción molar de cumeno	
0	0.0264	0.1866
4	0.0530	0.2114 (4.5 h)
8	0.0810	0.2332
105	0.0995	0.2552 (11.5 h)
175	0.1518	
215	0.1866	

(a) Para cambios de composición integrales (durante una misma corrida) sería de esperarse que la relación fracción molar-tiempo fuera una curva; no obstante, se obtiene una relación lineal. ¿Qué significa esto con relación a la cinética de la reacción? (b) Calcule velocidades de hidrogenación en base a los datos proporcionados. La solubilidad del hidrógeno en el líquido es muy baja.

123 Se planea desarrollar un método de ensayo para medir la actividad de diversos catalizadores. En el laboratorio se dispone de un reactor pequeño de lecho fijo. Se usará una misma reacción gaseosa para evaluar todos los catalizadores. El método de **análisis** de la corriente de producto es bastante preciso, pero no lo suficiente para justificar una operación de reactor diferencial. Por tanto, la muestra de cualquier catalizador evaluado debe ser en cantidad suficiente para obtener conversiones de más de 30%. Los valores de velocidad de alimentación, temperatura, presión, composición de la alimentación y del **efluente** (o conversión) y masa del catalizador en el reactor se medirán rutinariamente. La actividad se definirá como la relación entre una variable medida para un catalizador y el valor de la misma variable para un catalizador patrón. La variable seleccionada debe ser una medida real de la velocidad intrínseca de reacción en un centro catalítico.

(a) Sugiera un método para operar el reactor en tal forma que se obtenga la actividad para cualquier catalizador. Es decir, describa qué variables se **mantendrán** constantes durante una corrida en el reactor integral, así como las variables que se mantendrán constantes para el catalizador evaluado y el patrón de comparación. Mencione, además, la variable cuyo valor servirá para formular la actividad. Como ilustración de las diversas variables que se pueden usar están el **tamaño** del gránulo catalítico, la velocidad de masa del gas en el reactor y la temperatura.

(b) En la parte (a) no se tomó en consideración el esfuerzo experimental necesario para llevar a cabo las pruebas de actividad que se intentan. Supóngase que el procedimiento ideal descrito en (a) requiere un esfuerzo excesivo. Proponga una alternativa, quizá menos conveniente, pero con una operación **más** simple.

124 En el Ej. 10-7 se calcularon los coeficientes de transferencia de masa  $k_L$  y  $k_c$  en un reactor de suspensión, a partir de datos de la oxidación catalítica de  $\text{SO}_2$  en una suspensión acuosa de partículas de carbón activado. Se incluyeron (Tabla 10-5) las velocidades de reacción para dos **tamaños** de partículas.

A. En el Ej. 10-7, no se consideró la posibilidad de una resistencia a la difusión **intragranular**; esto es, la constante de velocidad aparente  $k$  de la **Ec. (D)** de dicho ejemplo, incluía

efectos intragranulares. Para comprobar la importancia de la transferencia intragranular de masa, calcule los factores de efectividad para  $d_p = 0.03$  y  $0.099$  mm de diámetro de las partículas. Haga esto usando  $k = k_{int}\eta$ , donde  $k_{int}$  es la constante de velocidad intrínseca, y en base a los datos de velocidad de la Tabla 10-5.

B. Calcule también la difusividad efectiva del oxígeno en los poros del carbón activado que están llenos de líquido.

125. Por lo general el transporte intragranular de masa tiene un efecto despreciable sobre la velocidad total de las partículas **pequeñas** de una suspensión. Sin embargo, los resultados del Prob. 12-4 indican que las bajas difusividades de **los** poros llenos de líquido de las suspensiones implican la necesidad de tomar ciertas precauciones al establecer conclusiones generales.

A. Usando los resultados del Prob. 12-4, **¿qué tan pequeñas** tendrían que ser las partículas para que la difusión intragranular redujera la velocidad total en 5% o menos?

B. **¿Qué** factor de efectividad sería de esperarse para partículas de 1 mm de **diámetro**? Dichas partículas serían relativamente grandes para un reactor de suspensión.

126. Se va a llevar a cabo la dimerización de etileno en fase vapor en un reactor de lecho fijo que opera isotérmicamente y con flujo tapón. Los gránulos catalíticos de níquel-aluminio de  $\frac{1}{4}$  plg están empacados en un reactor de 4 plg de DI que opera a  $100^\circ\text{F}$  y  $200$  psia. La velocidad de alimentación será de 21 mol lb por hora de etileno relativamente puro. La densidad empacada de las partículas catalíticas es de  $1.1$  g/cm<sup>3</sup>.

Aunque se verifican otras reacciones, considere solamente la dimerización (a butilenos), que se puede definir como de segundo orden e irreversible en las condiciones de operación. Se puede despreciar la resistencia externa a la transferencia de masa, pero los estudios de laboratorio indican que la difusión intragranular retarda significativamente la velocidad total. El reactor diferencial a escala de laboratorio permitió obtener datos que producen los siguientes resultados a  $100^\circ\text{F}$  y  $200$  psia.

Constante de velocidad de segundo orden, intrínseca,  $k_2 = 5.0$  pie<sup>3</sup>/(s)(mol)(lb catalizador). Difusividad efectiva,  $D_e = 1.2 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s. Densidad de las partículas catalíticas,  $\rho_p = 19$  g/cm<sup>3</sup>.

Calcule el factor de efectividad en función de la conversión de etileno (use la curva de segundo orden para placas de la Fig. 11-8 con  $L = r_i/3$ ).

127. A. **¿Qué** profundidad de lecho catalítico se requiere para una conversión de 50% en las condiciones del Prob. 12-6?

B. **¿Qué** profundidad de lecho catalítico se habría calculado para una conversión de 50% si se hubiera despreciado la difusión intragranular?

128. Si la transferencia externa de masa hubiera sido **importante, describa un método de resolución** de los Probs. 12-6 y 12-7A.



# DISEÑO DE REACTORES CATALITICOS HETEROGENEOS

Nuestro objetivo en este capítulo consiste en predecir el funcionamiento de los reactores heterogéneos de gran **tamaño**, usando la cinética y las velocidades de transporte desarrollados en los Caps. 9 a 11. No es necesario volver a considerar los procesos individuales de transporte dentro y fuera del gránulo catalítico. En el **Cap. 12** se resumieron los métodos para combinar estas etapas con la cinética de las reacciones químicas y obtener así una velocidad global. No obstante, el Ej. 13-2 vuelve a ilustrar cómo se pueden combinar estos procesos individuales para predecir la conversión en la totalidad de un reactor de lecho fijo. El principal objetivo consiste ahora en usar la información de velocidad total para evaluar la composición del **efluente** de un reactor con un cierto conjunto de condiciones específicas de **diseño**.<sup>1</sup> Las condiciones de **diseño** que deben fijarse son: la temperatura, la presión y la composición de la corriente de alimentación, las dimensiones del reactor y de los gránulos catalíticos, y los datos de los alrededores que permitan evaluar el flujo de calor a través de las paredes del reactor.

Tal como se **señaló** en el Cap. 1, uno de los reactores catalíticos **más** comunes es el del tipo de lecho fijo, en el que la mezcla reaccionante fluye continuamente por un tubo empacado con un lecho estacionario de gránulos catalíticos (Fig. **1-47**). Debido a su importancia, así como al hecho de que se dispone de bastante información sobre su funcionamiento, este tipo de reactor recibirá considerable atención. En este mismo capítulo se discuten más adelante los reactores de lecho fluidificado, de lecho

<sup>1</sup>R. H. Wilhelm [J. Pure Appl. Chem., 5,403 (1962)] describe un procedimiento de **diseño a priori** para lechos fijos, en contraste con el **método** de una sucesión de reactores experimentales cada vez más grandes. Este resumen incluye relaciones entre las velocidades intrínseca y total al mismo tiempo discute los efectos de los procesos de transporte externo e interno descritos en los Caps. **10** a **12**. Además, existe también un resumen muy completo de los desarrollos más recientes en la teoría y el **diseño** de reactores: "Chemical Reactor Theory", Leon Lapidus y Neal R. Amundson (Ed.), Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1977. Véanse en especial el Cap. 6 sobre el **diseño** de reactores de lecho fijo, y los Caps. **10** y **11** sobre reactores de lecho fluidificado.

percolador y de lechada o suspensión. Algunos de los métodos de diseño que se estudiarán, también son aplicables a las reacciones no catalíticas fluido-sólido. En el Cap. 14 se considerarán la velocidad total y las relaciones conversión-tiempo integradas para reacciones gas-sólido no catalíticas.

Solamente se discutirán los reactores que operan en un estado pseudoestable; es decir, los métodos de diseño que se presentan son aplicables cuando las condiciones **tales** como la actividad catalítica, no cambian significativamente en intervalos de tiempo del orden de magnitud del tiempo de residencia en el reactor. En la **Sec. 13-7** se incluyen algunos breves comentarios sobre condiciones transitorias, pero éstas se refieren a cambios de un estado estable a otro.

## REACTORES DE LECHO FIJO

En las **Secs. 13-3 a 13-6** se consideran métodos cuantitativos de diseño con una complejidad creciente. Sin embargo, es conveniente proceder primero a resumir las características de construcción y operación de los reactores de lecho fijo.

### 13-1 Construcción y operación

Los reactores de lecho fijo consisten en uno o más tubos empacados con partículas de catalizador- que se operan en posición vertical. Las partículas catalíticas pueden variar de **tamaño** y forma: granulares, gránulos compactados, cilíndricas, esféricas, etc. En algunos casos, especialmente con catalizadores metálicos **tales** como el platino, no se emplean partículas de metal, sino que éste se presenta en forma de mallas de alambre. El lecho catalizador consiste de un conjunto de capas de este material. Estas mallas catalizadoras se emplean en procesos comerciales para la oxidación del amoníaco y para la oxidación del acetaldehído a ácido acético.

Debido a la necesidad de eliminar o **añadir** calor, no es posible usar un solo tubo de gran diámetro empacado con el catalizador. En su lugar, el reactor deberá construirse con cierto número de tubos engarzados en un solo cuerpo como se ilustra en la Fig. 13-1. El intercambio energético con los alrededores se obtiene circulando, o algunas veces hirviendo un fluido en el espacio que hay entre los tubos. Si el efecto calorífico es considerable, los tubos de catalizador deben ser **pequeños** (se han llegado a emplear tubos hasta de 1 .0 plg de diámetro) para evitar temperaturas excesivas en la mezcla reaccionante. El problema de la decisión del diámetro del tubo y, por tanto, cuántos tubos son necesarios para una producción dada, constituye un obstáculo importante en el diseño de estos reactores.

Una desventaja de este método de enfriamiento es que la rapidez de la transferencia de calor al fluido que rodea a los tubos es constante a lo largo de todo el tubo, pero, casi siempre, la mayor parte de la reacción tiene lugar cerca de la entrada del tubo. Por ejemplo, en una reacción exotérmica, la velocidad será relativamente grande a la entrada del reactor debido a las altas concentraciones de reactantes en dicha zona. Y será un poco mayor a medida que la mezcla reaccionante se desplace a una corta distancia dentro del tubo, debido a que el calor liberado por la alta velocidad de la reacción, es mayor que el que puede ser transferido al fluido enfriador. Por tanto, la

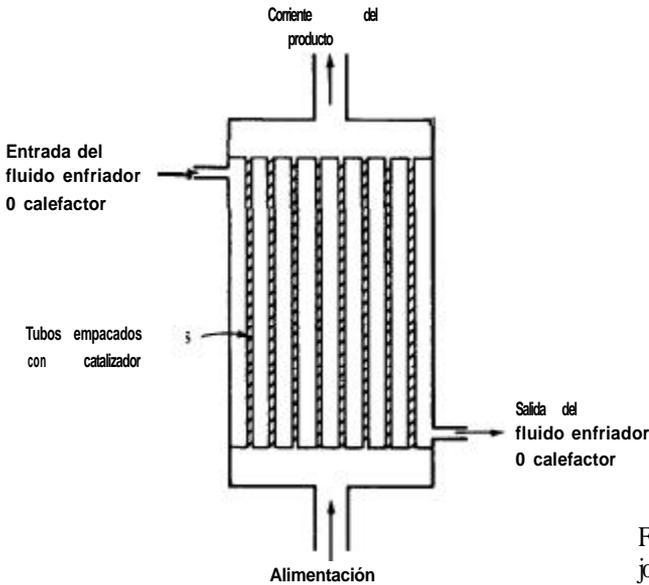


Fig. 13-1 Reactor de lecho fijo de tubos múltiples.

temperatura de la mezcla reaccionante aumentará, dando por resultado un incremento en la velocidad de la reacción. Esto continuará a medida que la mezcla se mueve hacia arriba del tubo, hasta que la desaparición de los reactantes tenga un efecto mayor sobre la velocidad, que aquel que representa la temperatura. Siguiendo por el tubo, la velocidad disminuirá. La cantidad menor de calor obtenido puede ahora eliminarse a través de la pared, dando por resultado que la temperatura disminuya. Esta situación conduce a un máximo en la curva de temperatura en función de la longitud del tubo del reactor. En la Fig. 13-2 se muestra un ejemplo de un reactor

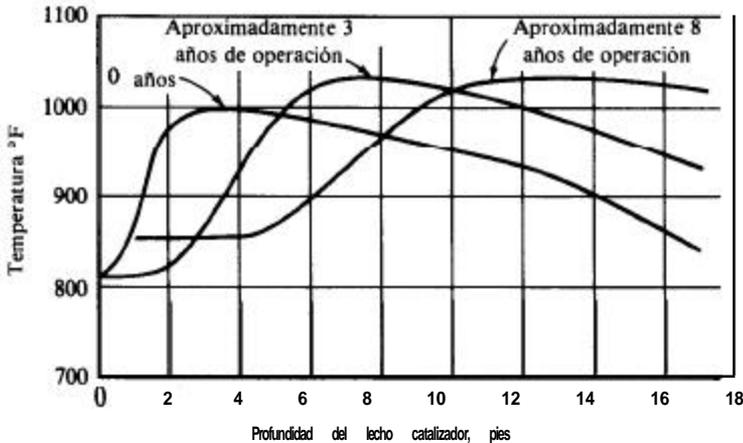


Fig. 13-2 Variación en el perfil de la temperatura con el tiempo de operación en un reactor de lecho fijo para la síntesis del amoníaco. [Reproducido con autorización de A. V. Slack, H. Y. Allgood, y H. E. Maune, *Chem. Eng. Progr.*, 49, 393 (1953).]

de la TVA\* para la síntesis de amoníaco. Este tipo de temperatura máxima (punto caliente) es característico de una reacción exotérmica en un reactor tubular (Cap. 5).

Como se mencionó en los Caps. 1 y 5, pueden emplearse otros medios de enfriamiento además de circular fluido alrededor del tubo catalizador. Dividir el reactor en partes, con interenfriadores entre cada una de ellas (véase la Fig. 13-3), es un procedimiento de uso común. Otra posibilidad que ha trabajado satisfactoriamente para reacciones con una cantidad moderada de calor de reacción, tales como la deshidrogenación del buteno, consiste en agregar una gran cantidad de un componente inerte (vapor) a la mezcla reaccionante.

El método particular que se emplee para enfriar (o calentar) el reactor de lecho fijo, depende de cierto número de factores: costo de construcción, costo de operación, mantenimiento, y características especiales de la reacción, tales como la magnitud de  $\Delta H$ . Por ejemplo, el calor de la reacción en la oxidación del naftaleno es tan alto, que el empleo de tubos enfriados exteriormente es el único medio de prevenir las temperaturas excesivas en el equipo de lecho fijo. En la oxidación del dióxido de azufre, el calor de la reacción es mucho menor y permite el empleo de depósitos de lechos catalizadores mucho menos caros y de gran diámetro, que trabajan adiabáticamente y se colocan en serie, con interenfriadores externos para eliminar el calor desprendido. En la deshidrogenación del buteno, el calor de la reacción es tam-

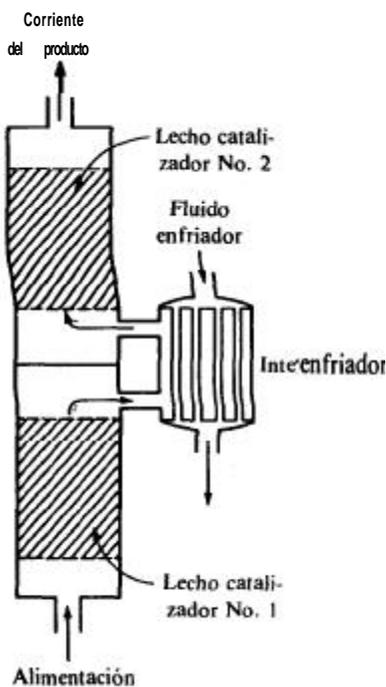


Fig. 13-3 Reactor dividido con un interenfriador entre los lechos del catalizador.

bién relativamente bajo, se suerte que no es necesario emplear tubos de catalizador de diámetro pequeño. Aquí es posible utilizar cambiadores de calor externos (la reacción es endotérmica y debe suministrarse calor para mantener la temperatura) y es satisfactorio el diseño de un sistema que alterne las secciones de la reacción adiabática con intercambiadores de calor. Sin embargo, en este caso hay varias ventajas auxiliares que **podrían** obtenerse **añadiendo** un material inerte caliente (vapor de agua) para proporcionar la energía. El efecto amortiguador de las moléculas de vapor de agua reduce la polimerización del butadieno. Asimismo, el vapor reduce la presión parcial de los hidrocarburos y se logra mejorar el rendimiento en el equilibrio de esta reacción.

Debe observarse que todos los equipos mencionados para el intercambio de energía tienen como objetivo evitar las temperaturas excesivas. Mantener un nivel de temperatura adecuado, es decir, son intentos que se encaminan a lograr una operación isotérmica del reactor. La necesidad de obtener una operación isotérmica se deriva de muchas razones. Una de ellas se ilustra en el proceso de la oxidación del naftaleno. En este sistema es necesario el control de la temperatura para evitar la oxidación completa, esto es, la producción de dióxido de carbono y agua en lugar de anhídrido ftálico. Esta es una situación común en reacciones de oxidación parcial. La oxidación del etileno por medio del aire, es otro ejemplo de esta situación. Otra razón frecuente para evitar las temperaturas excesivas es prevenir la disminución de la actividad del catalizador: Los cambios en la estructura de las partículas del catalizador sólido a medida que se aumenta la temperatura, pueden reducir la actividad del catalizador y acortar su vida útil. Por ejemplo, el catalizador de óxido de hierro de la reacción de síntesis del amoníaco, muestra una disminución de actividad más rápida cuando la unidad de síntesis se opera por encima del intervalo normal de temperatura de 400 a 550 °C.

La razón para limitar la temperatura en la oxidación del dióxido de azufre se basa en dos factores: una temperatura excesiva disminuye la actividad del catalizador, según ya se dijo; además, los rendimientos en el equilibrio se ven adversamente afectados con aumentos en la temperatura. Este último punto es de gran importancia para explicar la necesidad de controlar el nivel de temperatura en la deshidrogenación del buteno. Hay otros factores, como **las** propiedades físicas del equipo, que pueden requerir la limitación del nivel de temperatura. Por ejemplo, en reactores operados a muy alta temperatura, particularmente bajo presión, puede ser necesario enfriar el tubo del reactor para evitar el acortamiento de la vida del propio tubo.

El problema de la regeneración del catalizador para recuperar su actividad, puede ser muy serio en el caso de reactores de lecho fijo. En la mayoría de los casos, el catalizador es muy valioso para ser desechado. Si la actividad del catalizador disminuye con el tiempo pueden hacerse necesarias regeneraciones muy frecuentes. Aun en casos en los **cuales** el costo sea tan bajo que no se requiera regeneración, el procedimiento de parar y anclar el equipo para el cambio del catalizador puede ser una operación muy costosa. Si esto se hace necesario a intervalos frecuentes, todo el proceso puede resultar antieconómico. El límite económico exacto del tiempo requiriendo entre paros depende de los procesos en particular, pero, en general, si la actividad no puede mantenerse por un periodo de varios meses, el costo de paros y arranques probablemente será prohibitivo. Por supuesto, la regeneración **in situ** es una forma de solventar esta dificultad. Esto requiere uno **más** reactores **adiciona-**

les si se quiere tener una operación continua, aumentándose el costo inicial de la instalación. Los sistemas de reactores de lecho fijo de más éxito son **aquéllos** en donde la actividad del catalizador se mantiene por mucho tiempo sin regeneración. El reactor de lecho fijo requiere un mínimo de equipo auxiliar y es particularmente apropiado para unidades comerciales **pequeñas**.

Para prolongar el tiempo entre regeneraciones y paros, el tubo del reactor debe fabricarse de mayor longitud que la requerida. Por ejemplo, supongamos que es necesaria una longitud de 3 pies para aproximarse a la conversión del equilibrio con un catalizador nuevo de alta actividad. El reactor puede construirse con tubos de 10 pies de largo. Inicialmente, la conversión deseada se **obtendrá** en los primeros 3 pies. A medida que la actividad del catalizador descienda, la sección del lecho *en* la cual la reacción se efectúa casi completamente, se desplazará hacia arriba en el tubo, hasta que finalmente se llegue a desactivar la longitud total. Esta técnica puede emplearse solamente con ciertos tipos de reacciones y ha tenido mucho éxito en la **síntesis** del amoníaco.

### 13-2 Bosquejo del problema de diseño

La velocidad total de reacción indica el grado de verificación de la reacción en cualquier punto del reactor, en términos de las concentraciones y temperatura *globales*. Para evaluar temperaturas y concentraciones, se formulan ecuaciones de conservación de la masa y la energía del tipo de las Ecs. (3-1) y (5-1) para el fluido que se desplaza a través de un lecho de gránulos catalíticos. La resolución de estas ecuaciones proporciona la temperatura y las concentraciones en cualquier punto, incluyendo la salida del reactor. En el **diseño** de reactores de lecho fijo, se supone que todas las propiedades son constantes en un elemento de volumen asociado con un solo granulo catalítico. Esto significa que la velocidad total es la misma dentro del elemento de volumen. Para resolver las ecuaciones de conservación se pueden usar dos métodos. El enfoque más común consiste en suponer que el elemento de volumen es suficientemente **pequeño** con respecto a la totalidad del reactor. Entonces, la temperatura y las concentraciones se consideran como funciones continuas de la posición en el reactor y las expresiones de conservación se transforman en ecuaciones diferenciales. Este es el método que se usara en los ejemplos de este capítulo. El segundo método<sup>2</sup> considera que el elemento de volumen (asociado con un gránulo catalítico) es una celda individual o etapa finita, dentro de la cual el mezclado es completo y se obtienen así propiedades uniformes. El reactor se **visuali-**za como un conjunto interconectado de dichas celdas. Se supone que la transferencia de masa y energía entre las celdas se verifica exclusivamente por el flujo del sistema reaccionante de una celda a otra adyacente. Con este procedimiento, las expresiones de conservación de la masa y la energía se transforman en una serie de ecuaciones algebraicas (de incrementos).

Cuando existen gradientes de temperatura en el reactor, no es posible resolver **analíticamente** las ecuaciones diferenciales o de incrementos. El proceso de **diseño**

<sup>2</sup> El modelo de celdas de mezclado o etapas finitas ha sido descrito por H. A. Deans y L. Lapidus [AIChE J., 6, 656, 663 (1960)] y por M. L. McGuire y L. Lapidus [AIChE J., 11, 85(1965)].

requiere soluciones numéricas con procedimientos por etapas. Se hace necesaria la computación. El método se ilustra en las **Secs.** 13-4 a 13-6.

La complejidad del problema de diseño depende primordialmente del tipo (radial o axial) y la magnitud de la variación de temperatura en el reactor. Los **reactantes** suelen entrar al lecho catalítico a temperatura y composición uniformes, pero a medida que se desplazan por el lecho y se verifica la reacción, el calor de reacción resultante y el intercambio de calor con el medio circundante puede causar variaciones de temperatura, tanto longitudinales como radiales. La severidad de estas variaciones depende de la magnitud del calor de reacción y del intercambio calorífico con los alrededores. En el caso más simple, la totalidad del reactor opera con régimen isotérmico y no hay variación de la velocidad axial en la dirección radial. La velocidad total es una función de la concentración exclusivamente. Además, las concentraciones sólo varían en la dirección axial. Se puede usar un modelo *unidimensional* para desarrollar las ecuaciones de conservación de la masa, tal como se describe en la **Sec.** 13-3. Algunas veces es posible aplicar una solución analítica a la conversión en la corriente de salida (véase el Ej. 13-2).

Es poco frecuente en la práctica lograr una operación isotérmica. Para ello, el calor de reacción debe ser muy bajo (como en las reacciones **de** isomerización) o bien la concentración de reactivos tiene que ser muy baja (como en la eliminación de contaminantes del agua o del aire mediante una oxidación). Sin embargo, en los reactores a gran escala, frecuentemente se logra una operación muy cercana a la adiabática. Este es otro caso para el que se puede emplear el modelo unidimensional, pero se requieren las ecuaciones de conservación tanto de masa como de la energía, para describir la conversión en la dirección axial. El procedimiento de **diseño** se discute en la **Sec.** 13-4 y se ilustra en el Ej. 13-3.

La dificultad mayor se origina cuando debe tomarse en cuenta la transferencia de calor a través de la pared del reactor. Este tipo de operación se presenta cuando es necesario suministrar o eliminar calor a través de la pared, y la velocidad de transferencia de energía no es suficiente para aproximarse a la operación isotérmica. Es un hecho bastante frecuente en los reactores de lecho fijo comerciales, debido a su **ta-**mano y a que las velocidades del fluido deben ser suficientemente bajas para lograr el tiempo de residencia requerido. La presencia de los gránulos catalíticos impide que haya suficiente turbulencia y mezclado para obtener perfiles de concentración y temperatura uniformes. La concentración, la temperatura y la velocidad total variarán tanto en la dirección radial como en la axial. Se requiere un modelo *bidimensional* para contar con una formulación correcta de las ecuaciones de conservación. En la **Sec.** 13-6 se discute y se ilustra un modelo bidimensional relativamente simple. Se puede lograr una solución aproximada más simple cuando se supone que la totalidad de la variación radial de la temperatura está concentrada en una capa delgada del fluido adyacente a la pared del reactor. Entonces, con la suposición de flujo tapón, la temperatura será uniforme en todo el radio del reactor, excepto por la variación **drástica** en la pared. Además, *no* **habrá** gradientes radiales de concentración. Tal como se ilustra en la **Sec.** 13-5, para esta solución aproximada se puede usar un modelo unidimensional. El tiempo de computadora que se requiere para determinar los perfiles de temperatura y concentración cuando se toman en cuenta los gradientes radiales, depende del tipo de modelo bidimensional que se use. Este tema se trata **bre-**

vemente en la **Sec.** 13-6. El método que se sigue en este texto de introducción consiste en ilustrar los conceptos con modelos relativamente simples, proporcionando las referencias para métodos más **avanzados.**<sup>3</sup>

No hemos mencionado la caída de presión en los reactores de lecho fijo. En la mayor parte de los casos,  $\Delta p$  es **pequeña** con respecto a la presión total, por lo que se justifica ignorar sus efectos. No obstante, para reacciones gaseosas a presiones bajas, la variación de presión puede afectar a la velocidad total en forma significativa. Además, se necesita el valor de  $A_p$  para **diseñar** el equipo de bombeo. La caída de presión en lechos empacados puede estimarse con **la** ecuación de **Ergun.**<sup>4</sup>

## REACTORES DE LECHO FIJO ISOTERMICOS

## Y ADIABATICOS

### 13-3 Operación *isotérmica*

En el Cap. 4 se usó el modelo de flujo tapón como base de **diseño** para reactores homogéneos de flujo tubular. La expresión que se usa para **calcular** la conversión en **la** corriente **efluente** es la **Ec.** (3-18). Se vea que es posible usar las mismas ecuaciones y **el** mismo sistema de cálculo para reactores de lecho fijo, siempre y cuando el comportamiento de flujo tapón sea una suposición válida. Solamente es necesario reemplazar **la** velocidad de reacción homogénea de dichas ecuaciones, con la velocidad total de la reacción catalítica y usar la masa del catalizador en vez del volumen del reactor. En el caso isotérmico, las desviaciones con respecto al comportamiento de flujo tapón, tienen su origen en las variaciones de velocidad axial en **la** dirección radial y en la dispersión axial. La variación axial de velocidad conduce a una **distribución** del tiempo de residencia y lo mismo sucede con la dispersión axial. En el Cap. 6 se discutieron los efectos de estas desviaciones al comportamiento de flujo tapón sobre la conversión. En los reactores de lecho fijo, estos efectos suelen ser pequeños para las condiciones isotérmicas, por lo que las ecuaciones de flujo tapón son satisfactorias. Sin embargo, en los reactores no **isotérmicos**, las desviaciones son potencialmente altas y es necesario tomar en cuenta las variaciones, especialmente las radiales. Por consiguiente, consideraremos primero la forma bidimensional de la ecuación de conservación de la masa, para presentar **después** la versión **unidimensional** de flujo tapón que es la que suele aplicarse en condiciones isotérmicas.

En la Fig. 13-4 se muestra una sección de un reactor catalítico de lecho fijo. Considérese un elemento pequeño de volumen de radio  $r$ , anchura  $\Delta r$  y altura  $\Delta Z$ , a través del cual la mezcla reaccionante fluye isotérmicamente. Supóngase que la difusión radial y la longitudinal pueden expresarse por medio de la ley de Fick, con **(D.)**

<sup>3</sup> Las principales referencias de estudios de **diseño** para reactores de lecho fijo son: V. Hlavacek y J. Votruba en "Chemical Reactor Theory", Leon Lapidus y Neal R. Amundson (eds.), Cap. 6, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. (1977); G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem.*, **59**(2), 18 (1967); J. Beek, *Adv. Chem. Eng.*, **3**, 303 (1962).

<sup>4</sup> S. Ergun, *Chem. Eng. Prog.* **48**, 89 (1952); D. Mehta y M. C. Hawley, *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.*, **8**, 280 (1969).

y  $(D_e)_r$  como las difusividades *efectivas*<sup>5</sup> basadas en el área total (vacía y no vacía) perpendicular a la **dirección** de la difusión. El volumen del elemento, que es  $2\pi r \Delta r \Delta z$ , contiene tantos gránulos catalíticos como el fluido que los rodea. La concentración de la fase fluida es constante dentro del elemento y se conoce la velocidad total en términos de esta concentración global del fluido. La velocidad axial del fluido **re-**accionante puede variar en dirección radial. Se describirá como una velocidad de flujo superficial local  $u(r)$ , basada en el área total (vacía y no vacía) de la sección transversal.

Ahora aplicamos la **Ec. (3-1)** para obtener una expresión de conservación de la masa del reactante en el elemento de volumen. El resultado en forma diferencial para estado estable es

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r(D_e)_r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + r \frac{\partial}{\partial z} \left( -uC + (D_e)_L \frac{\partial C}{\partial z} \right) - r_p \rho_B r = 0 \quad (13-1)$$

donde  $r_p$  = velocidad **total** de desaparición del reactante por unidad de masa del catalizador

$\rho_B$  = densidad del catalizador en el lecho

$u$  = flujo superficial en la dirección axial

Si **las** difusividades no son sensibles con respecto a  $n$   $z$  y el flujo no es una función de  $z$ ,<sup>6</sup> la **Ec. (13-1)** puede escribirse como

$$(D_e)_r \left( \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) - u \frac{\partial C}{\partial z} + (D_e)_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - r_p \rho_B = 0 \quad (13-2)$$

Si la velocidad varía con  $z$  (debido a cambios de temperatura o del número de moles en la reacción gaseosa), debe usarse la **Ec. (13-1)**. Si la concentración que entra al

**re-**

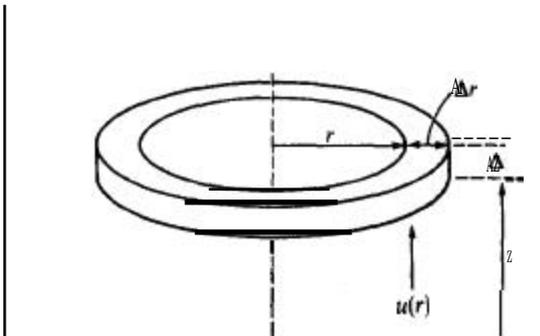


Fig. 13-4 Elemento anular en un reactor **catalítico** de lecho fijo.

<sup>5</sup> Estas difusividades incluyen las contribuciones molecular y turbulenta. En los lechos fijos existe algo de convección incluso a bajas velocidades.

<sup>6</sup> Este requerimiento se **satisface cuando** la densidad del fluido es constante; esto es, cuando prevalecen condiciones isotérmicas para una mezcla reaccionante en fase fluida, y condiciones isotérmicas y constancia del flujo molar total cuando se trata de una mezcla de gases.

actor es  $C_0$  y no hay dispersión axial en la línea de alimentación, las condiciones límite para la Ec. (13-2) son:

$$\frac{dC}{dz} = 0 \quad \text{para } z = L \quad (13-3)$$

$$uC_0 = -(D_e)_L \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} + u(C)_{z=0} \quad \text{cuando } z = 0 \text{ para todos los valores de } r \quad (13-4)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad \text{cuando } r = r_0 \text{ para todos los valores de } z \quad (13-5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad \text{cuando } r = 0 \text{ para todos los valores de } z \quad (13-6)$$

Resulta instructivo escribir la Ec. (13-2) en forma adimensional, introduciendo la conversión  $x$  y las coordenadas adimensionales  $r^*$  y  $z^*$  basadas en el diámetro del gránulo catalítico:

$$x = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (13-7)$$

$$r^* = \frac{r}{d_p} \quad (13-8)$$

$$z^* = \frac{z}{d_p} \quad (13-9)$$

En términos de estas variables, la Ec. (13-2) toma la forma

$$-\frac{1}{Pe_r} \left[ \frac{1}{r^*} \frac{\partial x}{\partial r^*} + \frac{\partial^2 x}{(\partial r^*)^2} \right] + \frac{\partial x}{\partial z^*} - \frac{1}{Pe_L} \frac{\partial^2 x}{(\partial z^*)^2} - \frac{r_p \rho_B d_p}{C_0 u} = 0 \quad (13-10)$$

donde

$$Pe_r = \frac{ud_p}{(D_e)_r} \quad (13-11)$$

$$Pe_L = \frac{ud_p}{(D_e)_L} \quad (13-12)$$

La Ec. (13-10) muestra que la conversión depende del grupo adimensional de la velocidad de reacción  $r_p \rho_B d_p / C_0 u$  y de los números de Peclet radial y axial, definidos por las Ecs. (13-11) y (13-12).

Cuando la velocidad de flujo  $u$  varía con respecto a la localización radial, se necesitará una resolución numérica de la Ec. (13-10) o de la Ec. (13-2). Las velocidades

<sup>7</sup> Para que esta ecuación sea válida en una reacción gaseosa, es necesario que no haya cambios en el flujo molar total y que prevalezcan condiciones de operación isotérmicas.

axiales varían con respecto a la posición radial en los lechos fijos. El perfil típico<sup>8</sup> es plano en el centro del tubo, aumenta ligeramente hasta que se llega a una velocidad máxima a una distancia de un diámetro de gránulo de la pared, y después disminuye rápidamente a cero en la pared. Los gradientes radiales son una función de la relación del diámetro del tubo al del gránulo. Excluyendo el valor cero en la pared, la desviación entre la velocidad real a cualquier radio y el valor promedio para la totalidad del tubo, es pequeña cuando  $d/d_p > 30$ .

Se han medido<sup>9</sup> números de Peclet radiales, y en la Fig. 13-5 se muestran algunos de los resultados. Por encima de un número de Reynolds modificado,  $d_p G/u$  de aproximadamente 40, Pe es independiente de la velocidad de flujo y tiene una magnitud aproximada de 10. Tal como se señaló en la Sec. 13-2, los dos términos que involucran a los gradientes radiales en la Ec. (13-10) son generalmente pequeños para condiciones isotérmicas. La única forma<sup>10</sup> en que se pueden presentar gradientes de concentración es por medio de la variación de la velocidad con  $r$ . Además, el valor de  $Pe_r$ , relativamente grande, reduce aún más la magnitud de estos dos términos. Si los despreciamos, la Ec. (13-10) se reduce a

$$\frac{\partial x}{\partial z^*} - \frac{1}{Pe_r} \frac{\partial^2 x}{(\partial z^*)^2} - \frac{r_p \rho_B}{C_0 u} \frac{d_p}{d} = 0 \tag{13-13}$$

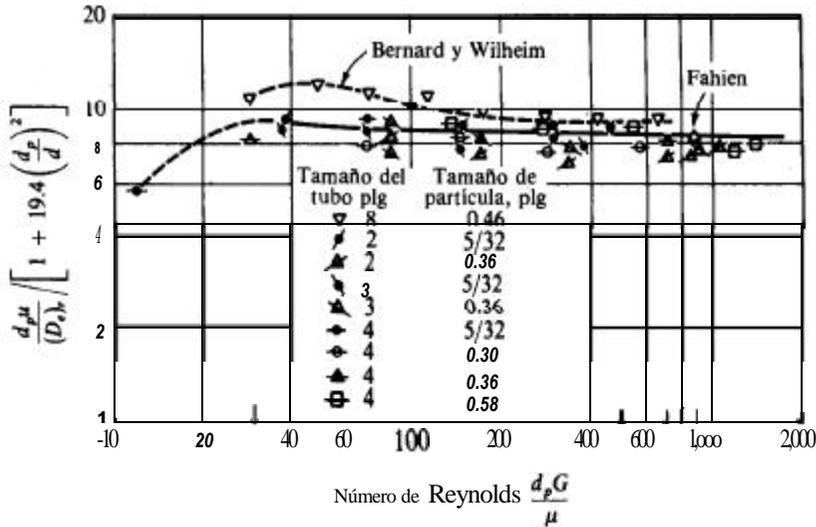


Fig. 13-5 Correlación del número promedio de Peclet,  $d_p u / (D_r \mu)$ , con el número de Reynolds y  $d_r/d$ .

<sup>8</sup> C. E. Schwartz y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1209 (1953).

<sup>9</sup> R. W. Fahien y J. M. Smith, *AIChE J.*, **1**, 28 (1955); C. L. de Ligny, *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1175 (1970).

<sup>10</sup> Nótese que esto no es cierto cuando existen gradientes de temperatura radiales. En tal caso, la velocidad puede variar significativamente con  $r$ , y se presentan grandes gradientes de concentración. Bajo estas condiciones se usan los datos de la Fig. 13-5 descritos en el Ej. 13-7.

o, en forma dimensional,

$$-u \frac{\partial C}{\partial z} + (D_e)_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - r_p \rho_B = 0 \quad (13-14)$$

Esta expresión todavía incluye el efecto de la dispersión longitudinal. Es idéntica a la **Ec. (6-43)**, excepto que la velocidad para una reacción homogénea ha sido reemplazada con la velocidad total  $r_p \rho_B$  por unidad de volumen para una reacción catalítica heterogénea. En la **Sec. 69** se resolvió la **Ec. (6-43)** en forma analítica para una cinética de primer orden, para obtener la **Ec. (6-47)**. Por tanto, el resultado puede adaptarse a los reactores catalíticos de lecho fijo. La velocidad *ni* de primer orden sería

$$r_p = k_o C \quad \text{moles } g/(s)(g \text{ catalizador}) \quad (13-15)$$

donde  $k_o$  es la constante de velocidad para el catalizador en el lecho. La solución de la **Ec. (13-14)** es la misma que la de la **Ec. (6-47)**, pero en lugar de la **Ec. (6-48)** tenemos

$$\beta = \left( 1 + 4k_o \rho_B \frac{(D_e)_L}{u^2} \right)^{1/2} \quad (13-16)$$

Si la ecuación de la velocidad catalítica no fuera **de** primer orden, sería necesario proceder a la resolución numérica de la **Ec. (13-14)** con las Ecs. (13-3) y (13-4).

Para utilizar la **Ec. (6-47)** o las soluciones de la **Ec. (13-14)** para otras cinéticas, se requiere la difusividad axial  $(D_e)_L$ , así como la velocidad global. Se ha llegado a medir  $(D_e)_L$  tanto para gases como para líquidos fluyendo a través de lechos fijos. Los datos experimentales de **McHenry** y **Wilhelm**<sup>11</sup> (para gases) y las predicciones **teóricas**<sup>12</sup> indican que, para números de Reynolds superiores a 10,  $Pe_L = 2$ . Para líquidos,<sup>13</sup>  $Pe_L$  es menor, en especial cuando los números de Reynolds son bajos. Existe una correlación más **detallada**<sup>14</sup> que incluye la porosidad del lecho y el número de Schmidt.

La importancia del término de dispersión longitudinal en la **Ec. (13-14)** depende de la longitud  $L$  del reactor, de la difusividad efectiva y de la velocidad. Para velocidades muy bajas ( $Re < 1$ ) en reactores muy cortos, la dispersión longitudinal puede ser significativa cuando la conversión no es muy **baja**.<sup>15</sup> Con otras condiciones, la dispersión puede despreciarse. **Entonces**, la **Ec. (13-14)** toma la forma

$$-u \frac{dC}{dz} = r_p \rho_B \quad (13-17)$$

<sup>11</sup> K. W. McHenry, Jr. y R. H. Wilhelm, *AIChE J.*, 3, 83 (1957).

<sup>12</sup> R. Aris y N. D. Amundson, *AIChE J.*, 3, 280 (1957).

<sup>13</sup> J. J. Cabrey y R. H. Bretton, *AIChE J.*, 4, 367 (1958); E. J. Cairns y J. M. Prausnitz, *Chem. Eng. Sci.*, 12, 20 (1960).

<sup>14</sup> D. J. Gunn, *Chem. Eng.*, No. 219, 153 (1968).

<sup>15</sup> Los criterios usados para despreciar la dispersión axial en reactores isotérmicos y adiabáticos pueden consultarse en Cabrey y Wendel [*AIChE J.*, 9, 129 (1963)], Hlavacek y Marek [*Chem. Eng. Sci.*, 21, 501 (1966)] y Levenspiel y Bischoff [*Adv. Chem. Eng.*, 4, 95 (1963)].

Multiplicando el numerador y el denominador por el área de sección transversal del reactor se obtiene

$$-Q \frac{dC}{dV} = r_P \rho_B$$

o

$$\frac{V}{Q} = -\frac{1}{\rho_B} \int_{C_0}^C \frac{dC}{r_P} = \frac{C_0}{\rho_B} \int_{C_0}^C \frac{dx}{r_P} \tag{13-18}$$

Puesto que  $V\rho_B$  es la masa del catalizador en el reactor y  $C_0Q = F$ , otra forma posible, que también es aplicable a una densidad de fluido variable, es la **Ec.** (12-2):

$$\frac{W}{F} = \int \frac{dx}{r_P} \tag{12-2}$$

La **Ec.** (12-2) es la misma forma de la **Ec.** (3-18). La aplicación de estas ecuaciones al **diseño** de reactores es la misma que se estudió en el Cap. 4, como en el caso del Ej. 4-7.

**Ejemplo 13-1.** Derive la **Ec.** (13-2) empezando con la ecuación de conservación de la masa de punto (ecuación de continuidad) para la especie  $j$  en el sistema **reactivante**:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -\nabla \cdot D_e(\nabla C_j) + \mathbf{v} \cdot (C_j \mathbf{v}) = \sum_i r_{ij} \tag{A}^{16}$$

donde  $r_i$  es la velocidad **deproducción** de la especie  $j$ , mediante la reacción  $i$ , por unidad de volumen del reactor. Obsérvense las suposiciones involucradas.

**SOLUCIÓN:** Para estado estable,  $(\partial C_j / \partial t) = 0$ . En las coordenadas cilíndricas de un reactor tubular, el componente radial de velocidad será cero y podemos suponer una simetría angular. Entonces, la divergencia del flujo específico **convectivo** de  $j$  es

$$\nabla \cdot (C_j \mathbf{v}) = \frac{\partial}{\partial z} (C_j v_z) \tag{B}$$

donde  $v_z$  es ahora la velocidad en la dirección axial. En coordenadas cilíndricas, la divergencia del gradiente **del** flujo específico de difusión es

$$\nabla \cdot D_e(\nabla C_j) = \frac{\partial}{\partial z} \left[ (D_e)_L \left( \frac{\partial C_j}{\partial z} \right) \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r (D_e)_r \frac{\partial C}{\partial r} \right] \tag{C}$$

<sup>16</sup> Para la obtención de la ecuación de continuidad de la especie, pueden consultarse referencias de textos de **fenómenos** de transporte, **tales** como R. B. Bird, W. E. Stewart y E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", **Pág.** 556, John Wiley & Sons, New York (1960).

Para una reacción, y en términos de la velocidad global de desaparición por unidad de masa,  $r_p$ ,

$$\sum r_{ij} = -\rho_B r_p \quad (D)$$

Sustituyendo las Ecs. (B) a (D) en la **Ec.** (A) se obtiene

$$-\frac{\partial}{\partial z} \left[ (D_e)_L \left( \frac{\partial C_j}{\partial z} \right) \right] - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r (D_e)_r \frac{\partial C_j}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial z} (C_j v_z) = -\rho_B r_p \quad (E)$$

Finalmente, si las difusividades axial y radial no son sensibles a  $r$  o  $z$ , y si la velocidad no es una función de  $z$ , la **Ec.** (E) se transforma en

$$-(D_e)_r \left( \frac{1}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} \right) + v_z \frac{\partial C_j}{\partial z} - (D_e)_L \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} + \rho_B r_p = 0 \quad (F)$$

Esta expresión es idéntica a la **Ec.** (13-2) donde se usó  $u$ , en lugar de  $v_z$ , para representar a la velocidad en la dirección axial.

Hemos mencionado que en este capítulo se supone que se conoce la velocidad total en base a los métodos de los Caps. 9 a 11. Es decir, la velocidad se ha combinado con las velocidades de transporte externo e intragranular para obtener la velocidad total en función de las concentraciones y temperatura globales. Sin embargo, quizá resulta útil ilustrar cómo se combinan todos los efectos individuales de transporte para predecir el funcionamiento del reactor. Para condiciones isotérmicas y cinéticas de primer orden, es posible obtener una solución analítica simple que represente con gran claridad el efecto de la dispersión axial, del transporte de masa fluido-partícula, de la difusión intragranular y de la reacción intrínseca. Esto se hace en el Ej. 13-2.

**Ejemplo 13-2.** Considérese una reacción irreversible de primer orden que se verifica en la superficie interior de los poros de partículas catalíticas de un reactor de lecho fijo. Suponga una operación **isotérmica** y el modelo de dispersión para una mezcla reaccionante que fluye a través del lecho. La concentración de **reactante** en la alimentación es  $C_0$ . Obtenga una ecuación para la conversión en el **efluente** del reactor. **¿Cómo** se simplificaría esta ecuación si:

- (a) la resistencia a la difusión intragranular no fuera importante?
- (b) la resistencia a la transferencia de masa fluido-partícula (o externa no fuera importante)?
- (c) la velocidad global estuviera controlada por la reacción intrínseca en un centro catalítico interno?
- (d) la dispersión axial no fuera importante (condiciones de flujo tapón)?