

(e) fueran aplicables tanto la condición (c) como la (d)?

SOLUCIÓN:

A. Reacción intrínseca y difusión intragranular. La velocidad de la reacción intrínseca por unidad de masa de catalizador es

$$r = k_1 C' \tag{A}$$

donde la prima de C designa a la concentración *intragranular*. La ecuación de conservación de la masa en el interior de la partícula (que se supone esférica) está dada por la Ec. (11-46). Su solución proporciona el perfil de concentraciones [Ec. (1 1-49)]. Esto, a su vez, puede usarse y así expresar la velocidad de reacción para la totalidad de la partícula, r_p , en términos de la concentración C_s (que es igual a C_1) en la superficie externa de la partícula. El resultado de r_p es la Ec. (1 1-53), que puede escribirse como

$$r_p = \eta k_1 C_s = \frac{1}{\Phi_s} \left[\frac{1}{\tanh 3\Phi_s} - \frac{1}{3\Phi_s} \right] k_1 C_s \tag{11-53}$$

Esta expresión combina los efectos de la reacción intrínseca y de la difusión intragranular para la velocidad de una partícula (por unidad de masa de catalizador) en términos del módulo de Thiele Φ_s .

B. Transferencia externa de masa. El siguiente paso es expresar r_p en términos de la concentración global; esto es, transformar la Ec. (11-53) a una forma en base a C_b en vez de C_s , con lo cual se obtiene una expresión para la velocidad total. Esto se hace igualando la velocidad de transferencia de masa del gas global a la superficie catalítica con la velocidad de reacción, tal como se discutió en el Cap. 10 (y se ilustró en el Ej. 11-8). Igualando las Ecs. (10-1) y (11-53),

$$k_m a_m (C_b - C_s) = \eta k_1 C_s \tag{B}$$

donde a_m , el área superficial externa por unidad de masa, es $6/d_p \rho_p$ para una partícula esférica de diámetro d_p y densidad ρ_p .

Eliminando C_s de las Ecs. (11-53) y (B) para expresar r_p en términos de C_b se obtiene

$$r_p = \left[\frac{1}{d_p \rho_p / 6k_m + 1/\eta k_1} \right] C_b \tag{C}$$

C. Modelo de reactor. Para el modelo de dispersión, la expresión de la conservación de la masa es la Ec. (13-14), con r_p dado por la Ec. (C). Tal como ya se hizo notar, la solución de la Ec. (13-14) con sus condiciones límite es la Ec. (6-47) con β dada por la Ec. (13-16). Por consiguiente, la conversión x en el efluente es

$$\left(\frac{C}{\bar{C}_{0,b}}\right) = 1 - x$$

$$= \frac{4\beta}{(1 + \beta)^2 \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{uL}{(D_e)_L} (1 - \beta)\right] - (1 - \beta)^2 \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{uL}{(D_e)_L} (1 + \beta)\right]} \quad (D)$$

donde

$$\beta = \left(1 + 4k_o \rho_B \frac{(D_e)_L}{u^2}\right)^{1/2} \quad (E)$$

La comparación de las Ecs. (13-15) y (C) muestra que la constante de velocidad total es

$$k_o = \frac{1}{d_p \rho_p / 6k_m + 1/\eta k_1} \quad (F)$$

La Ec. (F) puede escribirse en términos adimensionales multiplicándola por $d_p \rho_B / u$ para obtener

$$\frac{k_o d_p \rho_B}{u} = \left[\frac{1}{S} + \frac{1}{\eta \Lambda}\right]^{-1} \quad (G)$$

donde $S = \frac{6\rho_B k_m}{\rho_p u}$ parámetro de transferencia de masa (H)

$\Lambda = \frac{k_1 \rho_B d_p}{u}$; parámetro de la reacción intrínseca (I)

Entonces, β puede expresarse en términos de estos parámetros y del número de Peclet, Pe_L :

$$\beta = \left[1 + 4\left(\frac{1}{S} + \frac{1}{\eta \Lambda}\right)^{-1} \left(\frac{u}{d_p}\right) \frac{(D_e)_L}{u^2}\right]^{1/2} = \left[1 + 4\left(\frac{1}{S} + \frac{1}{\eta \Lambda}\right)^{-1} \frac{1}{Pe_L}\right]^{1/2} \quad (J)$$

Finalmente, la Ec. (D) puede expresarse en términos de Pe_L

$$1 - x = \frac{4\beta}{(1 + \beta)^2 \exp\left[-\frac{1}{2}(L/d_p) Pe_L (1 - \beta)\right] - (1 - \beta)^2 \exp\left[-\frac{1}{2}(L/d_p) Pe_L (1 + \beta)\right]} \quad (K)$$

La Ec. (K) es la solución buscada, que expresa la conversión en términos del parámetro de dispersión axial Pe_L y, a través de β , en términos de S , Λ y el parámetro de difusión intragranular (el factor de efectividad η). Obsérvese que el producto $L/d_p (Pe_L) = Lu(D_e)_L$ es un número de Peclet basado en la longitud L . Esto indica que la importancia de la dispersión axial depende de la longitud del reactor.

- (a) Si la difusión intragranular no es importante, el valor de η en la Ec. (J) es igual a la unidad.
- (b) Si la difusión externa no es importante, k_m resulta relativamente alta; entonces, S es mucho mayor que $\eta\Lambda$ y la Ec. (J) para β se transforma en

$$\beta = (1 + 4\eta\Lambda/Pe_L)^{1/2} \quad (L)$$

- (c) Si la cinética intrínseca controla a la velocidad global, $k_0 = k_1$; esto equivale a desprestigiar las resistencias a la transferencia de masa, tanto interna como externa. Entonces, la Ec. (J) se transforma en

$$\beta = (1 + 4\Lambda/Pe_L)^{1/2} \quad (M)$$

- (d) Si la dispersión axial no es importante, Pe_x es muy grande y $\beta \rightarrow 1$. Entonces, la Ec. (K) resulta indeterminada. Sin embargo, la Ec. (13-17) resulta aplicable y puede integrarse directamente con el valor de β dado por la Ec. (13-15):

$$-u \frac{dC_b}{dz} = k_0 C_b \rho_B$$

o en forma integrada,

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)_b = \exp(-k_0 \rho_B L/u) \quad (N)$$

Sustituyendo k_0 por la Ec. (F).

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)_b = 1 - x = \exp\left(-\frac{\rho_B L/u}{d_p \rho_p / 6k_m + 1/\eta k_1}\right)$$

o bien, en términos de parámetros adimensionales,

$$1 - x = \exp\left[-\frac{L/d_p}{(1/S) + (1/\eta\Lambda)}\right] \quad (P)$$

Este es el resultado que se obtuvo también en el Ej. 12-1, en el que se interpretaron datos experimentales de conversión en términos de un modelo de flujo tapón que incluía las transferencias de masa externa e intragranular. Las Ecs. (1) para la velocidad global y (K) para la concentración del efluente en el Ej. 12-1, son de la misma forma que las Ecs. (C) y (P) de este ejemplo.

- (e) Si la dispersión axial no es importante y la cinética intrínseca controla a la velocidad global, se puede aplicar la Ec. (P) con $S \rightarrow \infty$ y $\eta \rightarrow 1$. Por consiguiente,

$$1 - x = \exp [-(\Delta L/d_p)] = \exp \left[-\left(\frac{k_1 \rho_B L}{u}\right) \right] \quad (\text{Q})$$

En esta ecuación, la única constante de velocidad corresponde a la cinética intrínseca. La **Ec.** (Q) es análoga a la **Ec.** (4-18) desarrollada para un flujo ideal (flujo tapón) en un reactor tubular para una reacción homogénea de primer orden.

134 Operación adiabática

Los reactores de gran diámetro o bien aislados se aproximan más a la operación adiabática que a la isotérmica. Por consiguiente, un modelo unidimensional adiabático puede ser una buena representación del comportamiento real. Con este modelo, como en el caso de la operación isotérmica, los gradientes radiales de concentraciones y temperatura suelen ser **pequeños**, pues su causa radica exclusivamente en la variación radial de la velocidad axial.

Si se incluye la dispersión axial del calor, la ecuación bidimensional de conservación de la energía es

$$(k_e)_r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) - (u\rho)c_p \frac{\partial T}{\partial z} + (k_e)_L \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - r_p \rho_B (\Delta H) = 0 \quad (13-19)$$

Esta expresión es análoga a la **Ec.** (13-2) para la transferencia de masa e implica los mismos tipos de suposiciones. Se obtiene de la **Ec.** (5-1) incluyendo términos para la transferencia axial y radial de calor. Las cantidades $(k_e)_r$ y $(k_e)_L$ son conductividades térmicas *efectivas* en las direcciones radial y axial y son análogas a $(D_e)_r$ y $(D_e)_L$.

Para el modelo *adiabático*, el término de dispersión radial desaparece, por lo que la **Ec.** (13-9) se transforma en

$$-u\rho c_p \frac{\partial T}{\partial z} + (k_e)_L \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - r_p \rho_B (\Delta H) = 0 \quad (13-20)$$

Esto es análogo a la expresión de la conservación de la masa [**Ec.** (13-14)].

El término de dispersión **axial**¹⁷ en la ecuación de conservación de la energía puede ser más importante* que la dispersión axial de la masa. Sin embargo, para las velocidades relativamente altas y las grandes profundidades de lechos que existen en los reactores comerciales, es normal que se desprece la dispersión axial tanto del calor como de la masa. Si esto no es así, la solución de las Ecs. (13-14) y (13-20) se transforma en un problema de valores límite, cuyas condiciones se aplican a la entrada y a la salida del lecho catalítico. La solución es análoga al modelo de dispersión considerado para reacciones homogéneas tubulares en la **Sec.** 6-9. No obstante, **aho-**

¹⁷ La conductividad térmica efectiva axial $(k_e)_L$ puede estimarse a partir de la correlación de J. Votruba, V. Hlavacek y M. Marek, *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1845 (1972).

¹⁸ L. C. Young y B. A. Finlayson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 12, 412 (1973); Hlavacek, V. y cols., *Chem. Eng. Sci.*, 28, 1897 (1973).

ra también participa la ecuación de la conservación de la energía y se hacen necesarias resoluciones numéricas complejas.¹⁹ Estas soluciones requieren mucho tiempo aun con computadoras de alta velocidad.

Si se menosprecia la dispersión axial del calor y la masa, la Ec. (13-20) se reduce a

$$u\rho C_p \frac{dT}{dz} = r_p \rho_B (-\Delta H) \quad (13-21)$$

y la expresión de la conservación de la masa es la Ec. (12-2). Tal como se hizo en el Cap. 5 para reactores adiabáticos homogéneos [véanse las Ecs. (5-15) y (5-16)], podemos combinar las Ecs. (13-21) y (12-2) para integrar la ecuación de la energía. De esta manera, la sustitución de r_p de la forma diferencial [Ec. (12-2)] en la Ec. (13-21) nos da

$$u\rho C_p \frac{dT}{dz} = \rho_B (-\Delta H) F \frac{dx}{dW}$$

$$dT = \frac{\rho_B (-\Delta H) F}{u\rho C_p} \left(\frac{dz}{dW} \right) dx$$

Puesto que $dW = (\rho_B A_c dz) \vee u\rho A_c = F_t$,

$$dT = (-\Delta H) \frac{F}{F_t C_p} dx \quad (13-22)$$

Las velocidades de flujo F y F_t son velocidades de alimentación de masa del reactante y de la mezcla total. Para ΔH constante, la integración nos da

$$T - T_f = (-\Delta H) \frac{F}{F_t C_p} (x - x_f) \quad (13-23)$$

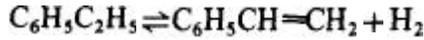
donde x_f y T_f son la conversión y la temperatura de la alimentación.

Con la Temperatura dada por la Ec. (13-23), se puede evaluar la velocidad total a cualquier conversión. Entonces, sólo es necesario integrar la Ec. (12-2) y así determinar la conversión para cualquier profundidad de lecho catalítico o masa W . Los cálculos, que son similares a los de reactores homogéneos (Ej. 5-2) se ilustran en el Ej. 13-3.

Ejemplo 13-3. Wenner y Dybdal²⁰ han estudiado experimentalmente la deshidrogenación catalítica del etilbenceno y han encontrado que con cierto catalizador, la velocidad puede representarse por la siguiente reacción:

¹⁹ Se ha comprobado [J. V. Viladsen y W. E. Stewart, *Chem. Eng. Sci.*, 22, 1483 (1967)] que la colocación ortogonal es un procedimiento eficiente para la resolución de este tipo de ecuaciones [L. C. Young y B. A. Finlayson, *loc. cit.*].

²⁰ R. R. Wenner y F. C. Dybdal. *Chem. Eng. Progr.*, 44, 275 (1948).



La velocidad total corresponde a

$$r_p = k \left(p_E - \frac{1}{K} p_S p_H \right)$$

donde p_E = presión parcial del etilbenceno

p_S = presión parcial del estireno

p_H = presión parcial del hidrógeno

Las constantes de velocidad específica de reacción y de equilibrio son

$$\log k = -\frac{4770}{T} + 4.10$$

donde k es moles **lb** de estireno producido/(h)(atm)(lb de catalizador) y T está en grados Kelvin; en unidades SI, $k_{\text{SI}} = 2.74 \times 10^{-6} k$, mol kg/(s)(kPa)(kg catalizador).

t , °C	K
400	1.7×10^{-3}
500	2.5×10^{-2}
600	2.3×10^{-1}
700	1.4

Se desea estimar el volumen del reactor necesario para producir 15 ton cortas (13 620 kg) de estireno por día, utilizando tubos verticales de 4 pies (1.22 m) de diámetro empacados con **gránulos de** catalizador. Wenner y Dybdal estudiaron este problema tomando en consideración las reacciones laterales produciendo benceno y tolueno. Sin embargo, para simplificar los cálculos en este ejemplo, suponga primero que la única reacción es la **deshidrogenación** a estireno y que no hay intercambio térmico **entre el** reactor y los alrededores. Suponga que, bajo condiciones normales de operación, la conversión de salida será de 45%. Sin embargo, prepare también gráficas de conversión y en función de la temperatura contra la profundidad del lecho catalizador en condiciones de equilibrio: **la** velocidad de alimentación por cada tubo **del** reactor es 13.5 mol **lb/h** (1.70×10^{-3} mol **kg/s**) para el etilbenceno y 270 mol **lb/h** (34.0×10^{-3} mol **kg/s**) para el vapor de agua. Además,

Temperatura de la alimentación

mezclada que entra al reactor = 625 °C (898 K)

Densidad global del catalizador

tal como está empacado = 90 **lb/pie**³ (1440 **kg/m**³)

Presión promedio en

los tubos del reactor = 1.2 atm (121 **kPa**)

Calor de reacción AH

= 60 000 Btu/mol **lb** (1.39×10^5 **kJ/molkg**)

Temperatura del medio
circundante = 70 °F (294 K)

SOLUCIÓN: La reacción es endotérmica, por lo que es necesario suministrar calor para mantener la temperatura. En este problema, la energía se adiciona agregando vapor a 625 °C a la alimentación. En el Ej. 13-4 se usa otro enfoque transfiriendo calor de los alrededores para el mismo sistema de este caso.

La operación es adiabática, por lo que se puede aplicar la Ec. (13-23) con $x_2 = 0$. Para el etilbenceno, $F = 13.5$ mol lb/h. Puesto que hay un gran exceso de vapor, resulta satisfactorio considerar que $c_p = 0.52$. Entonces, la capacidad calorífica de la mezcla reaccionante será

$$\begin{aligned} F_1 c_p &= (270 \times 18 + 13.5 \times 106)(0.52) \\ &= 3270 \text{ Btu/}^\circ\text{F(h)} \text{ o } (1.72 \text{ kJ/(K)(s)}) \end{aligned} \quad (\text{A})$$

Sustituyendo valores numéricos en la Ec. (13-23) se obtiene

$$\begin{aligned} T - T_1 &= \frac{-60,000}{3270} x \quad (13.5) \\ T - 1616 &= -248x \end{aligned} \quad (\text{B})$$

donde T está en grados Rankine, y 1616 R es la temperatura de entrada de la alimentación.

La Ec. (12-2), escrita en forma diferencial, con el peso del catalizador expresado como $dW = \rho_B A_c dz$, donde A_c es el área de la sección transversal, es

$$\begin{aligned} F dx &= r_p \rho_B A_c dz \\ dz &= \frac{F}{r_p \rho_B A_c} dx = \frac{13.5 dx}{90(0.7854)(16)r_p} = \frac{0.0119}{r_p} dx \end{aligned} \quad (\text{C})$$

Las presiones parciales pueden expresarse en términos de la conversión, en la siguiente forma. A cualquier conversión x , las moles de cada componente son:

$$\begin{aligned} \text{Vapor de agua} &= 20 \\ \text{Etilbenceno} &= 1 - x \\ \text{Estireno} &= x \\ \text{Hidrógeno} &= x \\ \text{Total} &= 21 + x \end{aligned}$$

Por lo que

$$\begin{aligned} p_E &= \frac{1 - x}{21 + x} \quad (1.2) \\ p_S &= p_H = \frac{x}{21 + x} \quad (1.2) \end{aligned}$$

Entonces, la ecuación de velocidad se transforma en

$$r_p = \frac{1.2}{21+x} k \left[(1-x) - \frac{1.2}{K} \frac{x^2}{21+x} \right]$$

o, utilizando la expresión de k determinada por Wenner y Dybdal,²¹

$$r_p = \frac{1.2}{21+x} (12,600) e^{-19,800/T} \left[(1-x) - \frac{1.2}{K} \frac{x^2}{21+x} \right] \quad (D)$$

Sustituyendo este valor de r_p en la Ec. (C), da una expresión para la profundidad del lecho catalizador en términos de la conversión y de la temperatura,

$$\frac{dz}{dx} = \frac{21+x}{1,270,000} e^{19,800/T} \left[(1-x) - \frac{1.2}{K} \frac{x^2}{21+x} \right] \quad (E)$$

Con la Ec. (B) para expresar T en términos de x , así como con los datos de K en función de T del enunciado del problema, la totalidad del lado derecho de la Ec. (E) queda en términos de x . Entonces, podemos escribir la Ec. (E) como

$$\frac{dz}{dx} = f(x) \quad (F)$$

Esta expresión puede resolverse numéricamente para z en función de x , empezando en la alimentación ($z = 0$, $T = 1616$ °R u 898 K, $\text{parax} = 0$). La Ec. (F) es de la misma forma que la Ec. (B) del Ej. 5-1 con una variable dependiente z . Por consiguiente, puede resolverse con el procedimiento Runge-Kutta descrito en dicho ejemplo. Los resultados de los cálculos obtenidos con un incremento $\Delta x = 0.01$ se muestran en la Tabla 13-1.

Tabla 13-1 Datos para la conversión de etilbenzeno a estireno en un reactor adiabático.

Conversión,	Temperatura		Profundidad del lecho catalizador, pies
	°R	°C	
0	1616	625	0
0.10	1591	611	0.40
0.20	1566	597	0.96
0.30	1542	584	1.75
0.40	1517	570	2.93
0.50	1492	556	4.95
0.55	1480	549	6.3
0.60	1467	542	100
0.62	1462	539	130
0.69	1445	530	∞

²¹ En el término exponencial, T ha sido transformado a grados Rankine.

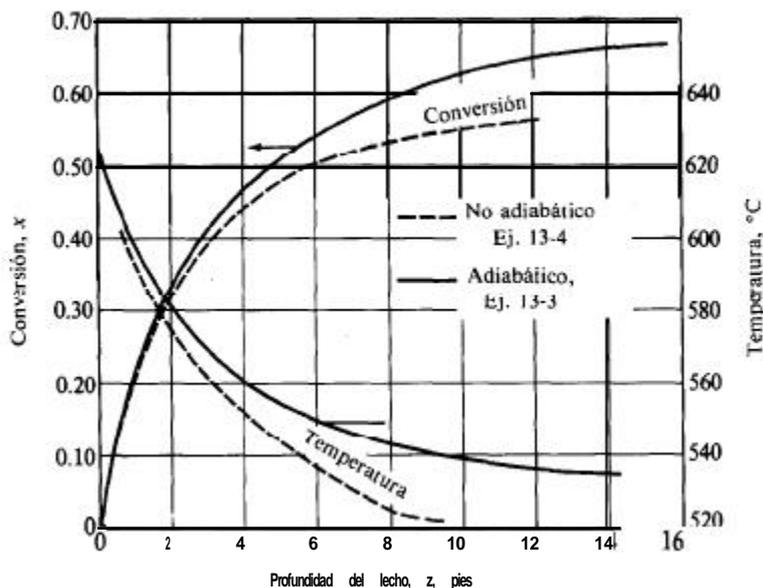


Fig. 13-6 Estireno a partir del etilbenzeno; conversión en función de la profundidad del lecho catalizador.

La velocidad de la reacción resulta cero a una conversión aproximada de $x = 0.69$ y a una temperatura de 1445°R (803 K) según se determina con las Ecs. (B) y (D). De la Fig. 13-6 se encuentra que se requiere una profundidad de lecho de 3.8 pies (1.16 m) para obtener una conversión de 45%. La producción de estireno en cada tubo del reactor sería de

$$\begin{aligned} \text{Producción por tubo} &= 13.5 \times 0.45 \times 104 \times 24 \\ &= 15\,200 \text{ lb/día} = 7.6 \text{ ton/día} \quad (6900 \text{ kg/día}) \end{aligned}$$

Por tanto, se requerirán dos tubos de 4 pies de diámetro empacados con catalizador hasta una altura de 3.8 pies para producir 15 ton de estireno crudo por día. La masa de catalizador que se necesita es

$$3.8(\pi d_t^2/4)90(15/7.6) = 8500 \text{ lb} \quad (3860 \text{ kg})$$

REACTORES DE LECHO FIJO NO ISOTERMICOS Y NO ADIABATICOS

En el diseño de reactores homogéneos (Cap. 5) sólo se consideró el efecto del intercambio de calor con los alrededores. Se supuso que el mezclado radial era suficientemente bueno como para que toda la resistencia a la transferencia de energía se concentrara en la pared del reactor. Se supuso que la temperatura era plana hasta llegar a la pared, donde se presentaba un cambio discontinuo a la temperatura de ésta. La temperatura de la mezcla reaccionante sólo cambiaba en la dirección axial. Este modelo unidimensional suele ser satisfactorio para reactores homogéneos, debido a que

el mezclado radial es suficiente para producir un perfil razonablemente plano. Sin embargo, en los lechos fijos no es una buena suposición pues los gránulos catalíticos reducen el mezclado radial. Por tanto, puede necesitarse un modelo bidimensional que tome en cuenta los gradientes radiales de temperatura en el lecho catalítico. En las Secs. 13-5 y 13-6 se consideran por separado los modelos uni y bidimensionales.

13-5 Modelo unidimensional

Se ha observado experimentalmente que la forma de un perfil radial de temperaturas en un reactor no adiabático de lecho fijo corresponde a una parábola. En la Fig. 13-7 se ilustran los datos para la oxidación de dióxido de azufre con un catalizador de platino sobre gránulos cilíndricos de $\frac{1}{8} \times \frac{1}{8}$ plg en un reactor de 2 plg de DI. Se muestran resultados para diferentes profundidades del lecho catalítico. La pared del reactor se mantuvo a 197 °C por medio de una chaqueta con glicol a ebullición. Este constituye un caso extremo. La temperatura baja de la pared produjo gradientes radiales de temperatura bastante considerables, más notorios que los que existirían en la mayoría de los reactores comerciales. En la Fig. 13-8 se muestran los perfiles longitudinales para el mismo experimento. Estas curvas muestran los puntos calientes

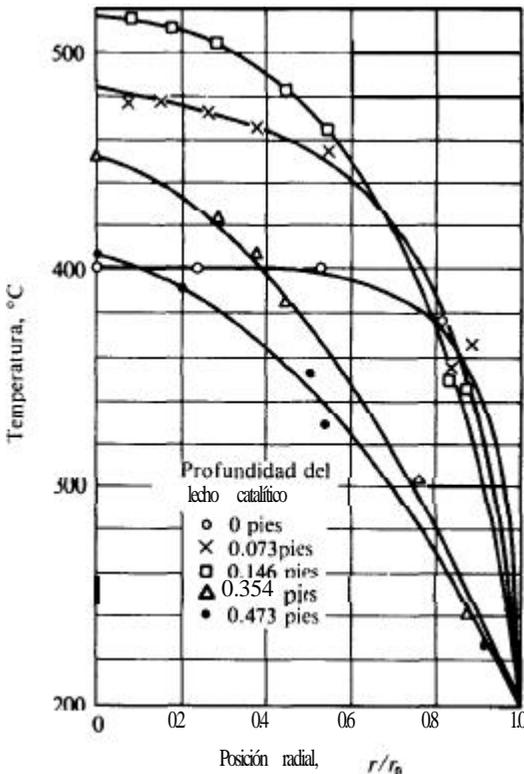


Fig. 13-7 Perfiles radiales de temperatura a un reactor de lecho fijo para la oxidación del SO_2 con aire.

típicos o máximos, característicos de las reacciones exotérmicas en reactores no adiabáticos. El mayor aumento arriba de la temperatura de los reactantes que entran al lecho, está localizado en el centro, $r/r_0 = 0$, como era de esperarse. Este aumento disminuye con la distancia a la pared y de hecho desaparece a una posición radial de 0.9. La temperatura es muy baja en este punto, aun en la corriente de entrada, al grado que la reacción casi no se verifica. Por tanto, la curva de la Fig. 13-8 a $r/r_0 = 0.9$, es esencialmente una curva de enfriamiento que se aproxima a 197 °C a medida que aumenta la profundidad del lecho.

Un método de diseño completamente satisfactorio para los reactores no adiabáticos implica predecir las variaciones radiales y longitudinales de la temperatura, tales como las mostradas en las Figs. 13-7 y 13-8, así como perfiles análogos de concentración y de conversión global. Para lograr esto, es necesario conocer la conductividad térmica y la difusividad efectivas para la transferencia de calor y de masa en las direcciones radial y axial, pues estas cantidades aparecen en las expresiones de conservación [Ecs. (13-2) y (13-19)]. Sin embargo, es aconsejable considerar primero el modelo unidimensional, que elimina la necesidad de conocer las conductividades y difusividades efectivas, pero que proporciona una predicción razonable de la temperatura promedio a lo largo del lecho.

La forma parabólica de las curvas de temperatura radial que se muestran en la Fig. 13-7, sugiere que la mayor parte de la resistencia a la transferencia de calor se localiza

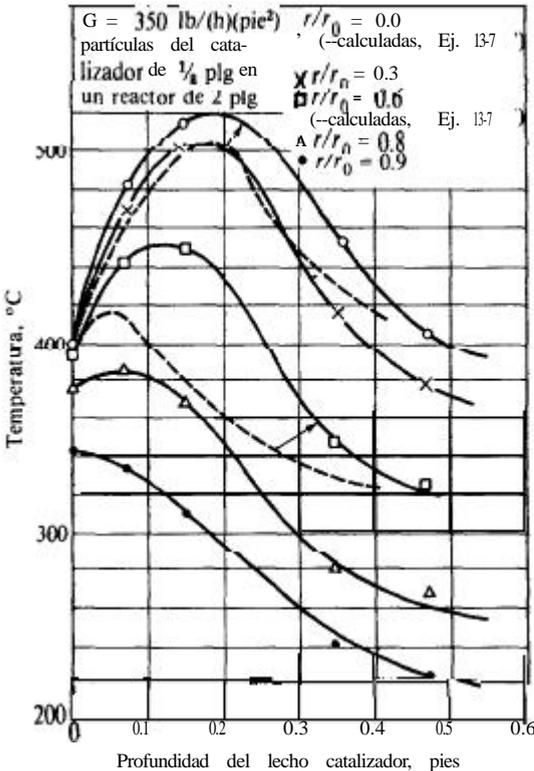


Fig. 13-8 Perfiles longitudinales de temperatura en un reactor con SO_2 .

za cerca de la pared del reactor y sólo una pequeña parte en la porción central de éste. Siguiendo con este razonamiento, si se supone que toda la resistencia a la transferencia de calor se localiza en una película muy delgada cercana a la pared, el perfil de la temperatura debería ser como lo muestran en la Fig. 13-9 las líneas punteadas. La línea continua es la curva tomada a una profundidad del lecho de 0.146 pies, según la Fig. 13-7. La línea horizontal punteada representa la temperatura media obtenida por la integración de los datos representados por la línea continua. Si la situación real se reemplaza por este modelo aproximado, el único dato necesario para establecer el intercambio de energía con los alrededores es el coeficiente de transferencia de calor a la pared, h_w . Para completar la definición del modelo unidimensional, también se desprecian las dispersiones axiales de masa y energía. Con estas condiciones, el procedimiento de diseño sería el mismo que el de los reactores tubulares homogéneos no adiabáticos, tal como se ilustró en el Ej. 5-2. Para calcular la conversión y la temperatura globales en toda la longitud del reactor, sólo necesitamos formas de flujo tapón de las ecuaciones de conservación: la **Ec. (12-2)** para la conservación de la masa y la **Ec. (5-15)**²² o la (5-16) para la conservación de la energía. Sin embargo, antes de aplicar el modelo unidimensional es necesario estudiar los datos de h_w disponibles.

Coefficientes de transferencia de calor en la pared. Si T_b es la temperatura media global del fluido reaccionante y T_w es la temperatura de la pared, h_w queda definida por

$$dQ = h_w(T_b - T_w) dA_h \tag{13-24}$$

donde Q es la velocidad de transferencia de calor a la pared y A_h es el área de ésta. La presencia de partículas sólidas aumenta el coeficiente de transferencia de calor en un lecho empacado con respecto al de un tubo vacío con la misma velocidad de flujo

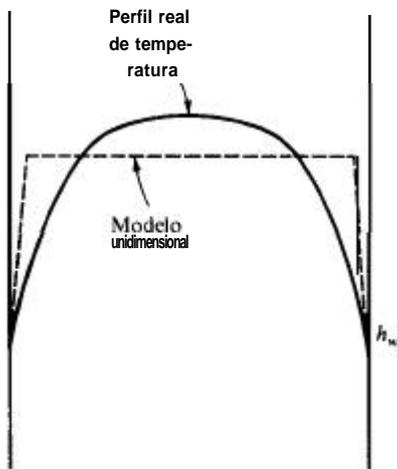


Fig. 13-9 Comparación del modelo (unidimensional) de perfil de temperaturas con un perfil real (lecho fijo).

²²Nótese que la **Ec. (13-21)**, que se obtuvo como el flujo tapón de la **Ec. (13-19)**, es la forma adiabática de la **Ec. (5-15)**.

de gas. En las primeras investigaciones de este problema,²³ los resultados se reportaron como relaciones del coeficiente en el lecho empacado al del tubo vacío. Se encontró que esta relación variaba con la relación del diámetro del gránulo al del tubo, llegando a un valor máximo a aproximadamente $d_p/d = 0.15$. Los resultados de Colburn para la relación de coeficientes de transferencia de calor en tubos empacados y vacíos, h_w/h , son:

d_p/d	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
h_w/h	55	1.0	78	15	7.0	6.6

Es probable que el gran aumento del coeficiente de transferencia de calor para un tubo empacado con respecto al de uno vacío, se deba al mezclado o turbulencia que se presenta por la existencia de las partículas sólidas. Esta turbulencia tiende a evitar la acumulación de una capa de fluido de movimiento lento adyacente a la pared y también aumenta la transferencia radial de calor dentro del fluido en el tubo. Hasta cierto punto, una disminución del tamaño de partícula aumenta la importancia de estos factores y el coeficiente de transferencia de calor continúa elevándose. Sin embargo, el máximo a una cierta relación d_p/d sugiere que hay otro factor involucrado. Este se refiere a la magnitud de las turbulencias en el fluido del lecho. A medida que se sigue disminuyendo el tamaño de partícula, la magnitud de las turbulencias disminuye y lo mismo sucede con la distancia a la cual se verifica cada proceso de mezclado. Además, existe un número mayor de películas más o menos estacionarias entre el fluido y las partículas sólidas, que el calor debe cruzar para llegar a la pared. El máximo en el coeficiente de transferencia de calor representaría el punto al cual este segundo factor contrarresta los efectos favorables del proceso de mezclado obtenido con partículas de menor tamaño.

Existen correlaciones²⁴ más recientes de los coeficientes de pared. La recomendación de Beek²⁵ para gases de lechos fijos es

$$h_w d_p/k_f = 2.58(Re)^{1/3}(Pr)^{1/3} + 0.094(Re)^{0.8}(Pr)^{0.4} \quad \text{part. cilíndricas (13-25)}$$

$$h_w d_p/k_f = 0.203(Re)^{1/3}(Pr)^{1/3} + 0.220(Re)^{0.8}(Pr)^{0.4} \quad \text{part. esféricas (13-26)}$$

desde $Re = d_p u \rho / \mu$ y $Pr = c_p \mu / k_f$. La conductividad térmica molecular del fluido es k_f . Estas correlaciones sólo son aplicables al coeficiente de la pared interna del tubo. Si no se conoce la temperatura de la pared, es necesario incluir la resistencia en la parte externa de la pared del tubo, para calcular la velocidad de intercambio de calor con los alrededores.

²³ A. P. Colburn, *Ind. Eng. Chem.*, 28, 910 (1931); *Trans. AIChE*, 26, 166 (1931); E. Singer y R. H. Wilhelm, *Chem. Eng. Progr.*, 46, 343 (1950).

²⁴ G. F. Froment, *Adv. Chem. Ser.*, 109, Amer. Chem. Society, Washington, D.C. (1972); R. E. Chow, R. A. Caban y M. M. Irizarry, *Can. Chem. Eng.*, 51, 67 (1973); S. Yagi y D. Kunii, *AIChE J.*, 6, 97 (1960).

²⁵ J. Beek, *Adv. Chem. Eng.*, 3, 303 (1962). Basado en correlaciones originales de T. J. Hanratty, *Chem. Eng. Sci.*, 3, 209 (1954) y de D. Thoenes, Jr. y H. Kramers, *Chem. Eng. Sci.*, 8, 271 (1958).

Aplicación del modelo unidimensional. Este modelo requiere mucho menos tiempo de computadora que el procedimiento **bidimensional**. Por tanto, resulta especialmente útil para un **diseño** preliminar. Constituye un procedimiento rápido para la estimación del **tamaño** del reactor y para poder predecir el efecto de algunas variables **tales** como el diámetro del tubo. A medida que el diámetro del tubo disminuye, la relación del área de transferencia de calor al volumen del reactor aumentará. Por consiguiente, la elevación de temperatura de la mezcla reaccionante, a medida que pasa por el lecho, será menor, y la variación radial de temperatura dentro del lecho también será inferior. Por tanto, cuando no resulte necesario exceder cierto límite de temperatura en el lecho del catalizador, lo indicado son tubos de diámetro **pequeño**. El problema de determinar el **tamaño** necesario para una temperatura dada puede resolverse aproximadamente utilizando este modelo simplificado. El Prob. 13-7 ilustra los cálculos de un reactor para anhídrido ftálico. La oxidación del naftaleno tiene un valor de ΔH tan alto, que el **tamaño** de los tubos del catalizador es un punto crítico en el problema de diseño.

En los Ejs. 13-4 a 13-6 se ilustra el método simplificado de diseño para diferentes casos. El primero es para la reacción endotérmica del estireno, donde la temperatura disminuye continuamente con la profundidad del lecho. El Ej. 13-5 es para una reacción exotérmica efectuada en condiciones **tales** que los gradientes radiales de temperatura no resultan muy grandes. El Ej. 13-6 también es para un caso exotérmico, pero aquí los gradientes son considerables y la solución simplificada no es satisfactoria.

Ejemplo 13-4. Bajo condiciones reales, el reactor descrito en el Ej. 13-3 no será completamente adiabático. Suponga que con un aislante razonable, la pérdida de calor sería la correspondiente a un coeficiente de transferencia térmica de $U = 1.6 \text{ Btu}/(\text{h})(\text{pie}^2 \text{ de área interna del tubo})(^\circ\text{F})$. Este valor de U se basa en la diferencia de temperaturas entre la mezcla reaccionante y la temperatura de los alrededores a 70°F . Determine las curvas revisadas de temperatura y conversión en función de la profundidad del lecho catalizador para esta operación no adiabática.

SOLUCIÓN: Aquí son aplicables tanto la ecuación de **diseño** (C) como la expresión de velocidad (D) del Ej. 13-3, así como también su combinación, **Ec.** (E). La expresión para la conservación de la energía en una operación adiabática será la **Ec. (5-16)**, esto es,

$$U(T_s - T) dA_n = \Delta H_R F dx + F_t c_p dT$$

Sustituyendo los valores numéricos,

$$1.6(530 - T)(4\pi dz) = (60,000)13.5 dx + 3270 dT$$

o bien

$$dT = -248 dx - 0.00615(T - 530) dz \quad (\text{A})$$

La **Ec. (E)** del Ej. 13-3 y la **Ec. (A)**, determinan la conversión **y** la temperatura en función de la profundidad del lecho catalítico. La **Ec. (E)** corresponde a la forma $dx/dz = f(x, T)$ y la **Ec. (A)** a $dT/dz = f(x, T)$. Por consiguiente, se puede usar el método de Runge-Kutta con dos variables dependientes (T y x) para la resolución numérica. El procedimiento y las ecuaciones de trabajo son los mismos que los del Ej. 4-7. No obstante, para poder contar con una idea de las magnitudes de los números, ilustraremos el método de Euler (que también se describió en el Ej. 4-7) para un incremento.

Al aplicar el método de Euler es conveniente seleccionar un incremento de conversión. Es necesario suponer una temperatura al final del incremento para poder evaluar la velocidad de reacción que se usará en la **Ec. (E)** del Ej. 13-3. La suposición puede comprarse en la **Ec. (A)**. Si $\Delta x = 0.1$, y se supone que T es 1591°R , la **Ec. (E)** nos indica que:

a $z = 0$, $x = 0$ y $T = 1616^\circ\text{R}$

$$\frac{dz}{dx} = \frac{21}{1,270,000} (e^{19,800/1616}) [(1-0) - 0]^{-1} = 3.30$$

a $x = 0.1$, $T = 1591^\circ\text{R}$

$$\frac{dz}{dx} = \frac{21 + 0.1}{1,270,000} (e^{19,800/1591}) \left[(1-0.1) - \frac{1.2}{0.28} \frac{0.1^2}{21 + 0.1} \right]^{-1} = 4.65$$

Entonces, con el método de Euler,

$$\Delta z = \left(\frac{dz}{dx} \right)_{\text{prom}} \Delta x = \frac{3.30 + 4.65}{2} (0.1) = 0.40 \text{ pie}$$

Ahora, comprobando la temperatura supuesta en la **Ec. (A)**, encontramos

$$\begin{aligned} \Delta T &= -248(0.1) = 0.00615 \left(\frac{1,616 + 1,591}{2} - 530 \right) (0.40) \\ &= -24.8 - 2.6 = -27.4^\circ\text{F} \\ T_1 &= 1,616 - 27 = 1589^\circ\text{R} \end{aligned}$$

Puesto que esta temperatura es similar al valor supuesto, no es necesario repetir los cálculos.

Se pueden hacer los mismos cálculos para otros incrementos y obtener T y x para profundidades de lecho sucesivamente más grandes. Los resultados marcados con un asterisco en la Tabla 13-6 se obtuvieron con el método de Euler. Los otros valores de esta tabla y de la Fig. 13-6 corresponden a los resultados más precisos calculados con el procedimiento de Runge-Kutta de cuarto orden, usando un incremento $\Delta z = 0.5$ pies.

Tabla 13-2 Conversión de etilbenceno a estireno en un reactor no adiabático

Profundidad del lecho catalizador, pies	Conversión x	Temperatura media global °R	Temperatura media global °C
0	0	133	625
0.40*	0.10*	1589	610'
0.50	0.12	1583	606
0.98	0.20 *	1560*	594*
10	0.20	1578	593
2.0	0.31	1555	574
30	0.39	1511	561
4.0	0.44	1483	551
50	0.47	148	543
6.0	0.50	1457	536
70	0.51	1447	531
80	0.531	148	526
9.0	0.534	1491	524
9.0*	0.55*	1426*	519*

* Calculados con el método de **Euler** para un incremento de $\Delta x = 0.1$.

La profundidad del lecho para una conversión dada es mayor en el caso **adiabático**, pues la temperatura es mas baja. Por ejemplo, para una conversión de 50% se requieren 6.0 pies de catalizador, en comparación con los 4.95 pies del Ej. 13-3.

Ejemplo 13-5. **Wilson**²⁶ publicó un estudio a escala de laboratorio de la hidrogenación de nitrobenzono relacionado con el **diseño** de reactores. El nitrobenzono y el hidrógeno se alimentaron a razón de 65.9 moles **g/h** a un reactor de 3.0 cm de DI que contenía el catalizador granular. En el centro del tubo se insertó una funda de termopar de 0.9 cm de diámetro. La fracción de espacios vacíos era de 0.424 y la presión correspondía a la atmosférica. La alimentación entraba al reactor a 4275 K y el tubo estaba sumergido en un **baño** de aceite que se mantuvo a la misma temperatura. El coeficiente de transferencia de calor de la temperatura media de la reacción al **baño** de aceite se determinó experimentalmente y resultó ser 8.67 **cal/(h)(cm²)(°C)**. Se empleó un gran exceso de hidrógeno, de manera que el calor específico de la mezcla reaccionante puede considerarse igual al del hidrógeno y puede despreciarse el cambio de moles totales a consecuencia de la reacción. El calor de reacción es aproximadamente constante e igual a -152 100 **cal/mol g**.

La concentración de entrada del nitrobenzono era de 5.0×10^{-7} mol **g/cm³**. La velocidad *total* de la reacción se representó por la expresión:*

²⁶ K. B. Wilson, *Trans. Inst. Chem. Engrs. (London)*, 24, 77 (1946).

²⁷ Incluye los efectos de las resistencias externa e intragranular.

$$r_p = 5^{79} \times 10^4 C^{0.578} e^{-2.958/T}$$

donde r_p = moles g de nitrobenzeno que reaccionan/(cm³)(h), expresado en términos del volumen vacío en el reactor

C = concentración del nitrobenzeno, moles g/cm³

T = temperatura, K.

En la Fig. 13-10 se muestran los resultados experimentales de la temperatura en función de la longitud del reactor. Con estos datos, calcule las temperaturas hasta una longitud de reactor de 25 cm y compárelas con los resultados observados.

SOLUCIÓN: La concentración depende tanto de la temperatura como de la conversión. Si Q es la velocidad volumétrica de flujo en un punto del reactor donde la concentración sea C, y Q₀ es el valor a la entrada, la conversión de nitrobenzeno es

$$x = \frac{C_0 Q_0 - C Q}{C_0 Q_0} = 1 - \frac{C}{C_0} \frac{Q}{Q_0}$$

Puesto que no hay cambio en la presión o en el número de moles, la variación de Q se debe únicamente a cambios de temperatura. Por tanto, suponiendo una conducta ideal de gases, se tiene,

$$x = 1 - \frac{C}{C_0} \frac{T}{T_0}$$

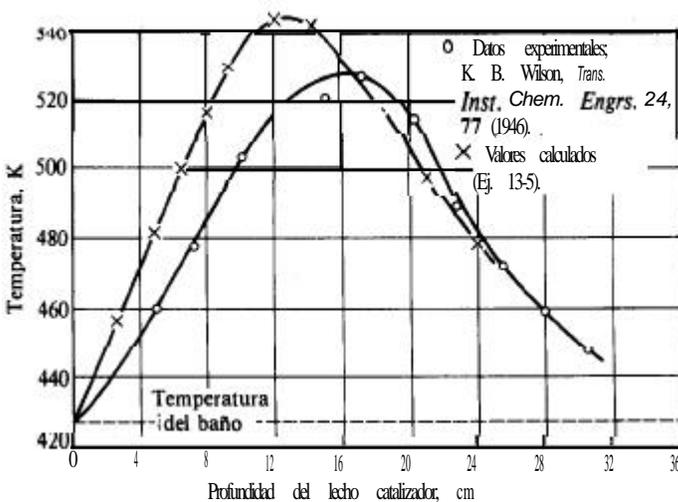


Fig. 13-10. Perfil longitudinal de temperaturas de un reactor para la hidrogenación de nitrobenzeno.

0

$$c = (1 - x) \frac{C_0 T_0}{T} = (5 \times 10^{-7}) \frac{427.5}{T} (1 - x) \quad (\text{A})$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación de velocidad, se obtiene esta última en términos de temperatura y conversión

$$r_p = 439 \left(\frac{1 - x}{T} \right)^{0.578} e^{-2.958/T} \quad (\text{B})$$

Aun cuando la reacción es catalítica, el balance de masa debe escribirse en términos del volumen vacío, debido a la forma en que están reportados los datos de velocidad. De esta forma,

$$F dx = r_p \cdot 0.424 \, dV$$

La velocidad de alimentación de nitrobenzeno es

$$F = 65.9(22,400) \left(\frac{427.5}{273} \right) (5.0 \times 10^{-7}) = 1.15 \text{ moles g/h}$$

Por lo que:

$$1.15 dx = r_p (0.424) \frac{\pi}{4} (9 - 0.81) dz$$

o bien,

$$\frac{dx}{dz} \frac{r_p}{0.423} = 1040 \left(\frac{1 - x}{T} \right)^{0.578} e^{-2.458/T} \quad (\text{C})$$

La expresión de la conservación de la energía es la **Ec. 5-15**. En términos numéricos:

$$- (-152,100) F dx - 8.67\pi(3)(T - 427.5) dz = 65.9(6.9 dT)$$

donde 6.9 cal/(mol g(K)) es la capacidad calorífica del hidrógeno a 427.5 K. Esta ecuación puede simplificarse a

$$\frac{dT}{dz} = 385 \left(\frac{dx}{dz} \right) - 0.180(T - 427.5) \quad (\text{D})$$

Si se usa la **Ec. (C)** para eliminar dx/dz , la **Ec. (D)** se transforma en

$$\frac{dT}{dz} = 4.0 \times 10^5 \left(\frac{1 - x}{T} \right)^{-0.578} e^{-2.958/T} - 0.180(T - 427.5) \quad (\text{E})$$

Las Ecs. (C) y (E) corresponden a la forma $dx/dz = f(x, T)$ y $dT/dz = f(x, T)$. Por consiguiente, pueden resolverse con el método de Runge-Kutta de cuarto orden para obtener T y x en función de z . El método de resolución y las ecuaciones son iguales a los del problema similar de dos variables dependientes del Ej. 4.7. En la Tabla 13-3 y en la Fig. 13-10 se muestran los resultados calculados usando un incremento $\Delta z = 0.5$ cm.

A medida que aumenta la profundidad del lecho, el término de pérdida de calor de la Ec. (E) se incrementa debido a la elevación de T . Con conversiones bajas, el término de calor de reacción también aumenta. Sin embargo, en última instancia, la **disminución** de concentración del reactante (proporcional a $1 - x$) contrarresta el incremento del primer término. La tendencia continúa hasta que el calor transferido al **baño** de aceite es tan grande como el que se desprende como resultado de la reacción. La temperatura alcanza un **máximo**, el llamado “punto caliente”, al llegar a este valor. La Fig. 13-10 muestra que el punto caliente calculado está situado a unos 13 cm de la entrada del reactor. Esta localización está 4 cm antes del punto caliente encontrado experimentalmente. Además, la temperatura es $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ menor que la calculada en el máximo. Deben mencionarse tres puntos al hacerse esta comparación. Primero, la temperatura medida corresponde al centro del tubo, en tanto que los valores calculados son para las temperaturas promedio. Segundo, los termopares estaban contenidos en una funda de metal que se extendía hasta el centro del reactor. Esta funda podría reducir las temperaturas observadas debido a la **conducción** longitudinal, y hacerlas más comparables con los valores medios calculados. Tercero, empleando un calor específico del hidrógeno para toda la mezcla reaccionante resulta **un** valor demasiado bajo, causando que las temperaturas calculadas sean altas.

Tabla 13-3 Temperaturas y conversiones en un reactor para la hidrogenación de nitrobenzeno

Profundidad del lecho catalizador, cm	Conversión x	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	global
0	0	427.5	
0.5	0.016	433	
1.0	0.033	439	
2.0	0.072	451	
3.0	0.116	463	
5.0	0.220	486	
7.0	0.344	508	
9.0	0.481	528	
11.0	0.620	543	
12.0	0.685	546	
13.0	0.744	548	
14.0	0.796	546	
15.0	0.840	542	
17.0	0.906	529	
19.0	0.948	511	
21.0	0.972	494	

En realidad, la concordancia mostrada en la Fig. 13-10 es bastante buena si se toman en cuenta los tres puntos expuestos y el método de cálculo unidimensional que desprecia los gradientes radiales de temperatura. El hecho de que se disponía de un coeficiente de transferencia de calor determinado experimentalmente en el mismo aparato, probablemente resultó en una mejor concordancia que la obtenida en otras circunstancias;

Este método de cálculo simplificado de los reactores no adiabáticos, condujo a buenos resultados en el Ej. 13-5 debido, cuando menos en parte, a que las variaciones radiales de temperatura no son particularmente grandes. Esto es así debido a que la temperatura de la pared fue la misma que la temperatura de los gases reactivos a la entrada. En el punto caliente, la máxima diferencia de temperatura entre el centro y la pared del reactor fue de 120 °C, aproximadamente. En el Ej. 13-6 existen gradientes radiales de temperatura mucho mayores y el método simplificado no es tan adecuado.

Ejemplo 13-6. Usando el modelo unidimensional, calcule curvas de temperatura y conversión en función de la profundidad del lecho catalítico, para compararla con los datos experimentales que se muestran en las Figs. 13-8 y 13-12 para la oxidación del dióxido de azufre. El reactor consiste de un tubo cilíndrico de 2.06 pie de DI. La velocidad superficial de masa del gas fue de 350 lb/(h)(pie²) y su composición de entrada 6.5 moles % de dióxido de azufre y 93.5 moles % de aire seco. El catalizador se preparó a partir de gránulos de alúmina cilíndricos de 1/8 de pulgada, conteniendo una capa superficial de platino (0.2% del peso del gránulo). Los datos de velocidad total de este caso no se ajustaron a una ecuación cinética, sino que se muestran como función de la temperatura y la conversión en la Tabla 13-4 y la Fig. 13-11. Puesto que se usó una composición

Tabla 13-4 Velocidades totales experimentales [moles g/(h)(g catalizador)] para la oxidación de SO₂ con un catalizador de 0.2% de Pt sobre Al₂O₃.

t, °C	% de conversión* de SO ₂						
	0	10	20	30	40	50	60
350	0.011	0.0080	0.0049	0.003 1			
360	0.0175	0.0121	0.00788	0.0047 1	0.00276	0.00181	
380	0.0325	0.0214	0.01433	0.00942	0.00607	0.00410	
400	0.0570	0.0355	0.02397	0.01631	0.0110	0.00749	0.00488
420	0.0830	0.0518	0.0344	0.02368	0.0163	0.0110	0.00745
440	0.1080	0.0752	0.0514	0.035 16	0.0236	0.0159	0.0102
460	0.146	0.1000	0.0674	0.04667	0.0319	0.0215	0.0138
480		0.1278	0.0898	0.0642	0.0440	0.0279	0.0189
500		0.167	0.122	0.0895	0.0632	0.0394	0.0263

* La conversión se refiere a una alimentación de composición constante e igual a 6.5 mol % de SO₂ y 93.5 mol % de aire.

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

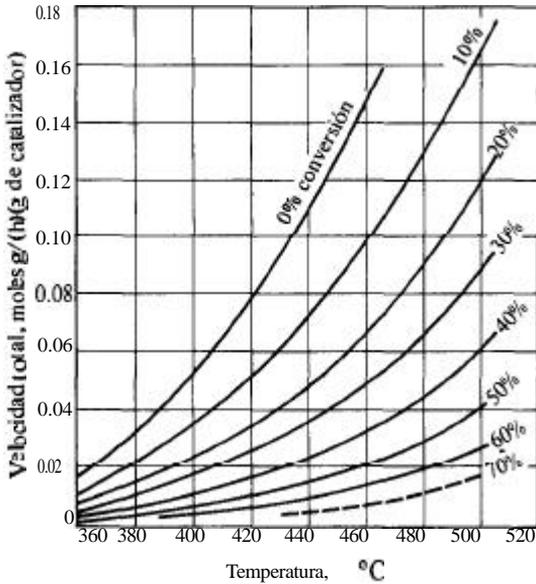


Fig. 13-11 Velocidad de oxidación del SO_2 con partículas del catalizador de $\frac{1}{8}$ de pulgada conteniendo 0.2% de platino. [Velocidad de masa = $350 \text{ lb}/(\text{h})(\text{pie}^2)$].

fija de gas a la entrada del reactor, no podían existir variaciones independientes de las presiones parciales de oxígeno, bióxido de azufre y trióxido de azufre. En lugar de esto, estas presiones están relacionadas con una variable, el grado de conversión. Por tanto, los datos mostrados en la Tabla 13-4 como función de la conversión, son suficientes para los cálculos. La presión total fue esencialmente constante a 790 mm de mercurio. El calor de reacción era casi constante en un amplio intervalo de temperatura, e igual a $-22\,700 \text{ cal/mol g}$ de dióxido de azufre que reacciona. La mezcla gaseosa era predominantemente aire, por lo que su calor específico puede considerarse igual al de éste. La densidad global del catalizador empacado en el reactor era de $64 \text{ lb}/\text{pie}^3$.

De la Fig. 13-7 es evidente que la temperatura de entrada a través del diámetro no es constante, sino que varía de un valor máximo de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ en el centro hasta un valor de $197 \text{ }^\circ\text{C}$ en la pared. Puesto que el método unidimensional que se usará para resolver este ejemplo, se basa en una temperatura radial uniforme, usaremos un valor medio de $364 \text{ }^\circ\text{C}$. En el modelo bidimensional que se considera en el Ej. 13-7, se puede tomar en cuenta el perfil real de temperaturas de entrada.

Para el coeficiente de transferencia de calor del gas a la pared del tubo se tomó $h_w = 6.3 \text{ Btu}/(\text{h})(\text{pie})^2(^\circ\text{F})$. La temperatura de la pared del tubo es $197 \text{ }^\circ\text{C}$.

SOLUCIÓN: La ecuación de conservación de la energía para un elemento de reactor de altura dz es, de acuerdo a la Ec. (5-16),

$$-(-22,700)F(1.8) dx + 6.3\pi \frac{2.06}{12} (197 - T)1.8 dz = F_i c_p dT(1.8) \quad (A)$$

En esta expresión se ha introducido el factor $1.8 \text{ } ^\circ\text{F}/^\circ\text{C}$, de manera que la temperatura pueda expresarse en grados centígrados

$$F = 350\pi \left(\frac{.03^2}{12}\right) \frac{1}{31.2} (0.065) = 0.017 \text{ moles lb/h}$$

El número 31.2 es el peso molecular de la alimentación que contiene 6.5 mol% de SO_2 . La capacidad calorífica de la mezcla reaccionante, que se supone ser la del aire, a una temperatura promedio de $350 \text{ } ^\circ\text{C}$, es de $0.26 \text{ Btu}/(\text{lb})(^\circ\text{F})$. Por tanto,

$$F_t c_p = 350\pi \left(\frac{1.03}{12}\right) (0.26) = 2.11 \text{ Btu}/^\circ\text{F}$$

Sustituyendo estos valores en la **Ec. (A)**, se encuentra

$$0.017(22,700) dx - 3.40(T - 197) dz = 2.11 dT$$

o

$$\frac{dT}{dz} = 182 \frac{dx}{dz} - 1.61(T - 197) \quad (\text{B})$$

La expresión de conservación de la masa [**Ec. (12-2)**] puede escribirse como

$$\pi \left(\frac{1.03}{12}\right)^2 r_p \rho_B dz = F dx = 0.017 dx$$

La densidad global del catalizador empacado es $64 \text{ lb}/\text{pie}^3$. Por tanto, la **Ec. (B)** se simplifica a la forma

$$\frac{dx}{dz} = \frac{r_p}{0.0112} \quad (\text{C})$$

En contraste con los ejemplos anteriores, la velocidad de la reacción no se expresa en forma de ecuación, sino como una tabulación de datos experimentales en función de x y T . En realidad, una expresión simple de primero o segundo orden no correlacionaría los datos para esta reacción. En lugar de ello, se ha determinado que, para explicar los datos, se requiere una ecuación de tipo de Langmuir, basada en la adsorción de oxígeno en el catalizador. Esta ecuación se desarrolló y se comprobó en el Ej. 9-2. Es más conveniente usar en este ejercicio la tabulación de las velocidades que la ecuación de velocidad. Las unidades de r_p en la **Ec. (C)** deben ser mol lb que han reaccionado/(h)(lb catalizador), pero las cifras de estas unidades son numéricamente equivalentes a $\text{mol g}/(\text{h})(\text{g catalizador})$, por lo que se pueden usar directamente los datos de la Tabla 13-4.

El método de resolución es el mismo que el del Ej. 13-5.

La Ec. (C) con datos de r_p de la Tabla 13-4 es una expresión que corresponde a la forma $dx/dz = f(x, T)$. De la misma manera, la Ec. (B) tiene por forma $dT/dz = f(x, T)$. Por consiguiente, la resolución numérica puede volver a llevarse a cabo con el método de Runge-Kutta. Hay dos variables dependientes, por lo que el método y las ecuaciones para el cálculo son los mismos que se usaron en el Ej. 4-7. Los cálculos se inician con la alimentación, $z = 0, x = 0, t = 364 \text{ }^\circ\text{C}$. Se seleccionaron incrementos de profundidad de lecho catalítico, Δz y se obtienen x y T final de cada incremento en base a las Ecs. (C) y (B).

En la Tabla 13-5 se resumen los resultados obtenidos con $\Delta z = 0.001$ pie, mismos que se ilustran gráficamente en la Fig. 13-12. Es evidente que la temperatura media calculada nunca se eleva de manera apreciable por encima del valor de entrada de $364 \text{ }^\circ\text{C}$. De hecho, cuando se llega a una profundidad de lecho de aproximadamente 0.2 pie, la temperatura es tan baja que la velocidad ya no es suficientemente alta para producir un aumento significativo de la conversión.

Tabla 13-5 Conversión y temperatura en un reactor para SO_2 , basado en cálculos con el modelo unidimensional.

Conversión	$t, \text{ }^\circ\text{C}$	Profundidad del lecho catalítico, pies
0	364	0
0.05	365	0.029
0.10	365	0.065
0.15	362	0.112
0.18	357	0.149
0.21	351	0.200
0.24	(300)	(0.5)

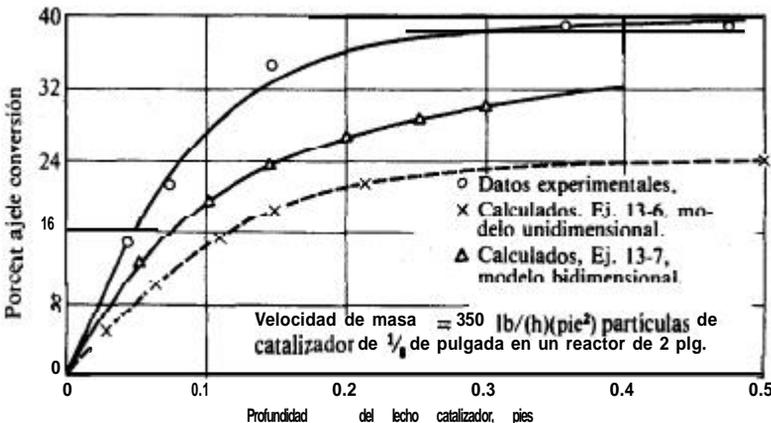


Fig. 13-12 Comparación de las conversiones calculadas y experimentales de SO_2 en un reactor.

SO_2 en un

En el reactor experimental utilizado por Schuler y cols.,²⁸ la baja temperatura de la pared resulta en gradientes de temperatura muy considerables. Esto quiere decir que es posible que la temperatura media global sea baja, pero las temperaturas cerca del centro del lecho pueden ser lo suficientemente grandes para originar una cantidad significativa de reacción. Este es un factor determinante entre las grandes diferencias obtenidas en la curva de conversión experimental y los resultados calculados en este ejemplo, ambos mostrados en la Fig. 13-12. Una cantidad crítica en el método simplificado de diseño aplicado a este problema, es el coeficiente de transferencia térmica en la pared. Pequeños cambios de h_w pueden originar grandes diferencias en la conversión. En la siguiente sección se repite este ejemplo, pero esta vez tomando en cuenta los gradientes de temperatura radial de concentración.

El modelo unidimensional es especialmente útil para investigar sistemas de reactores complejos. Por ejemplo, Lucas y Gelbin,²⁹ han utilizado este enfoque para diseñar reactores de etapas múltiples para la síntesis de amoníaco. Los cálculos de diseño incluyendo gradientes radiales tomarían mucho tiempo, aun con la ayuda de computadoras digitales. Con el modelo unidimensional, es posible evaluar resultados aproximados y los efectos de los cambios en las condiciones de operación para una serie de reactores, con muy poco tiempo de computador.

13-6 Modelo bidimensional

En esta sección consideraremos un diseño más exacto al tomar en cuenta las variaciones radiales de temperatura y concentración. Un tratamiento minucioso incluiría la distribución radial de la velocidad, consideraría los gradientes radiales de concentración y temperatura, por medio del uso de números de Peclet, que en sí mismos también varían con la posición radial, y tomaría en cuenta la dispersión axial de la masa y la energía. Estos conjuntos de ecuaciones diferenciales parciales elípticas tienen resoluciones numéricas bastante difíciles, pues constituyen problemas de valores límite. Además, no se dispone de datos de transporte adecuados para considerar la variación radial de la velocidad y de los números de Peclet. Por otra parte, las condiciones límite a la entrada del lecho son complejas cuando la temperatura varía radialmente. Young y Finlayson³⁰ han presentado la solución de este problema para el caso de velocidad uniforme y números de Peclet en la dirección radial. Las expresiones de conservación para estas condiciones son las Ecs. (13-2) y (13-19). Sus resultados indican que, para condiciones no adiabáticas y no isotérmicas, la dispersión axial puede ser importante aun para lechos catalíticos de gran magnitud. Los métodos numéricos que se requieren para la resolución de las Ecs. (13-2) y (13-19) son bastante complicados y no los discutiremos, excepto para hacer notar la técnica de colocación ortogonal,³¹ que constituye un método comprobado y eficiente.

²⁸ R. W. Schuler, V. P. Stallings y J. M. Smith, *Chem. Eng. Progr., Symp. Ser.*, 4, 48, 19 (1952).

²⁹ K. Lucas y D. Gelbin, *Brit. Chem. Eng.*, 7, 336 (1962).

³⁰ L. C. Young y B. A. Finlayson, *Ind. Eng. Chem.*, 12, 412 (1973).

³¹ B. A. Finlayson, *Chem. Eng. Sci.*, 26, 1081 (1971); J. V. Villadsen y W. E. Stewart, *Chem.*

Para ilustrar el modelo bidimensional despreciaremos la dispersión axial de la masa y la energía. Esto significa omitir los términos a base de $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ en las Ecs. (13-2) y (13-19). Si la Ec. (13-2) se expresa en términos de conversión, las dos expresiones de conservación son ($G =$ velocidad de masa):

$$\frac{\partial x}{\partial z} - \frac{d_p}{Pe_r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} \right) - \frac{r_p \rho_B}{(G/M)y_0} = 0 \quad (13-27)$$

y

$$-Gc_p \frac{\partial T}{\partial z} + (k_e)_r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial T}{\partial r^2} \right) - r_p \rho_B \Delta H = 0 \quad (13-28)$$

donde $(G/M)y_0 = u_0 C_0 =$ velocidad molar de alimentación de reactante por unidad de área del reactor

$M =$ peso molecular promedio de la corriente de alimentación

$y_0 =$ fracción molar de reactante en la alimentación

El objetivo consiste en resolver las Ecs. (13-27) y (13-28) para la temperatura y la conversión en cualquier punto del lecho catalítico. La resolución de estas ecuaciones parabólicas es un problema de valores iniciales en el que las únicas condiciones límite (en la dirección axial) que se necesitan son las de la entrada al lecho. Por tanto, se requiere conocer los perfiles de la temperatura de alimentación y de la conversión a lo largo del **diámetro** del reactor. Otras condiciones límite aplicables a cualquier localización axial son que la conversión es plana ($\partial x / \partial r = 0$) tanto en la línea central como en la pared del tubo. El gradiente de temperatura en la línea central es cero, pero la condición en la pared está determinada por las características de transferencia de calor. En la siguiente ilustración se mantiene constante la temperatura de la pared por medio de un líquido (etilenglicol) a ebullición, en una chaqueta que rodea al reactor. En otros casos, la temperatura de la pared puede variar con z . Por ejemplo, si el fluido en la chaqueta o en los alrededores está a T_w y el coeficiente de transferencia de calor entre la superficie interior de la pared y los alrededores es U , la condición límite apropiada es

$$U(T_w - T_s) = -k_e \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_w \quad (13-29)$$

donde $(\partial T / \partial r)_w$ es el gradiente de temperaturas en la pared del reactor.

La información de transporte que se necesita, además de la del modelo unidimensional, son los valores radiales de D_e (o Pe) y k_e . En la **Sec.** 13-3 (Fig. 13-5) se presentaron las difusividades radiales. A continuación se resume la información disponible sobre conductividades térmicas efectivas.

Conductividades térmicas efectivas. En un lecho de partículas sólidas por el que está pasando un fluido, el calor puede transmitirse en dirección radial por medio de

di-

versos mecanismos: **a** través de las partículas por conducción, **a** través del fluido por **conducción** y **convección**, y por radiación. **Al** escribir las Ecs. (13-19) **y** (13-28), se ha supuesto que toda esta transferencia de calor se verifica por conducción de acuerdo **a** una conductividad **térmica** efectiva (k_e). Esto equivale **a** suponer que **el** lecho se sustituye por un sólido con una conductividad térmica igual a (k_e). En vista de los diferentes mecanismos que participan, (k_e), es una propiedad del lecho. Su valor depende de un gran **número** de variables, **tales** como **la** velocidad de flujo del fluido, el diámetro de las partículas, la porosidad, la conductividad térmica molecular del fluido y de la fase sólida, y del nivel de temperaturas. Por consiguiente, el método más lógico para correlacionar los datos consiste en dividir (k_e) en contribuciones individuales, cada una de las cuales corresponde a un mecanismo de transferencia de calor. Se han desarrollado muchas **correlaciones**³² sobre **esta** base, que pueden usarse para estimar (k_e). Para mezclas reaccionantes gaseosas, el intervalo de valores numéricos de (k_e), es de 0.1 **a** 0.3 Btu/(h)(pie)(°R) [o 0.17 a 0.52 J(m)(s)(K)] **a** temperaturas inferiores a 500 °F. A temperaturas más altas, **la** radiación de partícula a partícula puede conducir **a** valores más altos.

Aplicación del modelo bidimensional Existen³³ diversos métodos numéricos para resolver las Ecs. (13-27) y (13-28) con condiciones límite aproximadas. Por simplicidad, describiremos un método explícito poco sofisticado basado en establecer las ecuaciones diferenciales en forma de diferencias. La resolución se lleva **a** cabo empezando a la entrada del reactor y procediendo por etapas, primero radial y después axialmente, hasta llegar **a** la profundidad de **lecho** deseada.

Si n y L representan el número de incrementos en las direcciones radial y axial, respectivamente, y Δr y Δz son sus magnitudes,

$$r = n \Delta r \tag{13-30}$$

$$z = L \Delta z \tag{13-31}$$

La temperatura en cualquier punto del lecho puede representarse como $T_{n,z}$, esto es, la temperatura **a** $r = n\Delta r$ y $z = L\Delta z$. Nótese que r se mide del centro del lecho y z de la entrada de **la** alimentación.

La primera diferencia de temperaturas en la dirección r puede escribirse como

$$\Delta_r T = T_{n+1, L} - T_{n, L} \tag{13-32}$$

Análogamente, la primera diferencia en la dirección z es

$$\Delta_z T = T_{n, L+1} - T_{n, L} \tag{13-33}$$

³² E. Singer y R. H. Wilhelm, *Chem. Eng. Prog.*, 46, 343 (1950); W. B. Argo y J. M. Smith, *Chem. Eng. Prog.*, 44B (1953); John Beck, *Design of Packed Catalytic Reactors*, en "Advances in Chemical Engineering", Vol. 3, Pág. 229, Academic Press, Inc., New York, 1962; S. Yagi y N. Wakai, *AICHE J.*, 5, 71 (1960); A. P. deWaschy y G. F. Froment, *Chem. Eng. Sri.*, 27, 567 (1972).
³³ Véase Leon Lapidus, "Digital Computation for Chemical Engineers", McGraw-Hill Book Company, New York, 1960, y V. Hlavacek y J. Vánba, Cap. 6, Págs. 355-359, "Chemical Reactor Theory", editado por Leon Lapidus y N. R. Amundson, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1977.

La segunda diferencia central en la dirección z es

$$\Delta_z^2 T = (T_{n+1,L} - T_{n,L}) - (T_{n,L} - T_{n-1,L}) \quad (13-34)$$

Con estas definiciones, la forma aproximada de la Ec. (13-28) en términos de diferencias o incrementos es

$$T_{n,L+1} = T_{n,L} + \frac{\Delta z (k_c)_r}{(\Delta r)^2 G c_p} \times \left[\frac{1}{n} (T_{n+1,L} - T_{n,L}) + T_{n+1,L} - 2T_{n,L} + T_{n-1,L} - \frac{\Delta H \bar{r}_p \rho_B \Delta z}{G c_p} \right] \quad (13-35)$$

Similarmente, la Ec. (13-27) en forma de incrementos es

$$x_{n,L+1} = x_{n,L} + \frac{\Delta z d_p}{(\Delta r)^2 Pe} \times \left[\frac{1}{n} (x_{n+1,L} - x_{n,L}) + x_{n+1,L} - 2x_{n,L} + x_{n-1,L} \right] + \frac{\bar{r}_p \rho_B \bar{M} \Delta z}{G y_0} \quad (13-36)$$

Suponiendo que sea posible estimar la magnitud de los términos de reacción en los que interviene \bar{r}_p , las Ecs. (13-35) y (13-36) pueden resolverse por etapas para obtener la conversión. La primera etapa consiste en calcular valores de T y x a lo largo del diámetro, a $z = 1$ AZ $O_L = 1$, a partir de valores conocidos a $L = 0$. Después se procede con el siguiente incremento longitudinal, $L = 2$, y así sucesivamente. Se puede evitar la forma indeterminada de las ecuaciones a $n = 0$ usando las expresiones especiales,

$$T_{0,L+1} = T_{0,L} + \frac{2 \Delta z (k_c)_r}{(\Delta r)^2 c_p G} (2T_{1,L} - 2T_{0,L}) - \frac{\Delta H \bar{r}_p \rho_B \Delta z}{G c_p} \quad (13-37)$$

$$x_{0,L+1} = x_{0,L} + \frac{2 \Delta z d_p}{(\Delta r)^2 Pe} (2x_{1,L} - 2x_{0,L}) + \frac{\bar{r}_p \rho_B \bar{M} \Delta z}{G y_0} \quad (13-38)$$

derivadas de la regla de L'Hôpital.

El efecto de los términos de reacción en las Ecs. (13-35) y (13-36) consiste, para una reacción exotérmica, en causar un aumento tanto de la temperatura como de la conversión. Puesto que la velocidad depende de la temperatura y la composición, y el valor promedio del incremento L a $L + 1$ no se conoce hasta que se resuelven las Ecs. (13-35) y (13-36), lo indicado es hacer un procedimiento de tanteo. Los cálculos se ilustran en el Ej. 13-7, donde se recalcula el problema del reactor de SO₂ del Ej. 13-6, tomando en cuenta las variaciones radiales. En este ejemplo, se dispone de datos experimentales para la velocidad total. Esta información se obtuvo para el mismo tamaño de gránulos catalíticos y para la misma velocidad de gas del reactor integral. Por tanto, los efectos del transporte interno y externo sobre la velocidad total,

fueron iguales para las condiciones de laboratorio con las que se midió r_p y el reactor integral que se va a diseñar. De esta forma no es necesario considerar los cálculos discutidos en el Cap. 12 para la evaluación de la concordancia entre la velocidad total y las condiciones de transporte en el reactor a gran escala. En la mayoría de los casos es necesario evaluar las velocidades totales a partir de velocidades intrínsecas, factores de efectividad y coeficientes de transporte externo.

Ejemplo 13-7. Recalcule la curva de conversión en función de la profundidad del lecho del reactor para SO_2 del Ej. 13-6, empleando el método bidimensional y suponiendo que $(k_s), (D_s),$ y G son constantes. El perfil de temperatura a la entrada del reactor se muestra en la siguiente tabla y se grafica en la Fig. 13-13:

Temperatura de la alimentación, °C	400.1	399.5	400.1	400.4	376.5	316.1	197.0
Posición radial	0.023	0.233	0.474	0.534	0.797	0.819	1.000

La composición de reactantes a lo largo del diámetro puede suponerse constante.

SOLUCIÓN: La conductividad térmica efectiva calculada a partir de la correlación de Argo³⁴ es 0.216 Btu/(h)(pie)(°F). El número de Peclet con la Fig. 13-5 es 9.6 para las condiciones de este ejemplo. Las cantidades que se necesitan en las Ecs. (13-35) y (13-36) son:

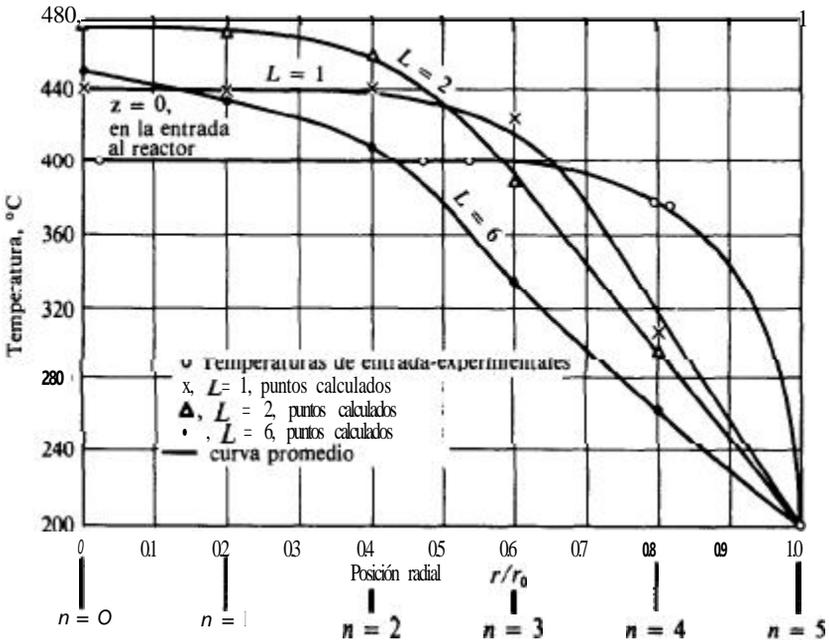


Fig. 13-13 Temperaturas calculadas en un reactor de SO_2 .

³⁴ W. B. Argo y J. M. Smith, *Chem. Eng. Progr.* 49, 443 (1953).

$$\frac{0k_p}{c_p G} \frac{2}{1} \frac{1}{6} = 0.00238 \text{ pies}$$

$$\frac{d_p}{Pe_r} \frac{1}{12(9.6)} = 0.00109 \text{ pies}$$

Ecuaciones de temperatura y conversión. Es conveniente dividir el radio del lecho en cinco incrementos, de manera que

$$\text{Ar} = 0.2r_0 = 0.2 \left(\frac{1.03}{12} \right) = 0.0172 \text{ pies}$$

Si AZ se toma igual a 0.05 pies,

$$\frac{\Delta z}{(\Delta r)^2} = \frac{0.05}{0.0172^2} = 170 \text{ pies}^{-1}$$

Luego, los coeficientes en las Ecs. (13-35) y (13-36) son como sigue:

$$\frac{k_p}{c_p G} \frac{AZ}{(\Delta r)^2} = 0.00238(170) = 0.404 \quad \text{adimensional}$$

$$\frac{d_p}{Pe_r} \frac{AZ}{(\Delta r)^2} = 0.00109(170) = 0.185 \quad \text{adimensional}$$

$$\frac{\Delta H r_p \rho_B AZ}{Gc_p} = \frac{-22,700(64)(0.05)\bar{r}_p}{350(0.26)} = -798\bar{r}_p \quad ^\circ\text{C}$$

$$\frac{\bar{r}_p \rho_B \bar{M} AZ}{Gy_0} = \frac{64(31.2)(0.05)\bar{r}_p}{350(0.065)} = 4.38\bar{r}_p \quad \text{adimensional}$$

Sustituyendo estos valores en las Ecs. (13-35) y (13-36), se obtienen expresiones de trabajo para calcular la temperatura y la conversión a una profundidad de lecho de $L + 1$, a partir de datos previos de profundidad de lecho igual a L . De esta forma

$$T_{n,L+1} = T_{n,L} + 0.404 \times \left[\frac{1}{n} (T_{n+1,L} - T_{n,L}) + T_{n+1,L} - 2T_{n,L} + T_{n-1,L} \right] - 798\bar{r}_p \quad (A)$$

$$x_{n,L+1} = x_{n,L} + 0.185 \times \left[\frac{1}{n} (x_{n+1,L} - x_{n,L}) + x_{n+1,L} - 2x_{n,L} + x_{n-1,L} \right] + 4.38\bar{r}_p \quad (B)$$

Cálculos para el primer incremento de la profundidad del lecho. ($L = 1$). La distribución de la temperatura de entrada se conoce y esta **graficada** en la Fig.

13-13 y la conversión a la entrada será cero en todas las posiciones radiales. Partiendo de $n = 1$, las temperaturas $T_{0,0}, T_{1,0}$ y $T_{2,0}$, tal como se leen en la Fig. 13-13, son todas iguales a 400 °C. Sustituyendo estos valores en la Ec. (A) se obtiene $T_{1,1}$ en términos de la velocidad promedio r_p en el incremento de profundidad del lecho de 0 a $L = 1$ ($z = 0.05$ pies):

$$T_{1,1} = T_{1,0} + 0.404 \left[\frac{1}{1} (T_{2,0} - T_{1,0}) + T_{2,0} - 2T_{1,0} + T_{0,0} \right] + 798 r_p$$

$$= 400 + 0.404(0) + 798 r_p = 400 + 798 r_p \tag{C}$$

Puesto que $X_{0,0}, X_{1,0}$ y $X_{2,0}$ son todos igual a 0, la Ec. (B) da, para la conversión a $n = 1$ y $L = 1$,

$$x_{1,1} = 0 + 0.185(0) + 4.38 r_p = 4.38 r_p \tag{D}$$

Las Ecs. (C) y (D), los datos de velocidad, la Tabla 13-4 a Fig. 13-11, constituyen las tres correlaciones entre las cantidades desconocidas $T_{1,1}, x_{1,1}$ y \bar{r}_p . Un método de solución es seguir los cuatro pasos siguientes.

1. Suponga un valor de \bar{r}_p , después de obtener $r_{1,0}$ de la Fig. 13-11.
2. Calcule $T_{1,1}$ y $x_{1,1}$ mediante las Ecs. (C) y (D).
3. Evalúe la velocidad $r_{1,1}$ al final del incremento, usando la Fig. 13-11.
4. Promedie $r_{1,1}$ y $r_{1,0}$ y compare el resultado con el valor de \bar{r}_p supuesto. Si no se obtiene concordancia, repita la secuencia con un nuevo valor de \bar{r}_p .

Siguiendo este procedimiento, a 400 °C y conversión cero se tiene

$$r_{1,0} = 0.055$$

Suponemos que $\bar{r}_p = 0.051$. Entonces, de las Ecs. (C) y (D),

$$T_{1,1} = 400 + 798(0.051) = 441 \text{ °C}$$

$$x_{1,1} = 4.38(0.051) = 0.223$$

De la Fig. 13-11 a 441 °C y 22.3% de conversión, $r_{1,1} = 0.046$. Por tanto,

$$\bar{r}_p = \frac{0.055 + 0.046}{2} = 0.0505$$

Este resultado es muy cercano al valor supuesto de 0.051. Por tanto, la temperatura y conversión calculadas para $n = 1$ y $L = 1$ pueden tomarse como 441 °C y 22.3%.

El mismo resultado se aplicaría para $n = 0$, y 2, debido a que la temperatura a la entrada es de 400 °C hasta una posición radial de $n = 3$ ($r/r_0 = 0.6$) según se muestra en la Fig. 13-13. Para $n = 3$, la situación cambiaría debido a que

$T_{4,0} = 376 \text{ }^\circ\text{C}$. Haciendo los cálculos por pasos en esta posición radial y empezando con:

$$r_{3,0} = 0.055$$

suponemos que $\bar{r}_p = 0.046$. Entonces, de la Ec. (A),

$$\begin{aligned} T_{3,1} &= 400 + 0.404\left[\frac{1}{3}(376 - 400) + 376 - 2(400) + 400\right] + 798(0.046) \\ &= 400 - 13 + 37 = 424^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$x_{3,1} = 0 + 4.38(0.046) = 0.201$$

De la Fig. 13-11, a $424 \text{ }^\circ\text{C}$ y 20.1% de conversión, $r_{3,1} = 0.037$, y

$$\bar{r}_p = \frac{0.055 + 0.037}{2} = 0.046$$

Prosiguiendo con los cálculos, para $n = 4$ ($r/r_0 = 0.8$), donde $T_{4,0} = 376 \text{ }^\circ\text{C}$ y $x_{4,0} = 0$, tenemos

$$r_{4,0} = 0.029$$

y suponiendo $\bar{r}_p = 0.015$. Entonces,

$$\begin{aligned} T_{4,1} &= 376 + 0.404\left[\frac{1}{4}(197 - 376) + 197 - 2(376) + 400\right] + 798(0.015) \\ &= 376 - 83 + 12 = 305^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$x_{4,1} = 0 + 4.38(0.015) = 0.066$$

A partir de la Fig. 13-11, a $305 \text{ }^\circ\text{C}$ y $x = 0.066$, es evidente que la velocidad está cerca de cero. Luego,

$$\bar{r}_p = \frac{0.029 + 0}{2} = 0.015$$

que concuerda con el valor supuesto. Por tanto para $n = 4$ y $L = 1$, la temperatura calculada será de $305 \text{ }^\circ\text{C}$ y la conversión de 6.6%.

Puesto que a $n = 5$ se alcanza la pared, la temperatura permanece a $197 \text{ }^\circ\text{C}$. La velocidad a esta temperatura es cero; de manera que no habrá conversión debida a la reacción. Por tanto, $T_{5,1} = 197 \text{ }^\circ\text{C}$ y $x_{5,1} = 0$. A mayores profundidades del lecho, la conversión en la pared no será cero, no por causa de la reacción, sino debido a la difusión del producto SO, desde el centro del tubo.

Los cálculos se deberán hacer ahora a través del radio del reactor para $L = 1$ y ($z = 0.05$ pies). Los resultados de la temperatura se indican con los seis puntos marcados con x en la Fig. 13-13. Los resultados calculados por el procedimiento paso a paso, no forman una curva continua a poca profundidad del

lecho. Por tanto, es deseable, antes de proceder al siguiente incremento, trazar una curva promedio para esta profundidad de lecho, como se indica en la Fig. 13-13. Los valores calculados y la curva correspondiente para la conversión, se muestran en la Fig. 13-14. Las temperaturas y conversiones leídas de las curvas promedio y que se usarán en los cálculos para $L = 2$, se dan en la Tabla 13-6.

Resultados para incrementos sucesivos ($L = 2$ a 6). Los perfiles de temperatura y conversión para incrementos sucesivos de la profundidad del lecho pueden obtenerse con cálculos similares. Los resultados a $L = 2$ se incluyen también en las Figs. 13-13 y 13-14. Los valores calculados forman una curva más uniforme que los de $L = 1$. Las cantidades a $L = 2$ que se muestran en la Tabla 13-6, fueron leídas de las curvas uniformes. Estos, más bien que los puntos calculados, se aplican en los cálculos para la siguiente profundidad de lecho. A mayores profundidades de lecho, los valores tabulados corresponden a los calculados directamente de las ecuaciones. Se llega a una conversión de 68% en el centro cuando $z = 0.30$ pies y en la pared se obtiene 12%. La temperatura alcanza un valor máximo a $504\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $z = 0.20$ pies, y después disminuye a mayores profundidades de lecho, debido a que la transferencia radial de calor hacia la pared supera al calor desprendido por la reacción. Los perfiles de temperatura y conversión a $z = 0.30$ también se incluyen en las Figs. 13-13 y 13-14.

Conversión y temperatura medias. Las conversiones y temperatura medias globales a cualquier profundidad se obtienen por integración **gráfica** de los **per-**

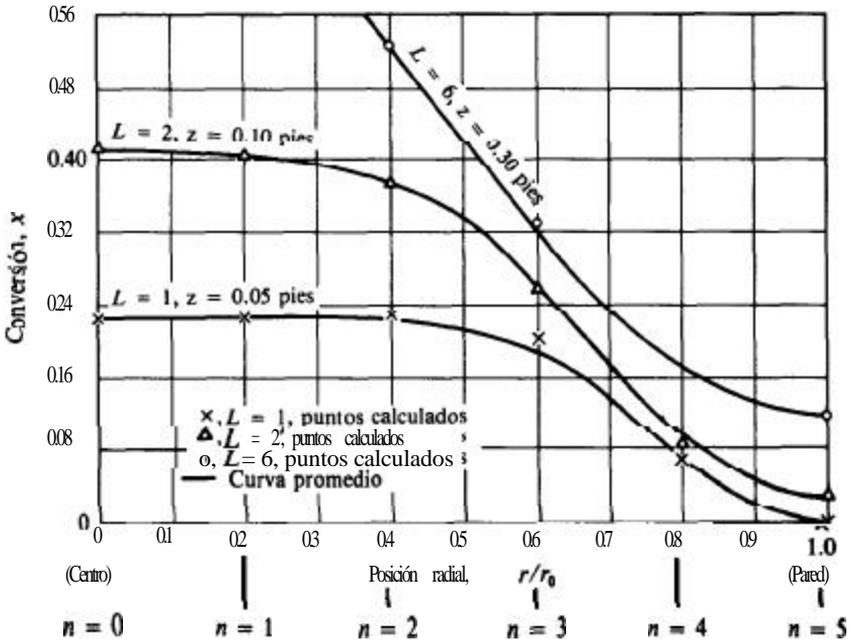


Fig. 13-14 Conversiones calculadas en un reactor de SO_2 .

Tabla 136 Temperaturas y conversiones para la oxidación de SO_2 , usando un modelo bidimensional

Profundidad del lecho, pies	Posición radial					
	0 (centro)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0 (pared)
Temperatura, °C						
$L = 0, z = 0$	400	400	400	400	376	197
$L = 1, z = 0.05$	441	441	437	418	315	197
$L = 2, z = 0.10$	475	471	458	390	298	197
$L = 3, z = 0.15$	496	488	443	378	285	197
$L = 4, z = 0.20$	504	476	437	360	278	197
$L = 5, z = 0.25$	470	466	415	350	269	197
$L = 6, z = 0.30$	451	435	412	334	265	197
Conversión						
$L = 0, z = 0$	0	0	0	0	0	0
$L = 1, z = 0.05$	0.223	0.223	0.216	0.186	0.066	0
$L = 2, z = 0.10$	0.411	0.402	0.380	0.258	0.090	0.027
$L = 3, z = 0.15$	0.557	0.540	0.464	0.293	0.110	0.053
$L = 4, z = 0.20$	0.658	0.607	0.510	0.311	0.130	0.072
$L = 5, z = 0.25$	0.686	0.638	0.527	0.318	0.150	0.096
$L = 6, z = 0.30$	0.684	0.650	0.525	0.337	0.173	0.122

files radiales de temperatura y conversión. La temperatura media global es el valor que resulta cuando la corriente a través del reactor está completamente mezclada en la dirección radial. Por tanto, debe promediarse el producto de la capacidad calorífica y la temperatura en cada posición radial. Para un elemento dr , la capacidad calorífica de la corriente será $G(2\pi r dr)c_p$. Por consiguiente, la temperatura media global está dada por la ecuación

$$\bar{T}_b = \frac{\int_0^{r_0} G(2\pi r dr)c_p T}{\pi Gr_0^2 \bar{c}_p} = \frac{2 \int_0^{r_0} Tc_p r dr}{r_0^2 \bar{c}_p}$$

Al sustituir r por la variable $n = r/r_0$, esta expresión se transforma en

$$\bar{T}_b = \frac{2}{\bar{c}_p} \int_0^1 Tc_p n dn \tag{E}$$

En la Ec. (E), c_p es el calor específico a la temperatura T , y \bar{c}_p corresponde a la temperatura media global \bar{T}_b . La Ec. (E) puede integrarse graficando el producto $Tc_p n$ en función de n y evaluando el área sostenida por la curva.

Análogamente, la conversión media global \bar{x}_b corresponde a un mezclado radial completo del flujo que pasa a través del reactor. Las moles de SO_2 conver-

tidias en un elemento de espesor dr son $x(G/\bar{M}) y_0 2\pi r dr$, donde G/\bar{M} representa el total de moles por unidad de **área** que entra al reactor, y y_0 es la fracción molar del SO_2 en la alimentación.

Integrando con respecto a todos los elementos radiales se obtiene

$$\frac{\pi G r_0^2 y_0 \bar{x}_b}{M} = \int_0^{r_0} x \frac{G}{M} y_0 2\pi r dr$$

$$\bar{x}_b = \frac{2 \int_0^{r_0} x r dr}{r_0^2}$$

Si r/r_0 se sustituye por n , entonces³⁵

$$\bar{x}_b = 2 \int_0^1 x n dn \tag{F}$$

Con los datos de la Tabla 13-6 se pueden trazar gráficas para T_{C_r} y xn en función de n para representar los valores de las integrales en las Ecs. (E) y (F). En realidad, la cantidad que nos interesa es la conversión media. La Tabla 13-7 muestra los valores de xn a una profundidad de lecho de $z = 0.30$ pies. Estos datos se **grafican** en la Fig. 13-15, y el área es

$$\int_0^1 xn dx = 0.150$$

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

$$\bar{x}_b = 2(0.150) = 0.300 \quad \text{0 30\% conversión}$$

Tabla 137 Datos **para el cálculo de la conversión media cuando $L=6$ ($z = 0.30$ pies)**

n	x	xn
0	0.684	0
0.2	0.650	0.130
0.4	0.525	0.210
0.5	0.422	0.211
0.6	0.337	0.202
0.8	0.173	0.139
1.0	0.122	0.122

³⁵ La velocidad no aparece en las Ecs. (E) y (F) debido a que se supone que G es constante a lo del diámetro del reactor.

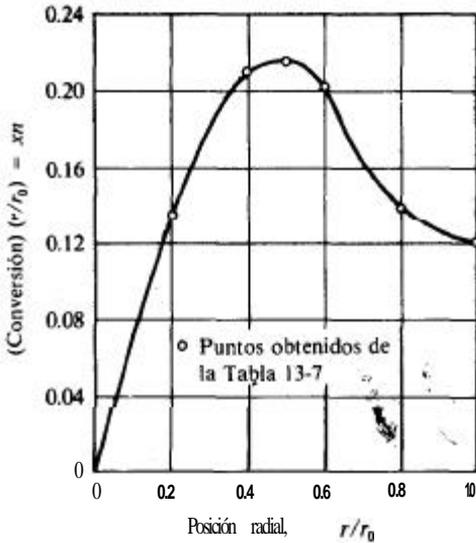


Fig. Gráfica para obtener conversión
13.15

Se han efectuado determinaciones similares de la conversión media a otras profundidades de lecho. Los resultados se muestran en la Fig. 13-12, en la cual se incluyen también las conversiones medias y las calculadas mediante el procedimiento **simplificado** del Ej. 13-6. El modelo bidimensional da como resultado una mejor concordancia que el procedimiento del modelo **unidimensional**, pero las conversiones calculadas siguen siendo inferiores a los resultados experimentales. Young y **Finlayson**³⁶ han sugerido que no es válido aplicar las Ecs. (13-27) y (13-28) a las condiciones experimentales de este ejemplo. Predijeron conversiones que concuerdan bien con la Fig. 13-12 con un modelo que incluye dispersión axial de masa y calor. Además, Ahmed y **Fahien**³⁷ han obtenido una buena concordancia al despreciar la dispersión axial, pero con una variación radial de (D_r) , y (k_r) .

Algunas de las desviaciones en la Fig. 13-12 pueden deberse a incertidumbre en la difusividad radial y la conductividad térmica. La predicción de resultados está basada en tres conjuntos independientes de datos experimentales: velocidades totales de reacción (Fig. 13-11), (D_r) y (k_r) . Para que cualquier modelo produzca resultados confiables es necesario que los valores, especialmente los de la conductividad **térmica** y la velocidad global, sean muy precisos.

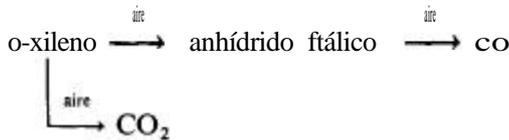
Las temperaturas mostradas en la Fig. 13-18 en forma de curvas continuas, representan datos experimentales para las condiciones de este ejemplo. Los valores calculados para r/r_0 de 0.0 y 0.6 se tomaron de la Tabla 13-6 y se **grafican** como líneas punteadas para propósitos de comparación. Refiriéndonos a la línea del centro ($r/r_0 = 0$), se ve que los datos calculados son de 10 a 20 °C menores que los valores experimentales, aun cuando la localización del punto **ca-**

³⁶ Loc. cit.

³⁷ M. Ahmed y R. W. Fahien,

liente se predice en forma precisa. La comparación para $r/r_0 = 0.6$, no es tan buena.

Cuando se verifica más de una reacción, los procedimientos de cálculo son similares a los ilustrados en el Ej. 13-7. Se escribe una ecuación de incrementos para cada componente, y estas ecuaciones se resuelven simultáneamente con la ecuación de incrementos de la conservación de la energía. Froment³⁸ y Carberry y White³⁹ han usado modelos uni y bidimensionales para predecir la conversión y las temperaturas en un reactor de lecho fijo para la oxidación de o-xileno a anhídrido ftálico, CO y CO₂, con un catalizador de V₂O₅. El sistema reaccionante corresponde a



Los cálculos se llevaron a cabo para un reactor conteniendo un conjunto de 2500 tubos de 1 plg empacados con gránulos catalíticos y rodeados de sal fundida para absorber el calor de reacción. Los cálculos mostraron que aun con tubos de sólo 1 plg de diámetro, los gradientes radiales de temperatura son severos para este sistema extremadamente exotérmico. Carberry y White consideraron un reactor de 5 cm de DI empacado con partículas catalíticas de 0.5 cm, que operaba con un número de Reynolds, $d_p G/\mu$ de 184. También en este caso, los gradientes radiales y axiales de temperatura, resultaron severos. Se demostró que la difusividad radial tenía poco efecto sobre la conversión a anhídrido ftálico, pero que era sensible al valor de (k_r) .

Otani⁴⁰ ha llevado a cabo un estudio detallado de la reacción



en un reactor no isotérmico de lecho fijo. Se utilizó un reactor diferencial experimental para obtener una ecuación de la forma de Langmuir-Hinshelwood [por ejemplo, la Ec.(9-32)] para la velocidad intrínseca, midiendo la conversión y la temperatura con gránulos catalíticos cilíndricos (5 x 5 mm), para los que el factor de efectividad era aproximadamente 0.12. Después se usó la ecuación de velocidad total y valores estimados de (k_r) y (D_r) , para predecir la información de temperatura y conversión en los tubos del reactor integral. El enfoque es el mismo descrito por las Ecs. (13-27) y (13-28), que se usó en el Ej. 13-7. La concordancia entre los resultados pronosticados y los experimentales fue buena.

³⁸ G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem.*, 59, 18 (1967).

³⁹ J. J. Carberry y D. White, *Ind. Eng. Chem.*, 61(7), 27 (1969).

⁴⁰ S. Otani, "Some Practices in Petrochemical Process Development", presentado en la 64a. Conferencia Anual del AIChE, New Orleans, marzo, 1969.

13-7 Comportamiento dinámico

Hasta ahora solamente hemos considerado la operación de reactores de lecho fijo en estado estable. La respuesta a las variaciones de velocidad de alimentación, temperatura o velocidad de flujo, también reviste importancia. La respuesta dinámica del reactor a estas perturbaciones involuntarias determina el tipo de instrumentación de control que **deberá** usarse. Además, si se va a utilizar un control de computador de circuito cerrado, el conocimiento de las características de respuesta es vital para el desarrollo del programa de control.

La resolución de las ecuaciones de conservación de masa y energía en forma de estado estable para reactores de lecho fijo, es bastante compleja. Cuando se consideran condiciones transitorias, la situación se torna prácticamente imposible. Para el caso especial de operación isotérmica, sólo interviene el balance de masa y resulta posible, para muchos tipos de cinética, obtener soluciones para la conversión en cualquier punto del reactor, en respuesta a fluctuaciones en la alimentación. Sin embargo, el caso isotérmico es más importante debido a la posibilidad de inestabilidades, y éste es precisamente el problema de **difícil** solución. Por esta razón, se han hecho grandes esfuerzos para establecer criterios que permitan predecir cuándo se presentarán o desaparecerán las perturbaciones en la alimentación, en vez de tratar de resolver la totalidad del problema de conversión y temperatura en cualquier punto del reactor. En el Ej. 13-5 vimos (Fig. 13-10) que se pueden desarrollar puntos calientes bien definidos cuando una reacción **isotérmica** se verifica en un reactor de lecho fijo con enfriamiento. Las condiciones de dicho ejemplo causaban que la elevación de temperatura fuera moderadamente alta. Con otras combinaciones de calor de reacción, energía de activación, ecuación de velocidad y velocidad de transferencia de calor a los alrededores, la elevación de temperatura podría ser **más** pronunciada. En **tales** casos, una fluctuación positiva de la temperatura o la composición de la alimentación, podría causar una elevación de temperatura tan grande que la reacción se completaría en una sección pequeña del lecho. Este comportamiento sería indeseable debido a la desactivación del catalizador y **a la** disminución de la selectividad, pero sería **más** importante aun el hecho de que el reactor resultaría incontrolable. Es evidente que sería de gran ayuda contar con los medios para predecir las condiciones con las cuales se presentaría esta inestabilidad.

Se han **propuesto**^{41,44} diversos criterios para predecir las inestabilidades, y existe un resumen al **respecto**.⁴⁴ Una de las sugerencias más simples es la de **Wilson**.⁴⁵ Este criterio establece que no puede presentarse una **inestabilidad** cuando

$$\frac{E(T_{\text{máx}} - T_a)}{R_g T_{\text{máx}}^2} < 1 \quad (13-39)$$

⁴¹ J. Beck, en T. B. Drew, J. W. Hoopes, Jr. y Theodore Vermeulen (Ed), "Advances in Chemical Engineering", Vol. 3, Academic Press, Inc., New York, 1962.

"Advances in Chemical

⁴² C. H. Barklelew, *Chem. Eng. Progr., Symp. Ser.*, 55, 37 (1959).

⁴³ J. B. Agnew y O. E. Potter, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 44, 216 (1966).

⁴⁴ V. Hlavacek, *Ind. Eng. Chem.*, 62(7), 9 (1970).

⁴⁵ K. B. Wilson, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 24, 77 (1946).

donde $T_{\text{máx}}$ y T_{al} son las temperaturas **máxima** y de los alrededores (medio enfriador). Por ejemplo, usando los resultados del Ej. 13-5, $E/R_s = 2958 \text{ K}^{-1}$, en el punto caliente se tiene

$$\frac{E(T_{\text{máx}} - T_s)}{R_s T_{\text{máx}}^2} = \frac{2,958(527 - 427)}{(527)^2} = 1.06$$

De acuerdo con este criterio, la operación del reactor está en **el** punto de inestabilidad, por lo que una perturbación en la alimentación podría provocar una situación incontrolable.

Los cálculos de **Froment**⁴⁶ correspondientes a un reactor para la oxidación de o-xileno, ilustran claramente el efecto de una fluctuación **pequeña** de la temperatura de la alimentación. Los resultados mostraron que una elevación de 3 °C en la temperatura de la alimentación (de 357 a 360 °C), **conduciría** a un aumento constante de la temperatura del centro con respecto a la longitud del reactor, en vez del comportamiento estable de una elevación y disminución de temperatura (por ejemplo, como en la Fig. 13-10). Esta situación inestable para esta **reacción** resulta en una gran pérdida de selectividad; el xileno se convierte casi totalmente en CO y **CO₂**, en lugar de hacerlo a anhídrido ftálico.

13-8 **Variaciones de los reactores de lecho fijo**

Lechos catalíticos monolíticos. La eliminación de contaminantes oxidables del aire ha estimulado el desarrollo de catalizadores **monolíticos** para usarse en sistemas de lecho fijo. El soporte del catalizador es una fase parcial o completamente continua, en vez de consistir en partículas individuales. Se han desarrollado muchas formas. Estas estructuras están **diseñadas** para contar con un área superficial grande, con lo que se obtiene una caída de presión **pequeña** en el flujo de aire. En uno de los tipos usados, el soporte se prepara en tiras metálicas **izadas** que se forman como esterillas planas. En otra de las formas, la base catalítica es una estructura tipo panel. Un tercer tipo consiste en cilindros con formas de superficies aerodinámicas. En aire fluye alrededor de la superficie externa de los cilindros, tal **como** lo ilustra la Fig. 13-16. Estas estructuras se hacen de metales o cerámica.

El mayor aliciente para el desarrollo de los lechos catalizadores monolíticos ha sido la reducción de las emisiones de gases de escape de los **automóviles**,⁴⁷ en especial, los hidrocarburos de combustión parcial y el monóxido de carbono. El catalizador de oxidación, que, por lo general, es platino o platino-paladio, puede depositarse electrolíticamente sobre el soporte. Por otra parte, también puede procederse depositando sobre el soporte una capa delgada de alúmina impregnada con platino. Puesto que las reacciones son fuertemente exotérmicas y tienen una energía de activación considerable, la velocidad de reacción es alta. Por consiguiente, los gases reactivos se difunden a distancias cortas en el catalizador poroso antes de que la reacción sea

⁴⁶ G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem.*, 59, 18 (1967).

⁴⁷ F. G. Dwyer, *Cat. Rev.*, 6(2), 261 (1972).

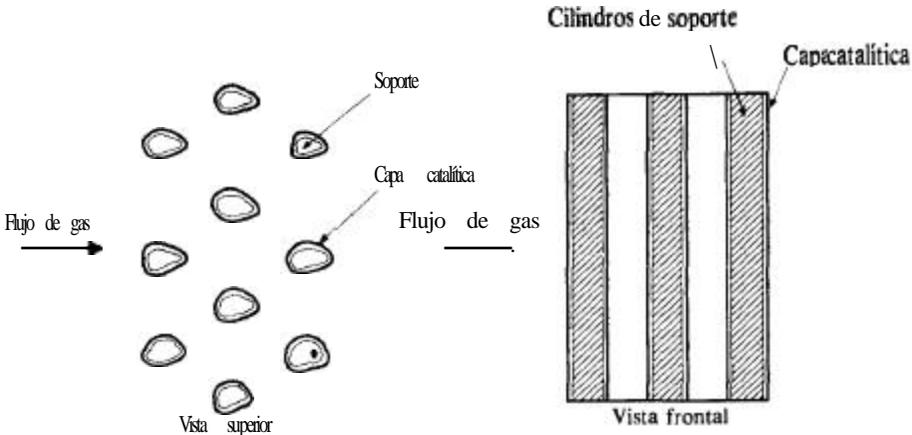


Fig. 13-16 Reactor monolítico de flujo transversal.

completa. De esta manera, sólo se usa una capa muy delgada del catalizador. Por otra parte, en la línea de los gases de escape del motor de un automóvil, el lecho catalítico debe ser mecánicamente fuerte para resistir los esfuerzos mecánicos y térmicos a los que estará sometido, y la caída de presión debe ser baja. Estos requerimientos se satisfacen con más eficiencia con un sistema monolítico que con un lecho convencional de partículas catalíticas individuales.

Puesto que la capa catalítica es delgada, los gradientes intragranulares de temperatura y concentración no son significativas. Además, las altas velocidades de reacción implican que las resistencias a la transferencia de masa y calor gas-sólido pueden ser importantes. La naturaleza continua de la fase sólida introduce la posibilidad de una transferencia de calor por conducción a través del sólido. Finalmente, el alto nivel de temperaturas y los cambios drásticos de la misma en la dirección del flujo, sugieren que la transferencia de calor por radiación puede ser importante. Por estas razones, los modelos para predecir la temperatura y la conversión en los reactores monolíticos son diferentes a los de lechos fijos convencionales. Se han discutido ⁴⁸⁻⁵⁰ modelos matemáticos basados en estos modelos. Cuando se incluyen todos los procesos significativos, la resolución de las ecuaciones de conservación y las condiciones límite es difícil, incluso con métodos numéricos.

Ilustraremos algunos de los aspectos del problema de diseño, considerando un modelo simple que ignora la radiación. Supóngase que el catalizador es continuo en la dirección del flujo de aire (tal como lo indica la Fig. 13-17; la Fig. 13-16 muestra un sistema de flujo transversal) y supóngase que el aire se desplaza con flujo tapón. Supondremos también que el oxígeno está en exceso, de tal manera, que la velocidad

⁴⁸ L. L. Hegedus, *AIChE J.*, 21, 849 (1975).

⁴⁹ S. T. Lee y R. Arié, Proceedings of the Fourth International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Heidelberg, Sección VI, 232 (1976).

⁵⁰ V. Hlavacek, Proceedings of the Fourth International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Heidelberg, Sección VI, 240 (1976).

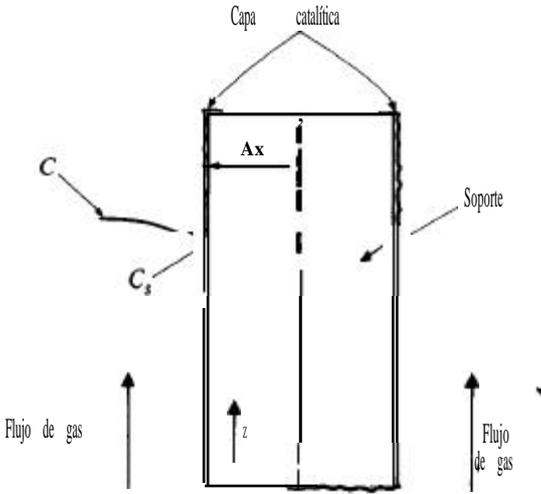


Fig. 13-17 Sección catalizador monolítico.

es de primer orden con respecto a la concentración del contaminante. Entonces, la **Ec. (3-1)** para una sección de reactor de longitud dz nos da, para la fase gaseosa,

$$Q \frac{dC}{dz} + k_m a_L (C - C_s) = 0 \tag{13-40}$$

donde Q es la velocidad volumétrica de flujo, k_m es el coeficiente de **transferencia de masa** del gas a la superficie catalítica, y a_L es el **área** de transferencia de masa o de calor por unidad de **longitud** del reactor. Para la fase sólida, la conservación de masa del contaminante requiere que

$$k_m a_L (C - C_s) = k \delta C_s \tag{13-41}$$

donde k ($k = A e^{-E/R_g T_s}$) es la constante de velocidad de reacción por unidad de masa de catalizador (evaluada a T_s) y δ es la masa de catalizador **por** unidad de longitud del reactor.

La ecuación de conservación de la energía se obtiene aplicando la **Ec. (5-1)** al gas y a la fase catalítica. Tomando en cuenta la conducción axial de calor en la fase catalítica, el resultado para el gas es

$$Q \rho c_p \frac{dT}{dz} + h a_L (T - T_s) = 0 \tag{13-42}$$

y, para el catalizador,

$$(\Delta x) a_L \frac{d^2 T_s}{dz^2} + h a_L (T - T_s) + (-\Delta H) k \delta C_s = 0 \tag{13-43}$$

donde (Δx) es el espesor del soporte sólido (Fig. 13-17).

Si se puede despreciar la pérdida de calor al final del catalizador cuando $z = 0$, y la concentración y la temperatura de la alimentación son C_f y T_f , las condiciones límite son

$$C = C_f, T = T_f, \text{ y } dT_s/dz = 0 \quad \text{a} \quad z=0 \quad (13-44)$$

$$dT_s/dz = 0 \quad \text{a} \quad z=L \quad (13-45)$$

El problema de valores límite definido por las Ecs. (13-40) a (13-43) como condiciones límite, puede resolverse en términos de C , T y T_s en función de la longitud z del lecho. Puesto que k es una función no lineal de T_s , se requieren métodos numéricos.

Si la temperatura es constante ($T = T_f$ constante) sólo se requieren las Ecs. (13-40) y (13-41). Ahora, la solución es relativamente simple. Si se resuelve la Ec. (13-41) en términos de C , y el resultado se sustituye en la Ec. (13-40), se obtiene

$$\frac{dC}{dz} = - \left(\frac{1}{k\delta} + \frac{1}{k_m a_L} \right)^{-1} \frac{C}{Q}$$

Esta expresión puede integrarse directamente para obtener la siguiente solución de la conversión en función de la longitud del lecho:

$$1 - x = \frac{C}{C_f} = \exp \left[- \left(\frac{1}{k\delta} + \frac{1}{k_m a_L} \right)^{-1} \frac{z}{Q} \right] \quad (13-46)$$

Reactores **autotérmicos**.⁵¹ Cuando la reacción exotérmica requiere una temperatura elevada [algunos ejemplos son las síntesis de amoníaco o metano, la reacción de desplazamiento del gas de agua ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$)] el calor de reacción puede usarse para **precalentar** la alimentación. Esto puede lograrse de varias maneras en los reactores de lecho fijo. Se puede usar un intercambiador de calor externo para transferir el calor de reacción del **efluente** a la corriente de alimentación (Fig. 13-18a). Por otra parte, el intercambiador puede ser una parte integral del reactor (Fig. 13-18b). Otra posibilidad consiste en recircular parte del **efluente** de alta temperatura, Fig. 13-18c. A estos sistemas de transferencia de calor y reacción se les llama autotérmicos. Su ventaja radica en que son esencialmente autosuficientes en energía, aun cuando se requiere de altas temperaturas **para que** la reacción se verifique a una velocidad razonable. Durante el periodo de arranque se necesita una fuente externa de calor que se opera hasta que el sistema alcanza su equilibrio térmico.

Para los procedimientos de operación que se muestran en la Fig. 13-18a o 13-18c, el propio reactor operaría adiabáticamente o con una transferencia de calor con los alrededores. Entonces, se pueden aplicar las ecuaciones de conservación desarrolladas en las Secs. 13-4 a 13-6. Cuando el intercambiador de calor es una parte integral del reactor (Fig. 13-18b), la ecuación de conservación será diferente, pero puede obtenerse aplicando la Ec. (5-1). Se han publicado ecuaciones de conservación

⁵¹ C. Van Heerden, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1242 (1953).

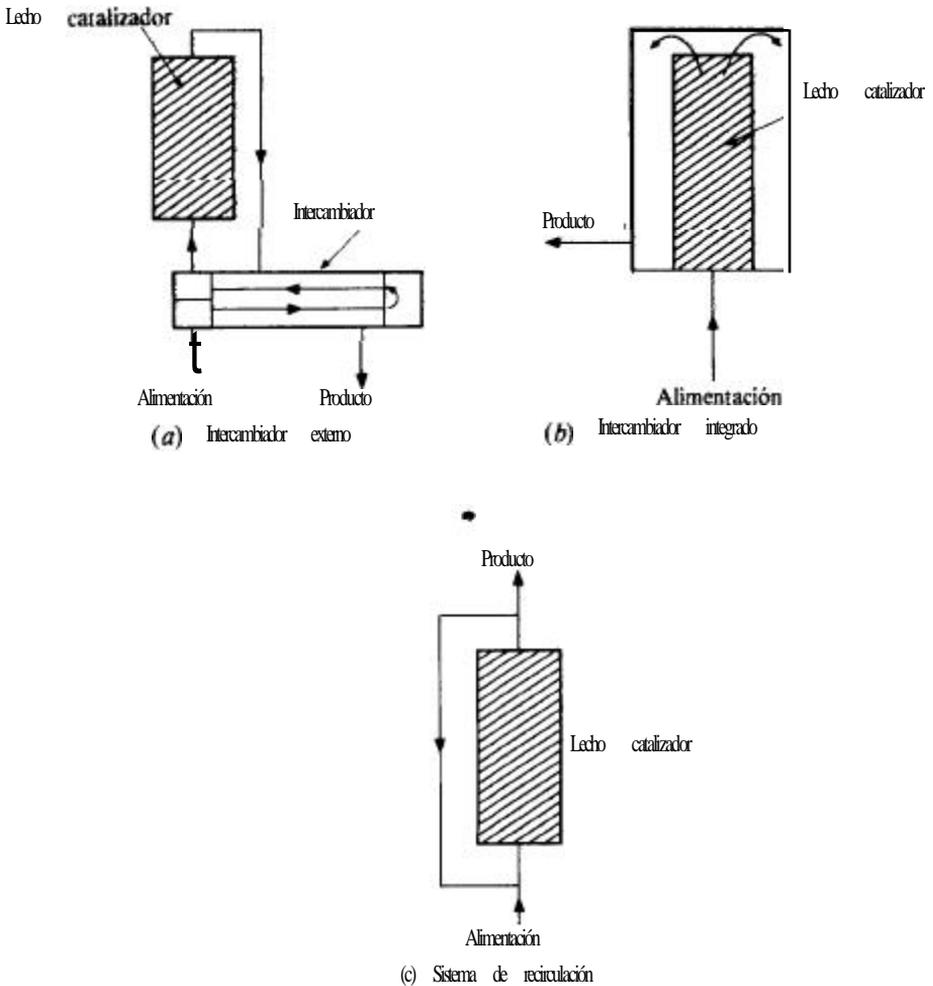


Fig. 13-18 Sistemas de reactores autotérmicos.

y sus soluciones para diversos tipos de sistemas catalíticos autotérmicos, tanto de reactores de lecho catalítico fijo^{52,53} como de tipo homogéneo.”

Una de las características interesantes de los sistemas autotérmicos es que pueden exhibir más de un estado estable, en forma similar a los fenómenos descritos en la **Sec. 5-5** para los reactores de tanque con agitación.

⁵² B. F. Baddour, P. L. T. Brian, B. A. Logais y J. P. Eymey, *Chem. Eng. Sci.*, 20,281 (1965). Es-
 105 autores usan un modelo unidimensional para predecir los perfiles de temperatura en un reactor para
 síntesis de amoníaco del tipo mostrado en la Fig. 13-18a.
⁵³ J. Caha, Hlavacek y M. Kubicek, *Chem. Ing. Techn.*, 45, 1308 (1973).
⁵⁴ T. G. Smith y J. T. Banchemo, *J. Heat Transfer*, 95, 145 (1973).

13-9 Importancia de los procesos de transporte en los reactores de lecho fijo

El procedimiento que se ha seguido en este capítulo para el **diseño** de reactores de lecho **fijo** se basa en la suposición de que conocemos la velocidad total. De esta manera, sólo es necesario considerar los procesos de transporte dentro del reactor en las direcciones radial y axial. Como ayuda para decidir cuál es el modelo apropiado para el diseño total, es conveniente asignarle una importancia relativa a todos los procesos de transporte, incluyendo los que afectan a la velocidad total.

Podemos dividir los procesos en tres categorías, intrareactor (dispersión radial y axial de calor y masa), interfacial (del fluido a la superficie externa de la partícula catalítica) e intragranular. Resulta imposible resumir la importancia de los efectos del transporte de una manera aplicable a todos los sistemas reaccionantes, debido a diferencias en factores **tales** como longitud del lecho, velocidad del fluido, nivel de temperaturas, **tamaño** de las partículas catalíticas. Sin embargo, en muchos casos, la importancia relativa corresponde a la que se muestra en la Tabla 13-8. Algunas de las conclusiones sugeridas en la tabla ya se han discutido en forma individual: por ejemplo, la importancia relativamente baja de la transferencia interfacial de masa (**Sec. 13-3**) y la gran importancia de la transferencia radial de calor (**Sec. 13-6**). Esta tabla **está** planeada de tal manera que sea aplicable a un reactor no isotérmico y no adiabático, para el que se requiere un modelo bidimensional (**Sec. 13-6**). Para reactores **isotérmicos**, ninguno de los efectos de transporte de calor resulta pertinente, y en los reactores adiabáticos no participa el transporte radial.

Uno de los enfoques para diseñar un reactor consiste en incluir solamente los efectos de transporte de severidad alta e intermedia. De esta manera, se menosprecian los efectos de las diferencias intragranulares de temperaturas, la dispersión axial de calor y masa y las diferencias de concentración fluido-partícula (**interfaciales**).

Tabla 13-8 **Importancia** relativa de los efectos de transporte **en** los reactores de lecho fijo

Transferencia de masa	Transferencia de calor	Importancia del proceso de transporte
Intragranular (factor de efectividad)	Intrareactor [dirección radial (k_r)]	Efecto muy severo
Intrareactor [dirección radial (D_r)]	Interfacial (k_m)	Severidad intermedia
Interfacial (k_m)	Intrareactor [dirección axial (K_z)]	El menos severo
Intrareactor [dirección axial (D_z)]	Intragranular	

REACTORES DE LECHO FLUIDIFICADO

En el Cap. 10 discutimos el efecto de un aumento del flujo (Fig. 10-6) sobre el movimiento de un gas y de las partículas en un lecho fluidificado, además de estudiar las velocidades de transferencia de calor entre el fluido y las partículas (Sec. 10-6). Deseamos ahora considerar cómo predecir el comportamiento del lecho fluidificado en un reactor catalítico; es decir, queremos predecir la conversión en el **efluente** a partir de un modelo propuesto para el reactor.

Las partículas de un lecho fluidificado son tan **pequeñas** que los gradientes intragranulares de concentración y temperatura resultan insignificantes. Tal como se **señaló** en la Sec. 10-6, las velocidades de transferencia de calor y de masa entre el fluido y las partículas son muy altas, por lo que las diferencias externas de temperatura y concentración son despreciables. De esta forma, la velocidad total de reacción es igual a la velocidad intrínseca **evaluada** con los niveles globales de temperatura y concentración. Esto significa que el problema de **diseño** de reactor consiste esencialmente en establecer un modelo de las condiciones de flujo en la totalidad del reactor (modelo interreactor).

La mayor parte de los reactores de lecho fluidificado operan con un régimen de burbujeo como el que se ilustra en la Fig. 10-6. En estas condiciones, el movimiento hacia arriba de las "burbujas de gas" causa suficiente mezclado en la fase densa, por lo que la temperatura es casi uniforme en todo el reactor. El efecto de las burbujas de gas es favorable. Sin embargo, existe poco grado de reacción dentro de las burbujas (debido a la baja concentración de partículas catalíticas). Por tanto, las burbujas son desfavorables en lo que respecta a que actúan como canales para que el gas no entre en contacto con el catalizador y salga del reactor parcial o totalmente sin reaccionar. Se han **propuesto**⁵⁵ modelos para predecir la conversión en estas condiciones. En general, estos modelos incluyen el grado de verificación de reacción del gas en las burbujas y en la fase densa, las velocidades y magnitudes de las fases gaseosa y densa y el grado de transferencia de masa entre estas dos fases. Una de las propuestas más convenientes es el modelo de gas burbujeante.⁵⁶ Este método incluye en realidad una tercera región, que es una nube de partículas, que rodea a la burbuja y dentro de la cual el gas recircula pero no se mezcla con rapidez con el gas de la fase densa. Kunii y Levenspiel describen en detalle el tratamiento cuantitativo de este modelo de tres fases. Existen **también**⁵⁷ ⁵⁸ discusiones de la naturaleza de la región nebulosa y su relación con las fases gaseosa y densa. Además, el modelo ha sido comparado con gran minuciosidad con otros modelos basados en datos **experimentales**.⁵⁹ El modelo incluye varios parámetros: constantes de velocidad aparente de reacción en las fases

⁵⁵ J. F. Davidson y D. Hanson, "Fluidized Solids", Cambridge University Press, London, 1963; J. R. Grace, *AIChE Symposium Series*, **67(116)**, 159 (1971).

⁵⁶ D. Kunii y O. Levenspiel, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **7**, 446 (1968); *Ind. and Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **7**, 481 (1968).

⁵⁷ J. F. Davidson y D. Harrison, *loc. cit.*

⁵⁸ P. N. Rowe y B. A. Partridge, *Proc. Symp. on Interaction Between Fluids and Particles, Inst. Chem. Eng. (London)*, junio 1962.

⁵⁹ Colin Fryer y O. E. Potter, *AIChE J.*, **22**, 38 (1976).

de burbujas, nube densa, y constantes de velocidad de transporte del reactante de la burbuja de gas a la nube y de la burbuja de gas a la fase de emulsión. La característica más útil del modelo es que estos parámetros pueden estimarse sin más datos que el diámetro de las burbujas de gas. Kunii y Levenspiel⁶⁰ sugieren correlaciones para obtener valores numéricos. Uno de los requerimientos para la **validez** del modelo, es que pueda predecir una conversión inferior a la correspondiente a un mezclado completo de la totalidad del contenido del reactor. Si la constante aparente de velocidad es baja debido a una baja concentración de partículas, el modelo predice con éxito las conversiones bajas **cuando** una parte importante del flujo total de gas corresponde a las burbujas. La Fig. 13-19 muestra que las conversiones experimentales pueden ser inferiores a las de un reactor de tanque con agitación o de flujo tapón con velocidades promedio de gas más elevadas. La desviación entre la conversión en un lecho fluidificado y un tanque con agitación aumenta con la velocidad, debido probablemente a que también se incrementa el grado de derivación de las burbujas de gas, esto es, su falta de contacto con el catalizador.

No discutiremos el desarrollo cuantitativo del modelo de tres regiones, pues es bastante complejo. Las ecuaciones pueden ilustrarse con un modelo de dos regiones

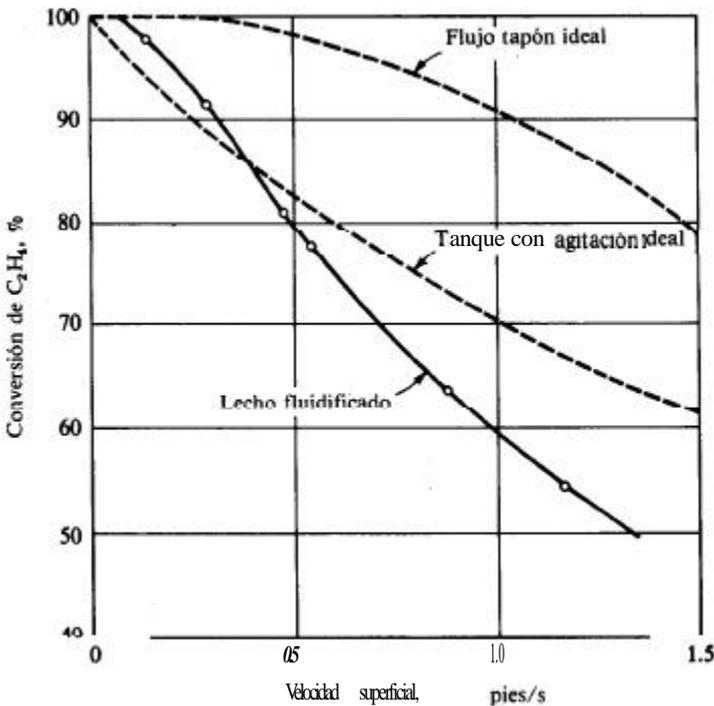


Fig. 13-19 Hidrogenación de etileno en un reactor de lecho fluidificado [de W. K. Lewis, E. R. Gilliland y W. Glass, *AIChE J.*, 5, 419 (1959)].

⁶⁰ Loc. cit.

(dos fases), tal como lo han hecho Pavlica y Olson.⁶¹ Además, estas mismas ecuaciones pueden usarse para los reactores de lecho percolador que estudiaremos más adelante en este capítulo.

El modelo de “una sola fase”, que es más simple, considera que la totalidad del volumen del reactor tiene una concentración uniforme de partículas catalíticas. Las desviaciones con respecto al flujo **tapón** se toman en cuenta introduciendo un término de dispersión axial en la ecuación de conservación de la masa. Entonces, los resultados son los mismos que los de un reactor isotérmico de lecho fijo. La **Ec. (13-14)** es la expresión de conservación adecuada, con D_L siendo el coeficiente de dispersión axial aplicable a un lecho fluidificado (véase el Prob. 13-14). La conversión para una cinética de primer orden está dada por la **Ec. (6-47)**. Con este modelo no se puede obtener una conversión inferior a la de un tanque con agitación.

13-10 Modelo de lecho fluidificado con dos fases

Supóngase que se verifica una reacción catalítica irreversible en un reactor de lecho fluidificado que opera con régimen de gas burbujear, tal como lo muestra la Fig. 13-20. Las variaciones radiales de concentración entre las dos fases se menosprecian y se supone una operación **isotérmica**. Supóngase también que la concentración de partículas catalíticas en el interior de las burbujas es tan baja que se puede despreciar la reacción en las mismas. Por otra parte, suponemos que las burbujas se mueven con un flujo tapón en el reactor. Entonces, la **conservación** de masa del reactante requiere que la velocidad neta de flujo en un elemento de volumen del reactor de altura Δz sea igual a la velocidad de transferencia de masa de la fase de burbuja a la fase densa. Al aplicar la **Ec. (3-1)** a la fase de burbujas se obtiene

$$u_b \frac{dC_b}{dz} + k_m a_v (C_b - C_d) = 0 \tag{13-47}$$

- donde u_b = velocidad superficial de las burbujas de gas
- $(u_b = \text{velocidad de flujo de gas dividido entre el área de sección transversal del reactor})$
- C_b, C_d = concentración del reactante en las burbujas de gas o en la fase densa
- k_m = coeficiente de transferencia de masa entre la fase de burbujas y la fase densa
- a_v = área de transferencia de masa entre las fases de burbuja y densa por unidad de volumen de reactor

Supóngase que el mezclado del gas reactante en la fase densa puede tomarse en cuenta con el modelo de dispersión. Entonces, la ecuación de conservación de masa para el reactante en la fase densa será similar a la **Ec. (13-47)**, pero incluyendo un término para el mezclado axial y la reacción. En estas **condiciones, la Ec. (3-1)** puede escribirse como

⁶¹R. T. Pavlica y J. H. Olson, *Ind. Eng. Chem.*, **62**(12), 45 (1970).

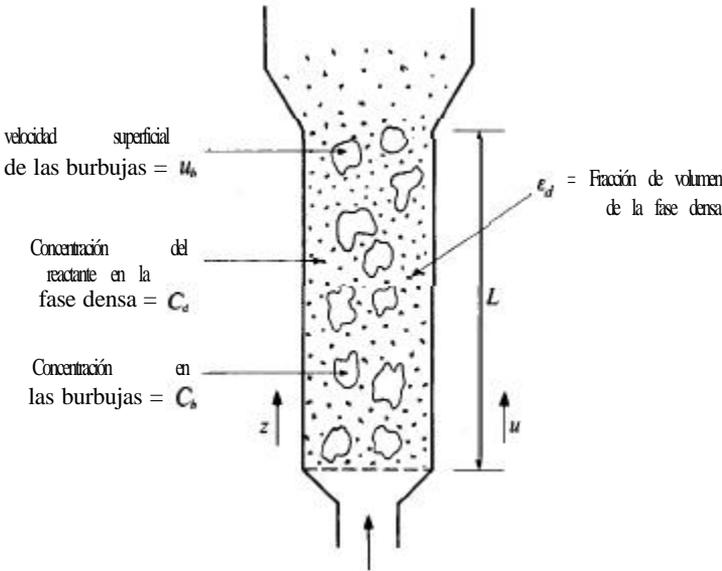


Fig. 13-20 Modelo de dos fases de un reactor de lecho fluidificado.

$$-u_d \frac{dC_d}{dz} + \epsilon_d D_L \frac{d^2 C_d}{dz^2} - \epsilon_d \rho_d [kf(C_d)] + k_m a_v (C_b - C_d) = 0 \quad (13-48)$$

donde $kf(C)$ representa la velocidad de reacción por unidad de masa del catalizador

- ρ_d es la densidad de las partículas catalíticas en la fase densa
- u_d = velocidad superficial del gas en la fase densa, y
- ϵ_d = fracción de la sección transversal del reactor ocupada por la fase densa (la retención de la fase densa)

Estas ecuaciones, con sus condiciones límite apropiadas, describen las concentraciones en las dos fases en función de la altura del reactor z . Con valores conocidos de los parámetros $\epsilon_d, D_L, a_v, k_m$, y la velocidad de reacción, la resolución nos proporciona las concentraciones C_b y C_d del efluente. La combinación de estas concentraciones nos da la conversión. Sin embargo, la evidencia experimental sugiere que la velocidad neta ascendente del gas en la fase densa es baja y que el mezclado en esta fase es muy bueno. En forma de aproximación, el proceso puede visualizarse como un sistema en el que la corriente de alimentación forma burbujas de gas al entrar al reactor, y que estas burbujas fluyen hacia arriba a través de la fase densa. Esto significa que la región densa se comporta como una fase *intermitente* bien mezclada, por lo que se pueden omitir los dos primeros términos de la Ec.(13-48). Con esta simplificación, y para una reacción de primer orden [$kf(C) = kC$], la Ec.(13-48) se reduce a

$$\epsilon_d \rho_d k C_d = k_m a_v (C_b - C_d) \quad (13-49)$$

Ahora ya podemos resolver la **Ec.** (13-49) para C_d en términos de C_b y sustituir el resultado en la **Ec.** (13-47) para una integración inmediata. Haciendo esto, la **Ec.** (13-47) se transforma en

$$u_b \frac{dC_b}{dz} = - \left[\frac{1}{\epsilon_d k \rho_d} + \frac{1}{k_m a_v} \right] C_b \tag{13-50}$$

Si la concentración de la alimentación es C_f (para $z = 0$), la forma integrada de la **Ec.** (13-50) es

$$1 - x = \frac{C}{C_f} = \exp \left[- \left(\frac{1}{\epsilon_d k \rho_d} + \frac{1}{k_m a_v} \right)^{-1} z \right] u_b \tag{13-51}$$

Nótese que este resultado es similar a la **Ec.** (13-46) para un reactor monolítico. Ambos modelos de reactor representan el mismo tipo de interacción entre la reacción y los procesos de transferencia de masa.

Ejemplo 13-8. El efecto de derivación en un lecho fluidificado burbujeante está determinado por la fracción $(1 - \epsilon_d)$ del volumen del reactor que consiste en burbujas y por los valores relativos de la velocidad de reacción y de la velocidad de transferencia de masa. Las cantidades k_m , ϵ_d , u_b y a_v dependen todas ellas del diámetro de las burbujas. Supóngase que en un caso específico, estos parámetros tienen los siguientes valores para una reacción de primer orden en condiciones isotérmicas y régimen de burbujeo:

$$\begin{aligned} \rho_d &= 0.01 \text{ g/cm}^3 \\ (k_m a_v) &= 0.60 \text{ s}^{-1} \\ k &= 50 \text{ cm}^3/(\text{g})(\text{s}) \\ u_b &= \text{velocidad de la alimentación} = 10 \text{ cm/s} \end{aligned}$$

Altura del reactor, $z = L = 40 \text{ cm}$

$\epsilon_d = 0.80$ (esto es, 20% del volumen del reactor está ocupado por burbujas de gas y 80% por la fase densa)

A. Calcule la conversión en el efluente.

B. Para propósitos de comparación, calcule la conversión para reactores de flujo tapón y de tanque con agitación operando con el mismo tiempo aparente de residencia de las burbujas.

SOLUCIÓN:

A. Los términos entre paréntesis de la **Ec.** (13-51) pueden considerarse como constantes de tiempo que miden el lapso requerido para la reacción, $1/\epsilon_d k \rho_d$, y para el transporte de masa entre la fase de burbujas y la fase densa, $1/k_m a_v$.

Para $\epsilon_d = 0.80$, la **Ec.** (13-51) nos da

$$x = 1 - \exp \left[- \left(\frac{1}{(0.80)(50)(0.01)} + 0.60 \right)^{-1} 40 \right] 10$$

$$x=1 = \exp [-4(2.50 + 1.67)^{-1}]$$

$$x=1 = 0.38 = 0.62 \text{ (62\%)}$$

Esta constante de tiempo para la transferencia de masa (1.67 s) es apenas un poco inferior a la constante de tiempo para la reacción (2.50 s). En este caso, el transporte de masa de la burbuja de gas a la fase densa tiene un efecto importante sobre el funcionamiento del reactor.

B. Las Ecs. (4-18) y (4-17) proporcionan la conversión para reacciones en reactores de flujo tapón y de tanque con agitación. En estas ecuaciones, el tiempo de residencia es V/Q . Por consiguiente, para el mismo tiempo aparente de residencia de las burbujas que en un lecho fluidificado,

$$\frac{V}{Q} = \frac{L}{u_b} = \frac{40}{10} = 4 \text{ s}$$

Además, la constante de velocidad por unidad de volumen en estas ecuaciones es igual a $k\rho_a = 0.50 \text{ s}^{-1}$. Entonces, las Ecs. (4-18) y (4-17) nos dan

$$\begin{aligned} \text{Reactor de flujo tapón, } x &= 1 = [\exp -4(0.5)] \\ &= 1 = 0.14 = 0.84 \text{ (84\%)} \end{aligned}$$

$$\text{Tanque con agitación, } x = \frac{0.50(4)}{1 + 0.50(4)} = 0.667 \text{ (67\%)}$$

Estas condiciones evidencian que la derivación del gas reactante por medio de las burbujas ha reducido a la conversión a un valor inferior al esperado si la totalidad del contenido del reactor estuviera bien mezclado (funcionamiento de tanque con agitación).

Sólo hemos considerado el caso de una sola reacción. Si se verifican reacciones múltiples, el término de transferencia de masa de la **Ec. (13-5 1)** puede afectar a la selectividad. La situación es igual a la discutida en el **Sec. 10-5** para el efecto de transporte externo de masa sobre la selectividad. Si las reacciones son consecutivas, el término de transferencia de masa $1/k_m a$, de la **Ec. (13-51)** tiene un efecto adverso sobre la selectividad. Si las reacciones son de tipo paralelo, la selectividad no se afecta.

13-11 Características de operación

Los lechos fluidificados son especialmente adecuados cuando se requiere que el catalizador sea regenerado con frecuencia o para reacciones con un alto efecto calorífico. Con frecuencia, los reactores son recipientes de gran diámetro (10 a 30 pies es bastante común para unidades de cracking en la industria del petróleo). En la Fig. 13-21 se muestra un sistema típico. El catalizador móvil permite una regeneración continua. Parte del catalizador se extrae continuamente del reactor en el tubo A y se envía

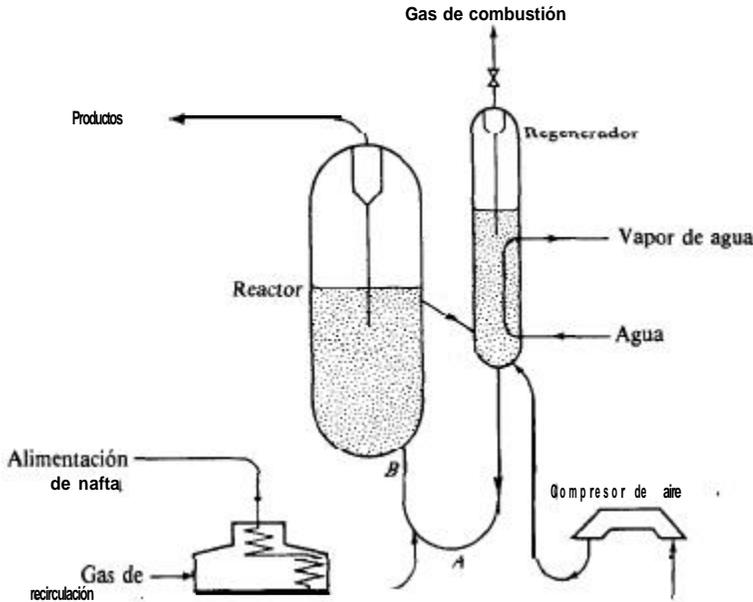


Fig. 13-21 Diagrama de flujo de una unidad "fluid hydroformer". Esquema de la combinación reactor-regenerador de lecho fluidificado. (Reproducido con permiso de *Esso Standard Oil Company, Baton Rouge, La.*)

Esso Standard

al regenerador. Este es otro lecho fluidificado, en el cual el catalizador reactivado se devuelve al reactor a través del tubo B. De hecho, no es necesario efectuar la regeneración en un lecho fluidificado, ya que el catalizador puede retirarse continuamente a través del tubo A y devolverlo reactivado a través del tubo B, llevando a efecto la regeneración por cualquier otro procedimiento. Sin embargo, el proceso es más económico si ambas reacciones se efectúan en lechos fluidificados y en una forma integral como se muestra en la Fig. 13-21.

Una característica importante del reactor de lecho fluidificado es que opera a temperatura casi constante, siendo más fácil su control. No hay posibilidades de desarrollo de puntos calientes, como en el caso de los reactores de lecho fijo. El lecho fluidificado no posee la flexibilidad del lecho fijo para introducir o eliminar calor. Es posible añadir un diluyente para controlar el nivel de temperatura, pero esto puede no ser deseable por otras razones (se requiere una separación después del reactor, disminuye la velocidad de la reacción y se aumenta el tamaño del equipo). Se puede hacer circular un fluido que transmita el calor a través de la chaqueta del reactor, pero si éste es de gran tamaño, el intercambio de energía por este método es limitado.⁶²

Desde un punto de vista práctico, las pérdidas de catalizador debido a arrastres con la corriente de gas del reactor y del regenerador, pueden constituir un problema

⁶² También se puede hacer circular un fluido de transferencia de calor a través de tubos colocados en el interior del lecho fluidificado.

importante. La **frotación** de las partículas disminuye su **tamaño** hasta un punto en el cual ya no **están** fluidificadas, **sino** que se mueven con la corriente de gas. Se ha hecho costumbre separar estos polvos finos de catalizador con separadores tipo **ciclón** y equipo de precipitación eléctrica, colocados en los tubos de los efluentes del reactor y del regenerador.

El deterioro de las tuberías y de los recipientes, provocado por la acción abrasiva de las partículas sólidas en los procesos de cracking con fluidificación, ha sido motivo de cierta preocupación. Este problema es especialmente grave en las tuberías de transferencia de poco diámetro, donde la velocidad de la partícula es alta. En la **bibliografía**⁶³ se pueden encontrar discusiones de estos y otros problemas relacionados con la operación comercial de plantas de cracking catalítico con lechos fluidificados.

Se ha mencionado que la aplicación más frecuente de la tecnología de reactores fluidificados es el cracking catalítico de gasoil de petróleo. A este respecto, el desarrollo de zeolitas sintéticas (tamices moleculares) como catalizadores, ha permitido aumentar en forma notable las velocidades intrínsecas de las reacciones de **cracking**. Como resultado, una gran parte de la reacción puede verificarse en la línea de transferencia (línea AB de la Fig. 13-20) **antes** de que el hidrocarburo entre al reactor. Estos reactores de "línea de transferencia" son unidades de lecho móvil con una **fracción** alta de espacios vacíos. El sistema consiste en dos fases móviles. Se pueden desarrollar los modelos de diseño del reactor escribiendo ecuaciones de conservación para cada fase en forma muy similar a como se hizo para el modelo de dos fases de los reactores de lecho fluidificado [Ecs. (13-47) y (13-48)]. Un factor importante en estos reactores es la velocidad de deslizamiento **o** velocidad relativa entre las partículas y el gas.

REACTORES DE SUSPENSION

Los reactores de suspensión son similares a los de lecho fluidificado, en cuanto a que se hace pasar un gas a través del reactor que contiene las partículas sólidas suspendidas en un fluido; en los lechos fluidificados, el fluido que actúa como medio de **SUSPENSION** es el propio gas reactante. Las ventajas de los reactores de suspensión con respecto a las unidades de lecho fijo son similares a las de los lechos fluidificados: temperatura uniforme, **fácil regeneración** del catalizador, mejor control de la temperatura para reacciones altamente exotérmicas y ausencia de resistencia a la difusión en el interior de las partículas. Para catalizadores muy activos, este último factor significa que la velocidad total puede ser mucho **más** alta que la de los reactores de lecho fijo. Para evitar el retardo de la velocidad global debido a la difusión **intragranular**, las partículas deben ser muy **pequeñas**. Esto se debe a que las difusividades en poros llenos de **liquido** son relativamente bajas, del orden de 10^{-5} cm²/s, en comparación con 10^{-2} cm²/s para gases. Por ejemplo, en algunos **estudios**⁶⁴ de adsorción de benceno en suspensiones acuosas de carbón activado, se encontró que la difusión

⁶³ E. V. Murphree y col., *Trans. AICHE*, 41, 19 (1945); A. L. Conn y cols., *Chem. Eng. Progr.*, 46, 176 (1950).

⁶⁴ Takehiko Furusawa y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 12, 197 (1973).

intragranular reducía la velocidad total para partículas de carbón tan **pequeñas** como **160 μ** . Para velocidades intrínsecas más bajas (la velocidad de adsorción física de benceno era muy alta), la difusión intragranular era menos importante.

La desventaja más seria de los reactores de suspensión es la dificultad para retener el catalizador en el recipiente. Las mallas y otros dispositivos en las líneas de salida tienden a obstruirse o volverse inoperantes. En algunos **casos**,⁶⁵ el catalizador puede ser tan activo que no es necesario retenerlo en el reactor. Si la velocidad de formación de producto por unidad de masa de catalizador es muy alta, puede no haber necesidad de separar la **pequeña** cantidad de catalizador muy fino del efluente. La concentración de partículas catalíticas en el producto es muy baja como para que cause problemas.

Tal como se **señaló** en el Cap. 10, cuando uno de los reactantes es un gas y otro es un líquido, las reacciones **catalizadas** con un sólido pueden llevarse a cabo con un sistema de tres fases. Entonces, la comparación adecuada de los reactores de suspensión no es con las unidades fluido-sólido de lecho fijo, sino con los reactores de lecho percolador. Estos últimos son la versión de tres fases de los sistemas de lecho fijo. Esta comparación se discute posteriormente en el capítulo, después de estudiar el **diseño** de unidades de lecho percolador.

13-12 Modelos de reactores de suspensión

En el Cap. 10 se desarrollaron ecuaciones de velocidad (para la transferencia general de reactante de la burbuja de gas a la superficie catalítica) en términos de las etapas individuales de transferencia de masa y de reacción química [Ecs. (10-38) y **(10-39)**]. El propósito era entonces mostrar la forma en que la velocidad total **r** , (por unidad de volumen de suspensión libre de burbujas) es afectada **por** variables como la interfase de burbuja de gas-líquido, **a_g** , la interfase líquido-catalizador sólido, **a_c** , y los diversos coeficientes de transferencia de masa, así como la velocidad intrínseca de la etapa química. El objetivo es ahora usar los resultados de la velocidad global para predecir el funcionamiento del reactor en su totalidad. Para este propósito necesitamos un modelo y así describir las características de flujo y de mezclado de las fases gaseosa, líquida y sólida. Con la existencia de tres fases, se presenta un gran número de posibilidades de condiciones de operación. Primero listamos las posibilidades, y después, a manera de ilustración, examinaremos cuantitativamente una forma común de sistema de suspensión.

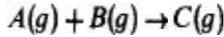
Con respecto al modelo del reactor, podríamos proponer que, tanto el gas como el líquido tuvieran flujo tapón o estuvieran bien mezclados, con la fase catalítica permaneciendo en el reactor de tipo tanque. Por otra **parte**, la fase líquida podría permanecer en el reactor, como en la operación por lotes, con un flujo continuo de gas de salida y entrada al reactor. Cualquiera que sea nuestra selección, el procedimiento de **diseño** consiste en escribir las ecuaciones de conservación de la masa para el reactante en cada reacción, en base a la **Ec. (3-1)**.⁶⁶ Si el reactante existe tanto en la

⁶⁵ Por ejemplo, la polimerización de etileno.

⁶⁶ Tal como se mencionó en los Caps. **5 y 10**, el mezclado en los reactores de tipo tanque resulta en una temperatura uniforme, ameno que los sistemas auxiliares, como los serpentines internos, interfieran con el mezclado.

fase gaseosa como en la líquida, se pueden necesitar ecuaciones de conservación separadas para cada fase. Si se usa la velocidad total, estas ecuaciones estarán en términos de concentraciones globales. Por tanto, la solución proporciona la relación entre el grado de reacción y el volumen de reactor, en forma **análoga** a los resultados de sistemas reaccionantes de una sola fase que se desarrollaron en el Cap. 4.

Considérese como ejemplo un reactor de suspensión de régimen continuo en el que ambos reactantes son de fase gaseosa y el líquido es **inerte**.⁶⁷ El propósito del líquido es simplemente el de mantener las partículas catalíticas en suspensión. La reacción catalítica total es



Para el modelo del reactor suponemos que la suspensión está bien agitada, por lo que las concentraciones en el líquido, tanto de los reactantes disueltos como de las partículas de catalizador, son uniformes. Supóngase también que las burbujas de gas son **definidas**⁶⁸ y que se elevan con flujo tapón a través de la suspensión, tal como lo ilustra la Fig. 13-22. Podemos escribir una ecuación de conservación para un elemento de volumen de reactor dV , que se extiende a lo largo de toda la sección transversal de la suspensión. Esto es posible debido a que las concentraciones en la fase líquida son uniformes y debido a que hemos supuesto que la velocidad de flujo de gas, Q , está distribuida uniformemente. Para el reactante limitante, la **Ec. (3-1)** en estado estable aplicada a la fase gaseosa es idéntica a la **Ec. (3-14)** para un reactor de flujo tapón. Si r_v es un valor positivo (velocidad de desaparición del reactante):

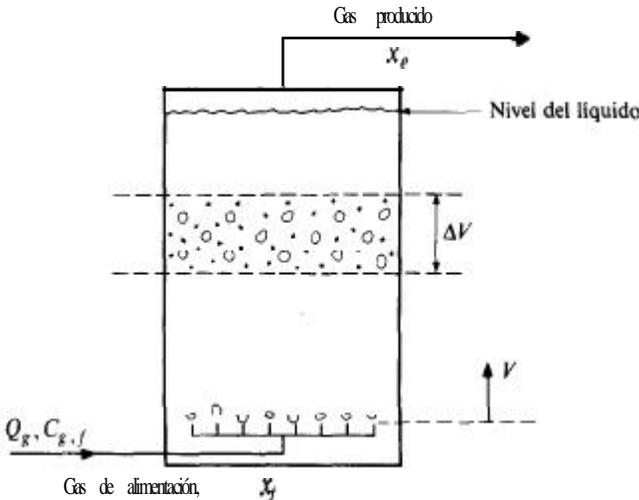


Fig. 13-22 Reactor de suspensión (líquido intermitente y gas de flujo continuo).

⁶⁷ Algunos ejemplos son la hidrogenación de gases con una suspensión de partículas de níquel como catalizador, o la oxidación de gases como **SO₂** o **H₂S** en suspensiones acuosas de **partículas** de carbón activado.

⁶⁸ Es decir, que se elevan individualmente a través de la suspensión sin formar coalescencias.

$$-d(Q_g C_g) - r_v dV = 0$$

Tal como se dijo en el Cap. 3, para que la ecuación de **conservación** sea aplicable a una reacción con cambio en el número de moles (esto es, con Q_g variable), es aconsejable expresar $-d(Q_g C_g)$ como $F_A dx$. Entonces, se puede escribir que

$$\frac{V}{F_A} = \int_{x_f}^{x_e} \frac{dx}{r_v} \tag{13-52}$$

Esta expresión es igual a la **Ec.** (3-18) excepto que V es el volumen de la suspensión libre de burbujas en el reactor y r_v es la velocidad total de reacción por unidad de volumen de líquido, tal como se definió en el Cap. 10. Si la reacción es de primer orden e irreversible, r_v está dada por la **Ec.** (10-38).

Se puede usar la **Ec.** (13-52) para calcular el volumen de suspensión líquida que se requiere para obtener una conversión x para una velocidad molar de alimentación F_A del reactante. Para una reacción de primer orden, suponiendo que sea válida la ley de Henry, la **Ec.** (10-39) describe la influencia de las diversas constantes de **velocidad** $k_g, k_c, y k$, y de las **áreas** a_g y a_c , sobre el proceso.

Si no se modifica el número de moles en la fase gaseosa como resultado de la **reacción**, la **Ec.** (13-52) puede integrarse sin problemas. Observando que $C' = C_g(1-x)$ y $F_A = Q_g C_{g,f}$, y usando la **Ec.** (10-38) para r_v , la **Ec.** (13-52) para $x_f = 0$ se transforma en

$$\frac{V}{Q_g C_{g,f}} = \int_0^{x_e} \frac{dx}{k_0 a_c C_{g,f} (1-x)}$$

o bien

$$\frac{V}{Q_g} = \frac{-1}{k_0 a_c} \ln(1 - x_e) \tag{13-53}$$

que es similar a la **Ec.** (4-18). Si la reacción no fuera de primer orden, la relación simple entre r_v y las diversas constantes de velocidad, tal como lo expresan las Ecs. (10-38) y (10-39), no sería válida. Entonces, la velocidad total no sería una función simple de la concentración de la fase gaseosa como en la **Ec.** (10-38). Se requerirían métodos numéricos para eliminar las concentraciones del líquido y las superficiales,

C_L y C_s , y expresar r_v en términos de C_g . El procedimiento para esto es el mismo que se ilustró en el Ej. 10-2 para sistemas de dos fases. Una vez que se obtiene r_v en función de C_g , la **Ec.** (13-52) puede integrarse numéricamente para obtener la conversión de salida.

En esta aplicación sólo se ha considerado la fase gaseosa, pues ambos reactantes corresponden a este estado. Si la suspensión líquida también participara en la reacción, como en el caso de hidrogenación de aceites, entonces sería necesario escribir las expresiones de conservación de la masa para las fases líquida y gaseosa. Para un sistema líquido intermitente, el problema resulta de tipo dinámico, pues las concentraciones en el líquido variarían con el tiempo. Si el proceso es continuo y de **esta-**

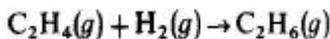
do estable con respecto al líquido, **habría** una combinación de flujo **tapón** del gas y comportamiento de tanque con **agitación** del líquido. El método de **resolución** es el mismo en principio para ambos casos: se escriben ecuaciones de **conservación** para las fases gaseosa y líquida, que se resuelven para los valores finales **y/o del efluente** (véase el Prob. 13-20). **Existen**^{69,70} tratamientos cuantitativos para estas formas de reactores de suspensión.

Los Ejs. 13-9 y 13-10 ilustran el **cálculo** de la **conversión** en reactores de **suspensión**.

Ejemplo 13-9. Se va a hidrogenar etileno burbujeando mezclas de H_2 y C_2H_4 a través de una suspensión de partículas catalíticas de níquel **Raney** suspendidas en tolueno. Las burbujas de gas se forman en el fondo de un reactor tubular y ascienden con flujo tapón a través de la lechada. La suspensión está bien mezclada, por lo que sus propiedades son iguales a través de todo el tubo. Se usará una concentración alta de partículas catalíticas **pequeñas**. La temperatura y la presión serán $50^\circ C$ y 10 atm. Con estas condiciones, se ha demostrado que la velocidad total está determinada por la velocidad de difusión del hidrógeno de la interfase de las burbujas al líquido **global**.⁷¹ Esto significa que r_t es de primer orden con respecto a la concentración de fase gaseosa **del** hidrógeno, independientemente de la **cinética** intrínseca en los centros catalíticos.

Estime el volumen de suspensión libre de burbujas que se requiere para obtener una conversión de 30% para una velocidad de alimentación de hidrógeno de 100 $pies^3/min$ (a $60^\circ F$ y 1 atm). Por medio de una técnica de transmisión de luz, Calderbank midió **áreas** de interfase gas-líquido de 0.94 y 2.09 cm^2/cm^3 para los tamaños de burbuja **más** probables para este sistema. Supóngase que para esta ilustración, $a_t = 1.0 cm^2/cm^3$ de suspensión libre de burbujas. La constante de la ley de Henry para hidrógeno en tolueno a $50^\circ C$ es 94 (mol g/cm^3)/(moles g/cm^3), y su difusividad es $1.1 \times 10^{-4} cm^2/s$. La densidad y la viscosidad del tolueno a $50^\circ C$ son 0.85 g/cm^3 y 0.45 cps, respectivamente. Se usaran velocidades equimolares de alimentación de etileno **e** hidrógeno.

SOLUCIÓN: El número de moles de cada componente para la reacción



a un nivel de conversión x es

$$H_2 = F(1 - x)$$

$$C_2H_4 = F(1 - x)$$

$$C_2H_6 = Fx$$

$$\text{Moles totales} = F(2 - x)$$

⁶⁹ Hiroo Niyama y J. M. Smith, *AIChE J.*, 22, 961 (1976).

⁷⁰ Takehiko Futusawa y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 12, 360 (1973).

⁷¹ P. H. Calderbank, F. Evans, R. Farley, G. Jepson, y A. Poll, "Catalysis in Practice", *Symp. Inst. Chem. Engrs. (London)*, 1963.

donde F es la velocidad molar total de alimentación de H_2 o C_2H_4 . Entonces, la concentración de H_2 en las burbujas de gas es

$$(C_{H_2})_g = \frac{p_t}{R_g T} y_{H_2} = \frac{p_t}{R_g T} \frac{1-x}{2-x} \quad (A)$$

La Ec. (13-52) es aplicable a este reactor con r_v dada por la Ec. (10-38). Sustituyendo la Ec. (A) en lugar de C_g en la Ec. (10-38), la Ec. (13-52) se transforma en

$$\frac{V}{F} = \frac{R_g T}{k_o a_c p_t} \int_0^{x_c} \frac{2-x}{1-x} dx \quad (B)$$

Integrando desde cero hasta la conversión de salida se obtiene

$$\frac{V}{F} = \frac{1}{k_o a_c} \frac{R_g T}{p_t} [x_c - \ln(1-x_c)] \quad (C)$$

En general, la constante total de conversión k_o es una función de varios parámetros de la velocidad. Puesto que se sabe que el único factor significativo es la resistencia a la difusión del hidrógeno desde la interfase de las burbujas, la Ec. (10-39) se reduce a

$$\frac{1}{k_o} = \frac{a_r}{a_g} \frac{H}{k_L}$$

o

$$k_o a_c = \frac{a_g k_L}{H} \quad (D)$$

Por lo que la Ec. (C) se puede escribir como

$$\frac{V}{F} = \frac{H}{a_g k_L} \frac{R_g T}{p_t} [x_c - \ln(1-x_c)] \quad (E)$$

A excepción del coeficiente de transferencia de masa para el hidrógeno en el líquido, todos los demás términos de la Ec. (E) son conocidos. Este coeficiente puede estimarse a partir de la Ec. (10-46), puesto que esta correlación se basó en datos para burbujas de gas ascendiendo a través de la fase líquida. De esta forma

$$k_L \left[\frac{0.45 \times 10^{-2}}{0.85(1.1 \times 10^{-4})} \right]^{2/3} = 0.31 \left[\frac{(0.85 - 0.8 \times 10^{-3})(0.45 \times 10^{-2})(32.2)}{0.85^2} \right]^{1/3}$$

$$k_L = \frac{0.31}{13.2} (0.55) = 0.013 \text{ cm/s}$$

Sustituyendo este resultado por k_t y el otro valor numérico en la Ec. (E) se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{V}{F} &= \frac{a}{1.0(0.013)} \frac{82(273 + 50)}{10} [0.3 - \ln(1 - 0.3)] \\ &= 1.25 \times 10^6 \text{ cm}^3/(\text{g mol/s}) \end{aligned}$$

Para una velocidad de alimentación de hidrógeno de 100 pies³/min, a 60 °F y 1 atm, el volumen de suspensión requerido sería

$$V = \frac{100}{379} \left(\frac{454}{60} \right) (1.25 \times 10^6) (10^{-3}) \left(\frac{1}{28.32} \right) = 88 \text{ pies}^3$$

En este ejemplo se han omitido muchas propiedades importantes de la suspensión. Por ejemplo, se han evitado los problemas del diámetro de las burbujas y la fracción de volumen de gas en la suspensión, proporcionando directamente un valor medido de a . Por otra parte, el área de la interfase puede estimarse en base a las Ecs. (10-50) y (10-52).

Ejemplo 13-10. Se va a usar una suspensión acuosa de partículas de carbón de 3×10^{-3} m (0.03 mm) (diámetro) a 25 °C y 1 atm de presión, para separar el SO₂ de una corriente gaseosa. El gas contiene 2.3% de SO₂ y 97.7% de aire, y su velocidad es 2.75 m³/s. La densidad ρ_p de las partículas de carbón es 0.80×10^3 kg/m³ (0.80 g/cm³) y su concentración m_s será 70 kg/(m³ de agua) o 0.07 g/cm³. Para usar el distribuidor, el tamaño de las burbujas de gas debe ser de 3×10^{-3} m (3 mm). La retención de gas o volumen de burbujas por unidad de volumen de líquido, es del orden de 0.08. Supóngase que las burbujas de gas están distribuidas uniformemente a lo largo del diámetro del reactor y que se elevan en forma individual con flujo tapón. La suspensión estará bien mezclada. Calcule el volumen de líquido libre de burbujas necesario para convertir 70% del SO₂ a H₂SO₄. Los cálculos se pueden basar en el periodo de estado estable antes de que la concentración de H₂SO₄ se incremente lo suficiente para retardar la velocidad de reacción en forma significativa.

Usense los coeficientes de transferencia de masa determinados para el mismo sistema en el Ej. 10-7. La velocidad intrínseca en los centros de carbón en estas condiciones de operación es de primer orden con respecto al oxígeno y de orden cero con respecto al SO₂. En términos de r , por unidad de volumen de líquido libre de burbujas, esta velocidad está dada por⁷²

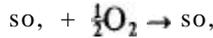
$$(r_v)_{O_2} = \frac{1}{2}(r_v)_{SO_2} = (k\eta)a_c C, \quad (A)$$

donde $k = 0.0033 \times 10^{-2} \text{ m/s}$

$\eta = 0.86$ (para $d_p = 3 \times 10^{-5} \text{ m}$)⁷³

C_s = concentración del oxígeno en la fase líquida que está en los centros del carbón, mol kg/m^3

SOLUCIÓN: Para una conversión del 70%, la concentración de SO, en el gas disminuirá en $2.3 (0.7) = 1.6 \text{ mol/(100 moles de gas)}$. La reacción



hará variar la concentración de oxígeno en $\frac{1}{2} (1.6) \text{ mol}$. Por tanto, la concentración de oxígeno disminuirá de $97.7 (0.21) = 20.5\%$ a 20.2% . Este cambio tan pequeño no afecta en forma significativa a la velocidad. Podemos usar un valor constante del promedio aritmético de 20.3% , con lo cual se introduce un error más bajo que con la incertidumbre de las diversas constantes de velocidad. La cinética es independiente de la concentración de SO_2 . Esto significa que la velocidad será la misma en todo el reactor. Entonces, la Ec. (13-52) puede integrarse de inmediato para obtener

$$V = F_A \frac{(x_e - 0)}{r_v} = \frac{F_A x_e}{r_v} \quad (\text{B})$$

El producto $F_A x_e$ es igual al número de moles que han reaccionado en todo el reactor por unidad de tiempo. Podemos expresar este producto como $Q_g C_{g,SO_2} x_e$ y evaluarlo en términos de SO_2 u O_2 , siempre y cuando se use la misma base para r_v . En términos del SO_2 , la Ec. (B) se transforma en

$$V = \frac{Q_g (C_{g,SO_2})_{SO_2} (x_e)_{SO_2}}{(r_v)_{SO_2}} \quad (\text{C})$$

El volumen requerido puede calcularse a partir de la Ec. (C) una vez que se ha determinado la velocidad total.

Puesto que el oxígeno es muy poco soluble en agua a 25°C , la resistencia a la transferencia de masa del gas al líquido está determinada por el coeficiente del lado del líquido, k_L . Además, la ley de Henry es válida para el oxígeno en agua a 25°C , $[H = 35.4 \text{ (mol/cm}^3 \text{ de gas)/(mol/cm}^3 \text{ de líquido)}]$. Entonces, las Ecs. (10-40) y (10-41) proporcionan la velocidad total en términos de los dos coeficientes de transferencia de masa, k_L y k_c , y de la constante de velocidad intrínseca ($k\eta$). Para partículas de carbón esféricas y burbujas de gas también esféricas, el uso de las Ecs. (C) y (10-50) de Ej. 10-7 nos da

$$a_c = \frac{6m_s}{d_p \rho_p} = \frac{6(70)}{3 \times 10^{-5} (0.80 \times 10^3)} = 175 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

⁷³ Para partículas de 0.03 mm, el factor de efectividad en los poros llenos de líquido del carbón activado da un resultado de 0.86 (loc. cit.).

$$a_g = \frac{6}{d_p} V_B = \frac{6}{3 \times 10^{-3}} (0.08) = 1.6 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

Entonces, la Ec. (10-40) se transforma en

$$\frac{1}{k_o H} = \frac{1}{1.6} \frac{7}{0 k_L} + \frac{1}{k_c} + \frac{1}{k\eta} \tag{D}$$

Podríamos estimar k_L y k_c de la Ec. (10-42) y la Fig. 10-10. Sin embargo, las condiciones son esencialmente iguales a las del Ej. 10-7. En dicho ejemplo se **de-terminó** que k_L era $0.08 \times 10^{-2} \text{ m/s}$ para burbujas del mismo tamaño. El coeficiente líquido-partícula era $k_c = 0.027 \times 10^{-2} \text{ m/s}$ para partículas de 0.542 mm. De acuerdo con la Fig. 10-10, el efecto del tamaño de las partículas sobre k_c es muy pequeño (los efectos de d_p sobre Re y Sh se contrarrestan entre sí). Usando estos valores y la constante de la velocidad intrínseca, la Ec. (D) nos da

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_o H} &= \frac{175 \left(\frac{10^2}{0.08} \right) + \frac{10^2}{0.027} + \frac{10^2}{0.86(0.0033)}}{=} \\ &= (1370 + 37 + 352) \times 10^2 = 1759 \times 10^2 \\ k_o H &= 5.7 \times 10^{-6} \text{ m/s} \end{aligned}$$

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

$$(r_v)_{O_2} = k_o a_c H(C_L) = (k_o H) a_c [(C_g)_{O_2} / H]$$

Sustituyendo los valores numéricos:

$$\begin{aligned} (r_v)_{SO_2} &= 2(r_v)_{O_2} = 2(5.7 \times 10^{-6})(175 \times 10^2) \left[\frac{1(0.203) \times 10^3}{82(298)35.4} \right] \mathbf{1} \\ &= 4.68 \times 10^{-3} \text{ mol kg/(s)(m}^3 \text{ de líquido)} \end{aligned}$$

Con esta velocidad total, la Ec. (C) nos da, para el volumen de agua requerido,

$$V = \frac{2.75 \left[\frac{1(0.023) \times 10^3}{82(298)} \right] \mathbf{1}}{4.68 \times 10^{-3}} = 39 \text{ m}^3$$

En este ejemplo, la transferencia de masa del gas al líquido tiene un efecto mayor sobre la velocidad total que la transferencia de masa líquido-partícula o la velocidad intrínseca. El efecto relativamente **pequeño** de la transferencia de masa líquido-partícula se debe a que la relación a_c/a_g es muy alta, pues es superior a 100 (esto es, 1750.6). Para concentraciones de partículas más bajas, esta relación disminuye. Además, las partículas de carbón más grandes aumentarían la

resistencia al transporte de masa líquido-partícula. Obsérvese que la resistencia a la reacción en los centros también resultaría relativamente mas alta, debido a que η disminuye a medida que d_p aumenta. Por ejemplo, se ha determinado⁷⁴ que η disminuye de 0.86 a 0.098 cuando el tamaño de las partículas aumenta de 0.03 a 0.54 mm.

No debe inferirse de los Ejs. 13-9 y 13-10 que la difusión de la burbuja al líquido global siempre controla a la velocidad total. Por ejemplo, los datos para diferentes reacciones en suspensión, obtenidos por Sherwood y Farkas⁷⁵ muestran otros resultados. -Para la hidrogenación de α -metilestireno conteniendo una suspensión de negro de paladio (55μ de diámetro), la velocidad total estaba controlada por k_L y k_c , con la importancia de k_L disminuyendo a bajas concentraciones de catalizador. Para concentraciones de catalizador inferiores a 0.5 g/L de suspensión y a temperaturas no mayores de 30 °C, la velocidad de difusión del hidrógeno disuelto a las partículas catalíticas (esto es, k_c) era el factor que controlaba a la velocidad. Los resultados para la hidrogenación de ciclohexano en una suspensión acuosa de partículas de negro de paladio de 30μ , indicaron nuevamente que la resistencia predominante era la difusión a las partículas catalíticas. Los datos de Kolbel y Maening⁷⁶ para la hidrogenación de etileno en una lechada de partículas de níquel Raney en un aceite parafínico, mostraron resultados diferentes. En este caso, las partículas catalíticas eran lo suficientemente pequeñas (5μ) y su concentración lo suficientemente alta para que el valor de $k_c a_c$ fuera bastante elevado. Sherwood y Farkas pudieron correlacionar estos datos suponiendo que la etapa química en las partículas catalíticas controlaba a la velocidad.

REACTORES DE LECHO PERCOLADOR

En el Cap. 10 se discutieron las características del flujo descendente concurrente de gas y líquido sobre un lecho fijo de partículas catalíticas (véase la Fig. 10-16). En las Secs. 10-10 a 10-12 se presentaron correlaciones de la transferencia de masa de gas a líquido y de líquido a sólido para el régimen de flujo percolador (fase continua del gas y riachuelos líquidos que caen como cascada sobre las partículas). Ahora deseamos usar esta información, junto con la cinética intrínseca y el modelo del reactor, para predecir el comportamiento de los reactores de lecho percolador. Puesto que los tamaños de las partículas catalíticas en estos reactores son relativamente grandes, las resistencias intragranulares son más significativas que en los reactores de suspensión. Por otra parte, y en contraste con la situación en las suspensiones, no existen dificultades para retener las partículas grandes en el lecho.

Como en el Cap. 10, el tratamiento estará limitado al régimen de flujo percolador en operación isotérmica. Además, se supondrá que el flujo del líquido cubre por completo las partículas, por lo que la reacción sólo puede verificarse por transferencia

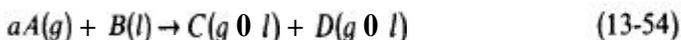
⁷⁴ Hiroshi Komiyama y J. M. Smith, loc. cit.

⁷⁵ T. K. Sherwood y E. J. Farkas, *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 573 (1966).

⁷⁶ H. Kolbel y H. G. Maening, *Elektrochem.*, **66**, 774 (1962).

de masa del reactante a través de la interfase líquido-partícula. Las condiciones isotérmicas y partículas totalmente cubiertas por el líquido, son suposiciones razonables para muchos procesos de lecho percolador, excepto cuando se trata de velocidades líquidas muy bajas. Por lo general, las fuerzas capilares atraen al líquido hacia el interior de los poros de las partículas. Por consiguiente, al evaluar los efectos de la transferencia intragranular de masa (factores de efectividad), el uso de difusividades de la fase líquida produce resultados satisfactorios.

La necesidad más evidente de los reactores de tres fases se presenta cuando uno de los reactores es muy volátil para licuarlo y el segundo es demasiado no volátil para vaporizarlo. Por tanto, nuestra atención se centrará en el caso de un componente gaseoso que reacciona con un segundo reactante en fase líquida; es decir la reacción tiene la siguiente forma:



Esta forma general incluye hidrogenaciones (por ejemplo, la hidrodesulfurización de fracciones del petróleo y la hidrogenación de aceites) y oxidaciones (oxidación de contaminantes disueltos en líquidos).

13-13 Modelo de reactor de lecho percolador

En la operación isotérmica con una distribución uniforme de las fases gaseosa y líquida a lo largo del diámetro del reactor, no existirán gradientes radiales de concentración o velocidad para el gas o el líquido, excepto a un nivel equivalente a la escala del tamaño de las partículas. Claro está que, como lo ilustra la Fig. 10-14, sí se presentarán cambios de concentración y velocidad cerca de los límites de las fases.

Sin embargo, las concentraciones y las velocidades serán iguales en cualquier posición radial del fluido global cuando la distribución del flujo se mantiene uniforme.”

Cuando no hay gradientes radiales, el modelo unidimensional isotérmico resulta adecuado. Las ecuaciones de conservación de la masa son de la misma forma que las desarrolladas en la Sec. 13-10 para el reactor de lecho fluido de “dos fases”, excepto que es necesario escribir las expresiones de ambos reactantes A y B. En la mayor parte de las aplicaciones, la dispersión axial en la fase gaseosa es despreciable, y esta dispersión puede ser poco importante en el líquido.⁷⁷ Procedamos a escribir las ecuaciones de conservación para un flujo tapón de gas y a usar el modelo de dispersión (con un coeficiente de dispersión axial D_L) para el líquido. Para el reactante A en la fase gaseosa en estado estable, y para un elemento de volumen que se extiende a lo largo del reactor (Fig. 13-23),

77 En un lecho percolador, el gas está uniformemente distribuido a lo largo del diámetro, pero el líquido tiende a fluir hacia la pared del reactor. Una relación de diámetros reactor-partícula de aproximadamente 18 o más asegura una distribución uniforme del líquido. Existen correlaciones para predecir la distribución del flujo y la profundidad de lecho catalítico que se requieren para lograr la distribución de equilibrio [Mordochay Haskowitz y J. M. Smith, *AIChE J.*, 24 439 (1978)].

⁷⁸ Los criterios para decidir la importancia de la dispersión axial pueden encontrarse en referencias tales como D. E. Mears, *Chem. Eng. Sci.*, 26, 1361 (1971).

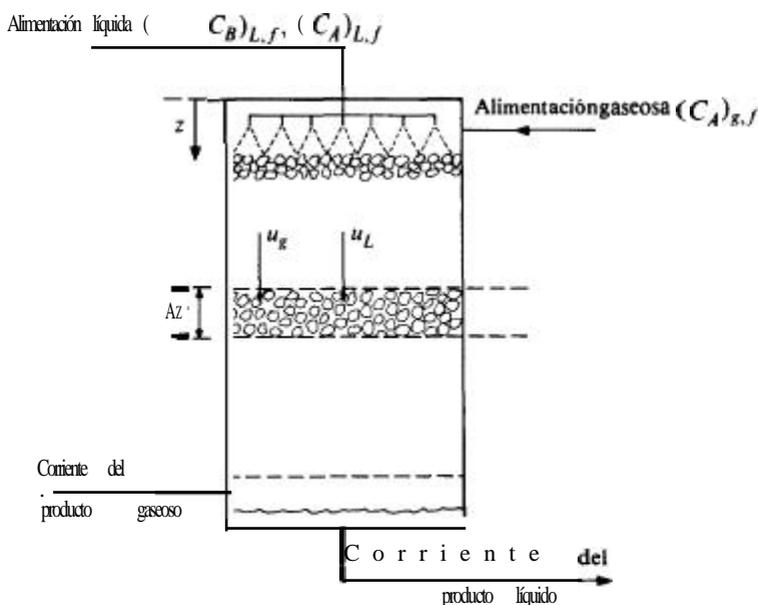


Fig. 1523 Lecho percolador para la reacción catalítica $aA(g) + B(l) \rightarrow \text{producto}$.

$$u_g \frac{d(C_A)_g}{dz} + (K_L a_g)_A [(C_A)_g / H_A - (C_A)_L] = 0 \quad (13-55)$$

donde $(C_A)_g / H_A$ es la concentración de la fase líquida en equilibrio con la concentración global del gas; K_L es el coeficiente *total* de transferencia de masa entre el gas y el líquido; u_g es la velocidad superficial del gas. Puesto que se ha supuesto que se puede aplicar la ley de Henry para A, K_L se relaciona con los coeficientes individuales de película k_L y k_g por medio de la ecuación:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{Hk_g} + \frac{1}{k_L} \quad (13-56)$$

Tal como se señaló en el Cap. 10, en muchos procesos de lecho percolador, A es ligeramente soluble en el líquido (H es alta), por lo que $K_L \approx k_L$.

La ecuación de **conservación** para el reactante A en la fase líquida es

$$D_L \frac{d^2(C_A)_L}{dz^2} - u_L \frac{d(C_A)_L}{dz} + (K_L a_g)_A [(C_A)_g / H_A - (C_A)_L] - (k_c a_c)_A [(C_A)_L - (C_A)_s] = 0 \quad (13-57)$$

que incluye términos de transferencia de masa gas-líquido y **líquido-partícula** (coeficiente $k_c a_c$). La tercera ecuación de conservación de masa que se necesita es la del reactante B en la fase líquida:

$$(D_L)_B \frac{d^2(C_B)_L}{dz^2} - u_L \frac{d(C_B)_L}{dz} - (k_c a_c)_B [(C_B)_L - (C_B)_s] = 0 \quad (13-58)$$

Aquí se supone que *B* no es volátil. La velocidad u_L es el valor superficial para el líquido, y $(C)_s$ es la concentración de la fase líquida en la superficie externa de la partícula catalítica. Las áreas por unidad de volumen del reactor vacío, a_c y a_s , son las mismas que se usaron en las Secs. 10-10 a 10-12.

La velocidad de reacción expresada en términos de concentraciones superficiales proporciona la relación entre $(C)_s$ y $(C)_L$. En base *a* la definición del factor de efectividad η del Cap. 11 [Ec. (11-42)], podemos expresar la igualdad requerida de las velocidades de transferencia de masa y de velocidad, r_A y r_B como

$$(k_c a_c)_A [(C_A)_L - (C_A)_s] = r_A = \rho_B \eta f [(C_A)_s, (C_B)_s] \quad (13-59)$$

$$(k_c a_c)_B [(C_B)_L - (C_B)_s] = r_B = \frac{r_A}{a} = \frac{\rho_B}{a} \eta f [(C_A)_s, (C_B)_s] \quad (13-60)$$

donde $f(C_A)_s, (C_B)_s$ representa la velocidad intrínseca de la reacción, por unidad de masa de catalizador, para la desaparición de *A*, y ρ_B es la densidad global de las partículas catalíticas del lecho.

Con condiciones límite apropiadas, las cinco ecuaciones [Ecs. (13-55), (13-57) a (13-60)] pueden resolverse en términos de las cinco concentraciones, $(C_A)_s, (C_A)_L, (C_B)_s, (C_B)_L$, en función de la profundidad del lecho del reactor, *z*. Es necesario conocer todos los coeficientes de transferencia de masa, la ecuación de la velocidad intrínseca, $f[C_A, C_B]$, y el factor de efectividad.

El problema resulta mucho más simple (se transforma en un problema de valores iniciales en lugar de condiciones límite) cuando puede desprejarse la dispersión axial en el líquido (flujo tapón del líquido). Entonces, pueden omitirse los términos de segundas derivadas de las Ecs. (13-57) y (13-58). Las condiciones límite para las tres ecuaciones de primer orden [Ecs. (13-55), (13-57) y (13-58), omitiendo los términos de dispersión], son, para $z = 0$,

$$(C_A)_B = (C_A)_{B, f} \quad (13-61)$$

$$(C_A)_L = (C_A)_{L, f} \quad \text{conc. alim.} \quad (13-62)$$

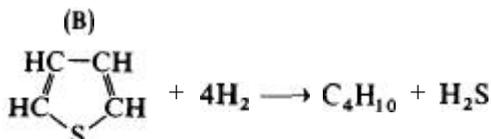
$$(C_B)_L = (C_B)_{L, f} \quad (13-63)$$

Se han obtenido soluciones tanto del modelo de dispersión axial como del flujo tapón, que se han comparado con datos experimentales de la oxidación de soluciones acuosas de ácido fórmico⁷⁹ y ácido acético en aire.⁸⁰ En los siguientes ejemplos se ilustran las soluciones de flujo tapón para reactores de lecho percolador. Cuando las velocidades intrínsecas son de primer orden, se pueden aplicar soluciones analíticas. De otra forma, es necesario resolver numéricamente el conjunto de ecuaciones diferenciales.

⁷⁹ S. Goto y J. M. Smith, *AIChE J.*, 21, 706 (1975).

⁸⁰ J. Levec y J. M. Smith, *AIChE J.*, 22, 159 (1976).

Ejemplo 13-11. Se desea desulfurizar un hidrocarburo líquido antes de somerlo al cracking catalítico. Entre los diversos compuestos de azufre presentes (mercaptanos, sulfuros, disulfuros, etc.) uno de los más difíciles de eliminar es el tiofeno. Con un catalizador de cobalto-óxido de molibdeno sulfurado sobre **alúmina**, el tiofeno reacciona con el hidrógeno para formar butano y H_2S .



Se desea **diseñar** un reactor de lecho **percolador** basado en la suposición de que, al reaccionar el tiofeno, también se hidrogenarán los otros compuestos de azufre.

Por la parte superior del lecho catalítico, que opera a 200°C y 40 atm, se alimentan hidrógeno puro y el hidrocarburo líquido. En estas condiciones, se puede despreciar la vaporización del tiofeno del líquido.

A. Para el primer caso, suponga que las velocidades de reacción en los centros catalíticos y la velocidad de transferencia de masa del líquido a la partícula catalítica, son suficientemente lentas como para que el líquido esté saturado de hidrógeno en toda la columna. Aunque es probable que la reacción sea de segundo orden, puede suponerse que la concentración de tiofeno es bastante alta con respecto a la del hidrógeno disuelto en el líquido. De esta manera, la velocidad intrínseca es de seudoprimer orden con respecto al hidrógeno. Además, la velocidad intrínseca es bastante lenta, por lo que el factor de efectividad es unitario. Obtenga una expresión para la extracción fraccionaria (conversión) de tiofeno del hidrocarburo, suponiendo un flujo tapón de éste.

B. Para concentraciones de tiofeno muy bajas, la cinética intrínseca será de primer orden con respecto a C_B . Considérese el caso extremo en el que la velocidad intrínseca es independiente de la concentración de hidrógeno. **¿Cuál** será la expresión de la extracción fraccionaria de tiofeno?

C. Calcule la profundidad necesaria del lecho catalítico, en las condiciones de las partes **A** y **B**, para eliminar el 75% del tiofeno. Para la parte A, la concentración de alimentación de tiofeno es 1000 ppm y para la parte B se supone que es 100 ppm. La velocidad superficial del líquido será de 50 cm/s . Las constantes de velocidad de primer orden serán $k_H = 0.11 \text{ cm}^3/(\text{g})(\text{s})$ y $k_B = 0.07 \text{ cm}^3/(\text{g})(\text{s})$, mientras que los coeficientes de la transferencia volumétrica de masa del líquido a la partícula son $(k_c a_c)_{H_2} = 0.50 \text{ s}^{-1}$ y $(k_c a_c)_B = 0.3 \text{ s}^{-1}$ (estimados a partir de las correlaciones de la **Sec. 10-1**), y $\rho_B = 0.96 \text{ g/cm}^3$.

SOLUCIÓN:

A. Puesto que el líquido está saturado de hidrógeno y se usa hidrógeno puro como corriente gaseosa, no se necesitan las Ecs. (13-57) y (13-55); la concentración de hidrógeno en el líquido $(C_{H_2})_L$ es una constante igual a $(C_{H_2})_G/H_{H_2}$. Además, la velocidad intrínseca es independiente de la concentración de tiofeno, por lo que la **función** $f[(C_A)_L, (C_B)_L]$, es de primer orden:

$$f[(C_A)_s, (C_B)_s] = k_H(C_{H_2})_s \quad (A)$$

Entonces, la **Ec.** (13-59) para el hidrogeno es

$$(k_c a_c)_{H_2}[(C_{H_2})_L - (C_{H_2})_s] = \rho_B k_H(C_{H_2})_s$$

o bien

$$(C_{H_2})_s = \frac{(k_c a_c)_{H_2}}{(k_c a_c)_{H_2} + \rho_B k_H} (C_{H_2})_L = \frac{(k_c a_c)_{H_2}}{(k_c a_c)_{H_2} + \rho_B k_H} \left[\frac{(C_{H_2})_g}{H_{H_2}} \right] \quad (B)$$

Por tanto, la **Ec.** (13-60) para el tiofeno (**B**) puede escribirse como

$$(k_c a_c)_B[(C_B)_L - (C_B)_s] = \frac{\rho_B}{4} \frac{(k_c a_c)_{H_2} k_H}{(k_c a_c)_{H_2} + \rho_B k_H} \left[\frac{(C_{H_2})_g}{H_{H_2}} \right] \quad (C)$$

Puesto que $(C_{H_2})_g$ es constante, la **Ec.** (C) muestra que la velocidad de transferencia de masa de tiofeno del líquido a la partícula (así como la velocidad de **reacción**) es la misma en todo el reactor. La **Ec.** (C) puede sustituirse en la **Ec.** (13-58) para integrar el resultado y determinar cómo varía C_B con la profundidad del lecho catalítico. De esta forma, y para un flujo tapón de líquido, la **Ec.** (13-58) se transforma en

$$u_L \frac{d(C_B)_L}{dz} + \frac{1}{4}(k_H^\circ) \frac{(C_{H_2})_g}{H_{H_2}} = 0 \quad (D)$$

en la que el coeficiente total esta dado por

$$\frac{1}{k_H^\circ} = \frac{1}{(k_c a_c)_{H_2}} + \frac{1}{\rho_B k_H} \quad (E)$$

La condición límite (de alimentación) es $(C_B)_L = (C_B)_{L,f}$ cuando $z = 0$. Entonces, la forma integrada de la **Ec.** (D) es

$$(C_B)_L \approx (C_B)_{L,f} = - \left(\frac{k_H^\circ z}{4u_L} \right) \frac{(C_{H_2})_g}{H_{H_2}}$$

y la extracción fraccionaria de tiofeno es

$$X = \frac{(C_B)_{L,f} - (C_B)_L}{(C_B)_{L,f}} = \left(\frac{k_H^\circ z}{4u_L} \right) \frac{(C_{H_2})_g / H_{H_2}}{(C_B)_{L,f}} \quad (F)$$

donde z es la profundidad del lecho catalítico.

B. En este caso, la función de la velocidad intrínseca (para el tiofeno) es

$$f[(C_A)_s, (C_B)_s] = k_B(C_B)_s \tag{G}$$

Ahora no participa la **Ec. (13-59)** para el hidrógeno. La **Ec. (13-60)** puede escribirse como

$$(k_c a_c)_B [(C_B)_L - (C_B)_s] = \rho_B k_B (C_B)_s$$

o bien

$$(C_B)_s = \frac{(k_c a_c)_B}{(k_c a_c)_B + \rho_B k_B} (C_B)_L \tag{H}$$

Sustituyendo este resultado en la **Ec. (13-58)**, el resultado para flujo tapón del líquido es;

$$u_L \frac{d(C_B)_L}{dz} + k_B^o (C_B)_L = 0 \tag{I}$$

donde, ahora,

$$\frac{1}{k_B^o} = \frac{1}{(k_c a_c)_B} + \frac{1}{\rho_B k_B} \tag{J}$$

Integrando la **Ec. (I)** con la condición límite $z = 0$:

$$x = 1 - \exp\left(-\frac{k_B^o z}{u_L}\right) \tag{K}$$

C. Para la parte A. se puede aplicar la **Ec. (F)**. La concentración de hidrógeno a 40 atm y 200 °C es

$$(C_{H_2})_g = \frac{P_{H_2}}{RT} = \frac{40}{82(473)} = 1.03 \times 10^{-3} \text{ mol g/cm}^3$$

En base a los datos de solubilidad del hidrógeno se estima que H_{H_2} a 200 °C es 50 [mol g/(cm³ gas)]/[mol g/(cm³ de líquido)]. Usando los datos de constante de velocidad y la **Ec. (E)**,

$$E = 0.50 + \frac{1}{0.96(0.11)} = 11.5 \text{ s}$$

La concentración de tiofeno en la alimentación (100 ppm) es $(1000/84) \times 10^{-5} = 1.19 \times 10^{-5} \text{ mol g/cm}^3$. Sustituyendo estos resultados en la **Ec. (F)** se obtiene

$$z = x \left(\frac{4u_L}{k_H^o} \right) \frac{(C_B)_{L,f}}{(C_{H_2})_g/H} = 0.75 \frac{4(5)}{(1/11.5)} \frac{1.19 \times 10^{-5}}{1.03 \times 10^{-3}/50}$$

$$z = 100 \text{ cm}$$

Para la parte B, calculamos primero k_B^o para el tiofeno. En base a los datos disponibles, la **Ec. (J)** nos da:

$$\frac{1}{k_B^o} = 0.3 + \frac{1}{0.96(0.07)} = 18.2 \text{ s}$$

Con lo que se puede aplicar la **Ec. (K)** para obtener:

$$0.75 = 1 - \exp \left[- \frac{(1/18.2)z}{(5)} \right]$$

Resolviendo en términos de z,

$$z = 126 \text{ cm}$$

Ejemplo 13-12. Reconsidere el Ej. 13-11, parte A, pero sin suponer que el líquido está saturado con hidrógeno. La concentración de hidrógeno en la alimentación líquida es cero, y el coeficiente de transferencia de masa gas-líquido es $(K_L a_g)_{H_2} = (k_L a_g)_{H_2} = 0.030 \text{ s}^{-1}$.

Obtenga una expresión para la extracción fraccionaria de tiofeno. Calcule además la profundidad de lecho requerida para extraer el 75% del tiofeno en las condiciones del Ej. 13-11.

SOLUCIÓN: Puesto que se usa hidrógeno puro, la **Ec. (13-55)** vuelve a ser innecesaria; $(C_{H_2})_g$ es constante e igual al valor en la alimentación. La **Ec. (13-57)** para flujo tapón se transforma en

$$-u_L \frac{d(C_{H_2})_L}{dz} + (K_L a_g)_{H_2} \left[\frac{(C_{H_2})_g}{H_{H_2}} - (C_{H_2})_L \right] - (k_c a_c)_{H_2} [(C_{H_2})_L - (C_{H_2})_s] = 0 \tag{A}$$

Para la cinética de primer orden (con respecto al hidrógeno), se puede aplicar la **Ec. (A)** del Ej. 13-11. De esta forma, el valor de $(C_{H_2})_s$ en la **Ec. (13-59)** es

$$(C_{H_2})_s = \frac{(k_c a_c)_{H_2}}{(k_c a_c)_{H_2} + \rho_B k_{H_2}} (C_{H_2})_L \tag{B}$$

Usando esta expresión para $(C_{H_2})_s$, podemos escribir que

$$(C_{H_2})_L - (C_{H_2})_s = \frac{\rho_B k_{H_2}}{(k_c a_c)_{H_2} + \rho_B k_{H_2}} (C_{H_2})_L \tag{C}$$

Entonces, la **Ec. (A)** puede escribirse en términos exclusivamente de $(C_{H_2})_L$ como variable:

$$-u_L \frac{d(C_{H_2})_L}{dz} + (K_L a_g)_{H_2} \left[\frac{(C_{H_2})_g}{H_{H_2}} - (C_{H_2})_L \right] - k_H^\circ (C_{H_2})_L = 0 \quad (D)$$

donde k_H° está dada por la **Ec.** (E) del Ej. 13-11.

La **Ec.** (D) puede integrarse para obtener la siguiente expresión para $(C_{H_2})_L$ en función de z :

$$(C_{H_2})_L = \frac{(C_{H_2})_g / H_{H_2}}{1 + [k_H^\circ / (K_L a_g)_{H_2}]} \left\{ 1 - \exp \left[-\{(K_L a_g)_{H_2} + k_H^\circ\} \frac{z}{u_L} \right] \right\} \quad (E)$$

Ahora procedemos a integrar la **Ec.** (13-58) para determinar la concentración de tiofeno a cualquier profundidad de lecho. Para hacer esto, es necesario eliminar la concentración superficial en el término entre paréntesis rectangulares. Esto se lleva a cabo usando la **Ec.** (13-60). De esta forma, la **Ec.** (B) y la **Ec.** (A) del Ej. (13-11), la **Ec.** (13-60), se transforma en

$$\begin{aligned} (k_c a_c)_B [(C_B)_L - (C_B)_s] &= \frac{\rho_B k_H}{4} (C_{H_2})_s = \frac{\rho_B k_H}{4} \frac{(k_c a_c)_{H_2}}{(k_c a_c)_{H_2} + \rho_B k_H} (C_{H_2})_L \\ &= \frac{k_H^\circ}{4} (C_{H_2})_L \end{aligned} \quad (F)$$

Sustituyendo $(C_{H_2})_L$ de la **Ec.** (F) por la **Ec.** (E):

$$\begin{aligned} (k_c a_c)_B [(C_B)_L - (C_B)_s] &= \frac{k_H^\circ (C_{H_2})_g / H_{H_2}}{4(1 + \{k_H^\circ / (K_L a_g)_{H_2}\})} \\ &\quad \times \left\{ 1 - \exp \left[-\{(K_L a_g)_{H_2} + k_H^\circ\} \frac{z}{u_L} \right] \right\} \end{aligned} \quad (G)$$

$$= \alpha [1 - \exp(-\beta z)] \quad (H)$$

donde α y β son constantes que se definen por la comparación de las Ecs. (G) y (H).

Ahora podemos usar la **Ec.** (H) para escribir la **Ec.** (13-58) para flujo tapón del líquido, en términos de $(C_B)_L$ exclusivamente:

$$u_L \frac{d(C_B)_L}{dz} + \alpha [1 - \exp(-\beta z)] = 0 \quad (I)$$

Integrando con la condición límite $(C_B)_L = (C_B)_s$, para $z = 0$, se obtiene:

$$(C_B)_L - (C_B)_{L,s} = -\alpha \frac{z}{u_L} - \frac{\alpha}{\beta u_L} (e^{-\beta z} - 1)$$

En términos de la extracción fraccionaria de tiofeno, esto equivale a

$$x = \frac{\alpha}{(C_B)_{L,f}} \left[\left(\frac{z}{u_L} \right) + \frac{1}{\beta u_L (C_B)_{L,f}} (e^{-\beta z} - 1) \right] \quad (J)$$

Al insertar las expresiones de α y β , la Ec. (J) se transforma en

$$x = \frac{k_H^o [(C_{H_2})_g / H_{H_2} (C_B)_{L,f}]}{4[1 + \{k_H^o / (K_L a_g)_{H_2}\}]} \left| \frac{z}{u_L} + \frac{\exp[-\{(K_L a_g)_{H_2} + k_H^o\}(z/u_L)] - 1}{[(K_L a_g)_{H_2} + k_H^o]} \right| \quad (K)$$

De acuerdo con el Ej. 13-11, $k_H^o = 1/11.5 = 0.087$ s, $(C_{H_2})_g = 1.03 \times 10^{-3}$ mol g/cm³ y $(C_B)_{L,f} = 1.19 \times 10^{-6}$ mol g/cm³. Sustituyendo estos valores en la Ec. (K),

$$\begin{aligned} x &= 0.75 \\ 0.75 &= \frac{0.087[(1.03 \times 10^{-3}/50)1.19 \times 10^{-5}]}{4[1 + (0.087/0.030)]} \\ &\quad \times \left\{ \frac{z}{5} + \frac{\exp - (0.03 + 0.087)(z/5) - 1}{0.03 + 0.087} \right\} \\ 77.7 &= \frac{z}{5} + 8.55(e^{-0.023z} - 1) \end{aligned}$$

Despejando z y resolviendo se obtiene

$$z = 430 \text{ cm}$$

No todo el incremento de 100 (que se obtuvo en el Ej. 13-11) a 430 cm se debe a la resistencia a la transferencia de masa entre el gas y el líquido. En el Ej. 13-11 se supuso que el líquido estaba siempre saturado con hidrógeno. En este ejemplo, se consideró que la concentración de hidrógeno en el líquido es cero. Si la condición límite de la Ec. (D) fuera una solución saturada, $(C_{H_2})_L = (C_{H_2})_{L,f} / H_{H_2}$ para $z = 0$. Entonces, la profundidad de lecho que se requeriría es $z = 270$ cm. El aumento de z de 100 a 270 cm es el resultado de la resistencia a la transferencia de masa del gas a la partícula. La variación de 430 a 270 cm refleja el efecto de la saturación del hidrocarburo líquido con hidrógeno antes de entrar al reactor.

En los dos ejemplos anteriores no se necesitó la expresión de conservación de la fase gaseosa [Ec. (13-55)], debido a que el gas era hidrógeno puro. Esto no es así cuando el reactor de lecho percolador se usa para eliminar contaminantes de una corriente de gas. El Ej. 13-13 es una ilustración de este tipo de aplicación.

Ejemplo 13-13. Se desea eliminar bióxido de azufre de una corriente de aire usando un lecho de partículas de carbón activado a 25 °C y 1 atm de presión. El reactor será de tipo lecho percolador en el que la corriente de gas, que contiene 3% SO₂, 18% O₂ y 79% N₂, se alimenta junto con agua pura, por la parte supe-

rior de la unidad. El carbón activado **cataliza** la oxidación del SO_2 a SO_3 y el SO_3 se disuelve en agua para formar H_2SO_4 . Se ha sugerido⁸¹ que la velocidad intrínseca de reacción está controlada por la velocidad de adsorción de oxígeno en el carbón y que es independiente de la concentración de SO_2 .

Obtenga ecuaciones para la operación de estado estable que proporcionen la fracción de SO_2 que se elimina de la corriente gaseosa por medio de la reacción, en función de la profundidad del lecho catalítico. Suponga que las corrientes líquida y gaseosa son de flujo tapón y que el agua de alimentación está en equilibrio con la alimentación de gas con respecto al oxígeno. Para simplificar los balances de masa para la **totalidad** del reactor, desprece la diferencia de contenidos de oxígeno entre la alimentación líquida y el **efluente** líquido.

SOLUCIÓN: Se pueden aplicar las Ecs. (13-55) y (13-57) omitiendo la segunda derivada, y la **Ec.** (13-59) con respecto al oxígeno. Por simplicidad omitiremos el subíndice A, por lo que C representa la concentración de oxígeno. La función de la velocidad intrínseca es

$$r_{\text{O}_2} = \rho_B \eta f[(C_A)_s, (C_B)_s] = \rho_B \eta k C_s \quad (\text{A})$$

Entonces, la **Ec.** (13-59) se transforma en

$$(k_c a_c)(C_L - C_s) = \rho_B \eta k C_s$$

Resolviendo en términos de C_s ,

$$C_s = \frac{k_c a_c}{k \eta \rho_B + k_c a_c} C_L = \alpha C_L \quad (\text{B})$$

Al sustituir este valor de C_s en la **Ec.** (13-57), omitiendo la segunda derivada, se obtiene la expresión

$$-u_L \frac{dC_L}{dz} + K_L a_g \left(\frac{C_g}{H} - C_L \right) - k_c a_c (1 - \alpha) C_L = 0 \quad (\text{C})$$

La **Ec.** (13-55) puede reordenarse a la forma

$$\frac{C_g}{H} - C_L = - \left(\frac{u_g}{K_L a_g} \right) \frac{dC_g}{dz} \quad (\text{D})$$

o

$$C_L = \frac{C_g}{H} + \left(\frac{u_g}{K_L a_g} \right) \frac{dC_g}{dz} \quad (\text{E})$$

⁸¹ Hiroshi Komiyama y J. M. Smith, *AIChEJ.*, 21, 664 (1975).

La diferenciación de la **Ec.** (E) nos da:

$$\frac{dC_L}{dz} = \left(\frac{1}{H}\right) \frac{dC_g}{dz} + \left(\frac{u_g}{K_L a_g}\right) \frac{d^2 C_g}{dz^2} \quad (\text{F})$$

Si se sustituyen las Ecs. (D), (E) y **(F)** en la (C), se obtiene una **ecuación** de segundo orden con C_g como única variable dependiente. La expresión puede escribirse como

$$\frac{d^2 C_g}{dz^2} + \beta \frac{dC_g}{dz} + \gamma C_g = 0 \quad (\text{G})$$

donde los coeficientes constantes son:

$$\beta = \frac{u_g + u_L/H + k_c a_c (1 - \alpha) u_g / K_L a_g}{u_L u_g / K_L a_g} \quad (\text{H})$$

$$\gamma = \frac{(k_c a_c) K_L a_g (1 - \alpha)}{H u_L u_g} \quad (\text{I})$$

$$\alpha = k_c a_c / (k \eta \rho_B + k_c a_c) \quad (\text{J})$$

Las condiciones límite (para el oxígeno) son

$$\text{a } z = 0, \quad C_g = C_{g,f} \quad (\text{K})$$

$$C_L = C_{f/H} \quad (\text{equilibrio}) \quad (\text{L})$$

Las condiciones límite (L) pueden escribirse en términos de C_g aplicando la **Ec.** (E) para $z = 0$. Esto nos da

$$\text{para } z = 0, \quad \frac{dC_g}{dz} = 0 \quad (\text{M})$$

La **Ec.** (G) con condiciones límite (K) y (M) puede resolverse con métodos comunes para obtener

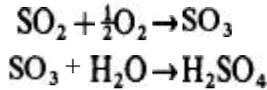
$$\left(\frac{C_g}{C_{g,f}}\right)_{O_2} = \frac{1}{m_2 - m_1} [m_2 e^{m_1 z} - m_1 e^{m_2 z}] \quad (\text{N})$$

donde

$$m_1 = -\frac{\beta}{2} + \frac{1}{2} (\beta^2 - 4\gamma)^{1/2} \quad (\text{P})$$

$$m_2 = -\frac{\beta}{2} - \frac{1}{2} (\beta^2 - 4\gamma)^{1/2} \quad (\text{Q})$$

Las reacciones involucradas son:



Despreciando el cambio de concentración de O_2 en el líquido entre la alimentación y el efluente, la primera reacción requiere que el SO_2 sea extraído de la corriente gaseosa mediante su reacción con el doble de oxígeno; esto es,

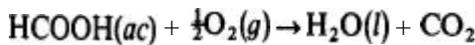
$$(C_{g,f} - C_g)_{\text{SO}_2} = 2(C_{g,f} - C_g)_{\text{O}_2}$$

Entonces, la extracción fraccionaria de SO_2 es

$$\left(\frac{C_{g,f} - C_g}{C_{g,f}}\right)_{\text{SO}_2} = 2 \frac{(C_{g,f})_{\text{O}_2}}{(C_{g,f})_{\text{SO}_2}} \left[1 - \left(\frac{C_g}{C_{g,f}}\right)_{\text{O}_2}\right] \quad (\text{R})$$

Se puede usar la Ec. (R) con la Ec. (N) para $(C_{g,f})_{\text{O}_2}$ para calcular la extracción fraccionaria de SO_2 del gas por medio de la reacción. Esto no toma en cuenta el SO , que puede eliminarse en el líquido fuente. El Prob. 13-23 es una ilustración numérica de este tipo de reactor de lecho percolador.

Para **cinéticas** no lineales, se tendría que haber usado un enfoque más realista del **proceso** de desulfuración de los Ejs. 13-11 y 13-12, en especial cuando las concentraciones de tofeno e hidrógeno en el líquido son de la misma magnitud. Sin embargo, no es posible obtener una solución analítica de las concentraciones de los efluentes. Otro ejemplo de una cinética no lineal es la oxidación catalítica de soluciones acuosas de ácido fórmico. Se ha **determinado**⁸² que la cinética de la reacción



usando catalizador de $\text{CuO} \cdot \text{ZnO}$ es de segundo orden, con una ecuación de velocidad que se expresa como

$$r_{\text{O}_2} = \eta \rho_B k_{\text{O}_2} (C_{\text{O}_2})_s (C_F)_s$$

donde $(C_F)_s$ representa la concentración del **ácido** fórmico en el líquido en el centro catalítico. Para este caso, las cinco Ecs. (13-55) y (13-57) a (13-60) se transforman, para un líquido con flujo tapón, en las siguientes expresiones:

$$u_g \frac{d(C_{\text{O}_2})_g}{dz} + (K_L a_g)_{\text{O}_2} \left[\frac{(C_{\text{O}_2})_g}{H_{\text{O}_2}} - (C_{\text{O}_2})_L \right] = 0 \quad (13-64)$$

$$-u_L \frac{d(C_{\text{O}_2})_L}{dz} + (K_L a_g)_{\text{O}_2} \left[\frac{(C_{\text{O}_2})_g}{H_{\text{O}_2}} - (C_{\text{O}_2})_L \right] - (k_c a_c)_{\text{O}_2} [(C_{\text{O}_2})_L - (C_{\text{O}_2})_s] = 0 \quad (13-65)$$

⁸² G. Bakli, S. Goto, C. K. Chow y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.*, 13:447 (1974).

$$-u_L \frac{d(C_F)_L}{dz} - (k_c a_c)_F [(C_p)_L - (C_F)_s] = 0 \quad (13-66)$$

$$(k_c a_c)_{O_2} [(C_{O_2})_L - (C_{O_2})_s] = r_{O_2} = \eta \rho_B k_{O_2} (C_{O_2})_s (C_F)_s \quad (13-67)$$

$$(k_c a_c)_F [(C_F)_L - (C_F)_s] = 2r_{O_2} = 2\eta \rho_B k_{O_2} (C_{O_2})_s (C_F)_s \quad (13-68)$$

Las condiciones límite requeridas son las concentraciones de alimentación; es decir, las Ecs. (13-61) a (13-63) con $A = O_2$ y $B = \text{ácido fórmico}$.

Estas ecuaciones pueden resolverse numéricamente de la siguiente manera. Empezando a $z = 0$, donde $(C_F)_L$ y $(C_{O_2})_L$ son valores conocidos, se calculan $(C_F)_s$ y $(C_{O_2})_s$. Entonces, las Ecs. (13-64) a (13-66) pueden resolverse para el primer incremento, usando por ejemplo el método de Runge-Kutta, para obtener $(C_{O_2})_s$, $(C_{O_2})_L$ y $(C_F)_L$ al final del incremento seleccionado para z . La repetición del problema conduce a los valores de las concentraciones para cualquier profundidad del lecho.

Cuando la difusión intragranular no es despreciable (esto es, cuando $\eta \neq 1.0$), se presenta una complicación. Ello se debe a que es una función de las concentraciones superficiales cuando las cinéticas intrínsecas no son de primer orden (véase la Fig. 11-8). Esto significa que η variará con la profundidad del lecho. Existe un **método**⁸³ para tomar en cuenta esta variación, y también se cuenta con una descripción detallada del procedimiento de resolución para los perfiles de concentración en el reactor. Para la cinética lineal considerada en el Ej. 13-13, esta complicación no existía. El factor de efectividad es independiente de la concentración [Fig. 11-8 o Ec. (11-52)], por lo que η es constante en todo el reactor.

No hemos discutido el flujo a contracorriente en reactores de lechos empacados. Las ecuaciones para predecir este tipo de sistema de flujo son esencialmente las mismas (sólo cambian los signos de algunos términos de las ecuaciones de conservación) que las de lechos percoladores, y los resultados son similares. Existen⁸⁴ comparaciones de las operaciones con suspensiones, lechos percoladores y lechos empacados con contracorriente, como ejemplos de reactores de 3 fases. Los tres tipos se compararon para la eliminación de SO_2 de una corriente gaseosa. Las diferencias de funcionamiento se deben primordialmente a los diferentes valores de los efectos de la transferencia de masa. Para el mismo volumen de reactor con iguales velocidades de flujo, el lecho empacado a contracorriente produjo una eliminación de SO_2 un poco mayor. Para la misma masa de catalizador, el reactor de suspensión produjo la extracción más alta. No se consideraron algunos factores prácticos, tales como el problema de la retención de las partículas pequeñas en el reactor de suspensión.

OPTIMIZACION

Aunque no consideraremos los aspectos cuantitativos de la optimización, es conveniente discutir algunos comentarios generales para destacar la importancia de los temas explicados. Tal como se indicó en la **Sec. 11**, el propósito de este texto ha sido la

⁸³ S. Goto y J. M. Smith, *AIChE J.*, 21, 706 (1975).

⁸⁴ S. Goto y J. M. Smith, *AIChE J.*, 24, 286 (1978).

presentación de los conceptos necesarios para diseñar un reactor. Empezamos con la cinética química (Cap. 2) y después discutimos los procesos **físicos**, en términos de las características del **diseño** de proceso de los reactores a gran escala, primero para las reacciones homogéneas (Caps. 3 a 6) y después para las catalíticas heterogéneas (Caps. 7 a 13). El enfoque general se basó en que se conocía la forma del reactor, y el objetivo consistía en predecir el funcionamiento para un conjunto de condiciones de operación. Sin embargo, frecuentemente se mencionaron también algunos aspectos del funcionamiento óptimo. Desde el Cap. 1 se empleó la **interrelación** entre la cinética y la termodinámica para una reacción exotérmica reversible. Vimos que la conversión máxima que se puede obtener en dichas reacciones disminuye al aumentar la temperatura, pero la velocidad de reacción aumenta. Estos efectos contrastantes sugieren que se podría obtener una mejora de la conversión (por unidad de volumen del reactor) operando el sistema a diferentes temperaturas: primero, en un reactor de alta temperatura, donde se obtendría la mayor parte de la conversión a una velocidad alta, y después en un segundo reactor operando a una temperatura mas baja, para lograr la mayor **conversión** dictada por la **termodinámica**. En el Cap. 4, **Secs.** 44 y 45, se asentaron conclusiones relativas a las condiciones de operación y a los tipos de reactores para un rendimiento máximo del producto deseado, en sistemas de reacciones múltiples. En la **Sec.** 57 se discutieron los perfiles óptimos de temperaturas para reacciones exotérmicas en reactores tubulares. **Existe**⁸⁵ bastante bibliografía a este respecto.

El término poco concreto “optimización del funcionamiento” no describe apropiadamente la meta, puesto que el objetivo final es de tipo económico. No obstante, este término sí indica el dilema de los estudios de optimización. Pocas veces es posible describir cuantitativamente la utilidad económica de un reactor químico en términos de las condiciones de operación. En primer lugar, el reactor es con toda probabilidad sólo una de las unidades de una planta, y la operación mas económica de dicho reactor puede ser conflictiva con la economía de los subsecuentes procesos. Por tanto, la economía general puede **requerir** que el **reactor** opere en condiciones no óptimas. En segundo término las condiciones del mercado para los productos de la reacción, aun siendo conocidas, están sujetas a fluctuaciones.. Esto quiere decir que la economía de la totalidad de la planta puede ser incierta y dependiente de la época. En tercer lugar, es difícil establecer cifras válidas para *todos los* costos que se acumulan para un reactor o una planta. Debido a estas incertidumbres, los estudios de optimización se han centrado sobre la conversión y la selectividad, y no en la utilidad económica. Aun cuando este enfoque no toma en cuenta los factores de costo, sí proporciona una solución para el problema **técnico**. Sin embargo, en los estudios **económicos** es necesario aplicar una unidad de valor a cada producto, que se determina en base a los costos iniciales y de operación, y a las condiciones del mercado. Dichos estudios requieren un conocimiento de la forma en que las condiciones de operación, **tales** como temperaturas, presiones y composiciones de alimentación,

⁸⁵ R. Aris, "The Optimal Design of Chemical Reactors", Academic Press, Inc., New York, 1961; K. G. Denbigh, "Chemical Reactor Theory", Cap. 5, Cambridge University Press, Cambridge, 1965; H. Kra-
mers y K. R. Westerterp, "Elements of Chemical Reactor Design and Operation", Cap. VI, Academic
Press, Inc., New York, 1963.

afectan la productividad de los materiales finales, y el problema consiste en determinar las condiciones de operación que darán un beneficio **máximo**.

Se supone que ya se ha seleccionado el tipo de reactor de mayor provecho económico, y la pregunta es entonces, **¿Qué** condiciones permitirán la operación más provechosa de este tipo de reactor? En realidad, una optimización completa requeriría la solución simultánea de ambas **consideraciones**. Supóngase una reacción catalítica altamente exotérmica (tal como la oxidación con aire del naftaleno a anhídrido ftálico) que **deberá** efectuarse por debajo de una temperatura límite para evitar reacciones secundarias indeseables (oxidación a **CO₂** y **H₂O**). Existen varias posibilidades de tipo de reactor. Se podría usar un lecho fijo adiabático de gran diámetro, **añadiendo** un exceso de diluyente inerte a la alimentación para absorber el calor de reacción. Esto reduciría el costo inicial del reactor. Por otra parte, podría emplearse un gran número de tubos **pequeños** paralelos, empacados con gránulos catalíticos y rodeados por un fluido enfriador; en este caso se reduciría la cantidad de diluyente, y la elevación de temperatura estaría limitada a la transferencia de calor al fluido enfriador. Los costos de operación disminuirán, pero el costo inicial sería alto, debido a los cientos de tubos que se requerirían. Otra posibilidad sería la de un lecho fluidificado de gran **diámetro**, bien con gran cantidad de diluyente en la alimentación y sin tubos de enfriamiento internos, o con poco diluyente, pero con tubos insertados en el lecho a través de los cuales fluiría el medio enfriador. Para decidir entre estos tres tipos, sería necesario proceder a efectuar estudios de optimización y una comparación de los resultados de cada uno. Todo indica que esta clase de estudios de optimización amplios son cada día más provechosos.

Regresemos, sin embargo, al problema de la optimización de la conversión y la selectividad totales. Para empezar, es importante tener en cuenta la relación entre estas dos funciones. Para una sola reacción, la operación óptima corresponde a la productividad máxima del material deseado por unidad de masa de catalizador. Cuando intervienen dos o más reacciones, la situación resulta más complicada, puesto que en este caso, tanto la conversión como la selectividad, esto es la velocidad de formación de cada producto, juegan un papel importante. Además, esta importancia puede depender de factores ajenos al reactor, específicamente de la dificultad (costo) de separación y **recirculación** de los componentes de la alimentación que no han reaccionado, y la separación de los productos deseables de **los** indeseables. Algunas veces no es posible llevar a cabo esta separación.

Considérese como ejemplo el reordenamiento catalítico de la nafta en un lecho fijo con un catalizador de platino. Los procesos de aromatización y cracking que se verifican en la alimentación de nafta (que contiene muchos componentes) conducen a un producto que contiene literalmente cientos de componentes individuales. Por ío general, sólo es posible obtener una medida general de la selectividad, y ésta consiste casi siempre en el número de octano del producto; no se intenta la separación de compuestos **específicos**.⁶⁶ La utilidad económica del reactor depende de la producción total de los compuestos de reordenamiento y de su selectividad (número de **OC-**

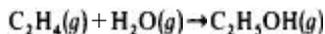
⁶⁶ Los cromatógrafos **automáticos** con grandes mejoras en su capacidad de resolución, han simplificado de manera notable los análisis de mezclas de un gran número de componentes individuales.

tano). A medida que aumenta la temperatura, la conversión total también aumenta, pero el número de octano disminuye (claro está que existen muchas otras condiciones de operación que afectan a estas dos mediciones del funcionamiento). Esto quiere decir que debe calcularse una función de utilidad económica que enfatice apropiadamente la conversión total y el número de octano, para después determinar las condiciones de operación que permitan un máximo de esta función. Un análisis matemático completo, que tome en cuenta todas las reacciones, es imposible -en este caso debido a que no se conocen todas las reacciones y sus cinéticas y no a causa de la magnitud de los cálculos-. En situaciones más simples en las que intervienen pocas variables, los análisis completos no son difíciles. Kramers y Westertep⁸⁷ consideran varios casos: por ejemplo, llevar al máximo la velocidad de producción de B en las reacciones $A \rightarrow B \rightarrow C$ en un reactor ideal de tanque con agitación para diversas condiciones de temperatura, y lograr una utilidad máxima en un reactor de flujo tubular en donde se verifican tres reacciones, $A \rightarrow B$, $A \rightarrow C$ y $A \rightarrow D$, siendo B el producto deseado. Para casos algo más complejos con un mayor número de variables, se pueden obtener soluciones utilizando computadoras para los cálculos más laboriosos. En éstos se requiere del uso de conceptos matemáticos tales como los que están involucrados en la teoría de optimización de Bellman⁸⁸ o en el "método de la disminución más pronunciada".⁸⁹

En resumen, el requerimiento de una operación comercial económica sugiere la necesidad de más estudios de optimización. Existen procedimientos matemáticos para resolver casi cualquier problema de optimización de reactores. Por consiguiente, las limitaciones no residen tanto en los métodos de optimización, sino en la formulación de la función de utilidad económica, y en un conocimiento completo de los aspectos técnicos del problema de diseño.

PROBLEMAS

131. Se planea operar a escala comercial un reactor de lecho fijo para la hidratación de etileno en fase vapor, usando gránulos catalíticos de ácido fosfórico sobre kielselguhr, cuyo diámetro es d_p . Al reactor entran etileno y vapor de agua (15 moles de vapor por mol de etileno) a 150 °C. El calor de la reacción



es esencialmente constante: $\Delta H_r = -22\,000$ cal/mol g.

La presión del sistema es 40 lb/plg²abs y en estas condiciones, no hay fase líquida presente. Además, la reacción no se verifica en ausencia de catalizador.

⁸⁷ H. Kramers y K. R. Westertep, "Elements of Chemical Reactor Design and Operation", Cap. 6, Academic Press, Inc., New York, 1963.

⁸⁸ Véase R. Aris, *Chem. Eng. Sci.*, **13**, 18 (1960).

⁸⁹ F. Horn y U. Trolten, *Chem. Eng. Technol.*, 32, 382 (1960).

Tanto la transferencia externa de masa (del gas global a la superficie del gránulo) como la difusión intragranular, pueden afectar al funcionamiento del reactor. La velocidad intrínseca en un centro catalítico es de primer orden con respecto al etileno y también con respecto al vapor de agua. La reacción inversa puede despreciarse.

A. Obtenga una ecuación explícita para la conversión del etileno que sale del reactor, en términos del coeficiente de transferencia de masa, k_m , basado en la superficie externa del gránulo, en el factor de efectividad, η , y en cualesquiera otras cantidades que se necesiten. Suponga que no hay dispersión axial en el flujo tubular, ni gradientes radiales de concentración o velocidad y que las condiciones son isotérmicas. Desprecie la caída de presión en el lecho catalítico.

B. Calcule la conversión de C_2H_4 en el **efluente** del reactor en las siguientes condiciones:

1. La difusividad efectiva del etileno en los gránulos catalíticos a 150 °C y 40 psia = 1.05 cm^2/s .
2. El **diámetro** de los gránulos, d_p es de $\frac{1}{4}$ plg.
3. El coeficiente de transferencia externa de masa, k_m , es igual a 1.0 cm/s .
4. La constante de velocidad intrínseca para la reacción de segundo orden en un centro catalítico, $k_2 = 2.13 \times 10^5 \text{ cm}^3/(s)(\text{mol})(g \text{ de catalizador})$.
5. La densidad del gránulo catalítico, ρ_p , es igual a 1.5 g/cm^3 de gránulo.
6. La densidad del lecho de **gránulos** catalíticos, ρ_B , es 1.2 $g/(cm^3 \text{ de volumen del reactor})$.
7. **Diámetro** del reactor, $2R = 6$ plg.
8. Longitud del lecho catalítico = 5 pies.
9. La velocidad total de flujo volumétrico que entra al reactor a 150 °C y 40 psia es $Q = 9.0 \text{ pie}^3/s$.

132 Suponga que es posible operar un reactor para la deshidrogenación del etilbenceno en condiciones aproximadamente isotérmicas. Si la temperatura es de 650 °C prepare la curva de **conversión** en función de la profundidad del lecho catalítico que se extienda hasta la conversión equilibrio. El catalizador que se empleará es aquél para el cual los datos de velocidad se dieron en el Ej. 13-3. Los datos adicionales son como sigue:

- Presión promedio = 1.2 atm
- Diámetro del tubo catalítico = 3 pies
- Velocidad de alimentación por tubo:
 - Etilbenceno = 8.0 moles lb/h
 - Vapor de agua = 225 moles lb/h
- Densidad promedio del catalizador empacado = 90 $lb/(\text{pie}^3)$

Los datos de la constante de equilibrio están dados en el Ej. 13-3.

133 En este caso suponga que el reactor del Prob. 13-2 opera adiabáticamente y que la temperatura de entrada es de 650 °C. Si el calor de la reacción es $AH = 60\,000 \text{ Btu/mol } lb$, compare la conversión en función de la profundidad del lecho con la obtenida en el Prob. 13-2.

134 **Begley**⁹⁰ ha reportado datos de temperatura tomados en un lecho formado de **gránulos** de alúmina de $\frac{1}{4} \times \frac{1}{4}$ de pulgada empacados en un tubo de 2 plg de diámetro, a través del cual se pasa aire caliente. El tubo está enchaquetado con glicol a ebullición para mantener la pared del tubo aproximadamente a 197 °C. Para una velocidad superficial de masa (promedio) del aire igual a 300 $lb/(h)(\text{pie}^2)$, las temperaturas experimentales a varias posiciones radiales y profundidades de lecho son como sigue:

⁹⁰ J. W. **Begley**, tesis de maestría, Universidad de Purdue, Purdue, Ind, febrero, 1951.

Posición radial	Temperatura experimental, °C				
	0.076 pies	0.171 pies	0.225 pies	0.365 pies	0.495 pies
0.0	378.7	354.7	327.8	299.0	279.3
0.1	377.2	353.7	327.0	298.0	278.9
0.2	374.6	349.9	324.1	294.7	277.0
0.3	369.5	343.9	319.7	289.2	273.2
0.4	360.3	336.3	313.8	282.1	267.6
0.5	347.7	327.4	306.4	274.0	260.8
0.6	331.9	316.1	298.2	265.0	252.7
0.7	313.2	300.7	287.9	254.8	243.8
0.8	291.0	282.8	273.1	242.2	234.5
0.9	256.5	257.9	244.2	224.8	224.6

Calcule la conductividad térmica efectiva (k_e), en función de la posición radial a partir de estos datos. Desprecie la dispersión axial.

13-5. Se desea representar los datos de perfil de temperaturas del Prob. 13-4 por medio de una constante k_e (a lo largo del diámetro del tubo) y un coeficiente de transferencia de calor en la pared, h_w . Estime los valores de (k_e), y h_w que mejor concuerden con los datos de temperatura. Nótese que en la capa límite entre la pared y la región central del lecho, se debe aplicar la siguiente relación:

$$h_w(T_i - T_w) = -(k_e)_i \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_i$$

donde (k_e)_i = constante para la región central del lecho

T_i = temperatura en la interfase entre la película límite y la región central

$\left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_i$ = gradiente en la región central en la interfase entre la región central y la película de la pared

136 La velocidad de hidrogenación catalítica de dióxido de carbono para producir metano [Znd. Eng. Chem., 47, 140 (1955)] es:

$$\text{Velocidad} = \frac{k p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^4}{[1 + K_1 p_{\text{H}_2} + K_2 p_{\text{CO}_2}]^2}$$

donde p_{CO_2} y p_{H_2} son presiones parciales en atmósferas.

A una presión total de 30 atm y 314 °C, los valores de las constantes son:

$$k = 7.0 \text{ mol kg de } \text{CH}_4 / (\text{kg catalizador})(\text{h})(\text{atm})^{-5}$$

$$K_1 = 1.73 (\text{atm})^{-1}$$

$$K_2 = 0.30 (\text{atm})^{-1}$$

A. Para un reactor catalítico de lecho fijo y de flujo tubular isotérmico, con una velocidad de alimentación de 100 mol kg/h de CO_2 y una velocidad estequiométrica de hidrógeno, calcule la masa de catalizador que se requiere para un 20% de conversión del dióxido de carbono. Suponga que no hay resistencias difusionales o térmicas (esto es, la velocidad total está dada por la ecuación dada) y que la dispersión axial en el reactor es despreciable.

B. Repita la parte A despreciando el cambio del número total de moles causado por la reacción.

137. En el proceso alemán para obtener anhídrido **ftálico**,⁹¹ el naftaleno se pasa sobre un catalizador de pentóxido de vanadio (sobre gel de sílice) a una temperatura aproximada de 350 °C. El análisis de los datos disponibles indica que la velocidad de la reacción (moles libra de naftaleno transformado a anhídrido **ftálico** por hora por libra de catalizador) puede expresarse empíricamente por medio de la expresión

$$r = 305 \times 10^5 p^{0.38} e^{-28,000/R_p T}$$

donde p = presión parcial del naftaleno en atmósferas y T en grados Kelvin. Los **reactantes** consisten de 0.10 moles % de vapor de naftaleno y 99.9% de aire. Aun cuando habrá algo de oxidación completa a dióxido de carbono y vapor de agua, será satisfactorio suponer que la única reacción es la que sigue (siempre que la temperatura no pase de 400 °C):



El calor de la reacción es $\Delta H = -6300$ Btu/lb de naftaleno, pero se empleara un valor de -7300 Btu/lb para tomar en cuenta el aumento de la temperatura debido a la **pequeña** cantidad de oxidación completa. Las propiedades de la mezcla reaccionante pueden tomarse como equivalentes a las del aire.

El reactor se **diseñará** para operar a una conversión de 80% y una producción de 6000 lb/día de anhídrido ftálico. Será del tipo de tubos múltiples (ilustrado en la Fig. 13-1), con circulación de sal para la transferencia de calor a través de la chaqueta. La temperatura de los **reactantes** de entrada se elevará a 340 °C por **precalentamiento**, y la circulación de sal **mantendrá** el interior de las paredes de los tubos a 340 °C.

Determine las curvas de temperatura en función de la profundidad del lecho catalítico, usando tubos de tres diferentes diámetros, 1.0, 2.0 y 3.0 plg de DI, y calcule qué longitud deberán tener los tubos para no sobrepasar la temperatura máxima permisible de 400 °C. El catalizador consistirá de cilindros de 0.2 x 0.2 plg y la densidad del lecho empacado se tomará como de 50 lb/pie³ para todos los **tamaños** del tubo.⁹² La velocidad superficial de masa de los gases a través de cada tubo será de 400 lb/(h)(pie² de área de tubo). Use el procedimiento de **diseño** unidimensional.

138. Para comparar diferentes lotes de catalizadores en operaciones de cracking de lecho fijo, se desea desarrollar una expresión de la actividad catalítica numérica comparando cada lote con un "catalizador patrón", para el cual se conoce la curva de x en función de W/F . Si la actividad del lote se define **como la** velocidad de reacción de este lote dividida por la velocidad del catalizador patrón en las mismas condiciones, **¿cuál** de los **dos** siguientes procedimientos será el que dé la medida efectiva de la actividad catalítica?

(a) Se determina con las curvas los valores de **W/F requeridos** para obtener la misma conversión x , y llamando actividad a la relación:

$$\frac{(W/F)_{\text{patrón}}}{(W/F)_{\text{real}}}$$

⁹¹ Reportes FIA T 984 y 649; Reportes BIOS 1597,957, 753 y 666; Reportes 80 y 89.

⁹² Esto representa una aproximación, puesto que la densidad promedio depende un poco del tubo, especialmente en los de diámetro **pequeño**.

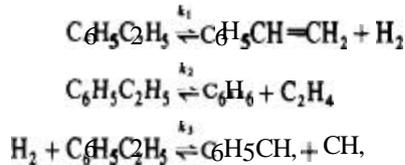
(b) Por medio de las curvas, se determina el valor de x para la misma reacción W/F , designando como actividad a la relación

$$\frac{x_{\text{real}}}{x_{\text{patrón}}}$$

Trace la curva de x en función de W/F para un catalizador patrón y otra para un catalizador con una actividad inferior a la unidad.

13-9.⁹³ Se desea **diseñar** un reactor para producir estireno por la deshidrogenación catalítica en fase de vapor del etilbenceno. La reacción es endotérmica, por lo que la operación debe efectuarse a temperaturas elevadas para obtener conversiones razonables. La capacidad de la planta debe ser de 20 ton de estireno crudo por día (estireno, benceno y tolueno). Determine el volumen del catalizador y el número de tubos en el reactor mediante el método unidimensional. Suponga que serán necesarios dos reactores para obtener una producción continua de 20 ton/día; un reactor se mantiene en operación mientras se regenera el catalizador de la otra unidad. Determine también la composición del estireno crudo producido en los reactores.

Con el catalizador propuesto para esta planta, puede haber tres reacciones significativas y son las siguientes:



El mecanismo de cada una de las reacciones obedece la estequiometría indicada por las ecuaciones químicas, como si fueran homogéneas y no interviniera el catalizador. Las constantes para la reacción directa, determinadas por Wenner y Dybdal son

$$\begin{aligned} \log k_1 &= \frac{-11,370}{4.575T} + 0.883 \\ \log k_2 &= \frac{-50,800}{4.575T} + 9.13 \\ \log k_3 &= \frac{-21,800}{4.575T} + 2.78 \end{aligned}$$

donde $T = \text{K}$

k_1 = moles **1b** de estireno producido/(h)(atm)(lb de catalizador)

k_2 = moles **1b** de benceno producido/(h)(atm)(lb de catalizador)

k_3 = moles **1b** de tolueno producido/(h)(atm)²(lb de catalizador)

Las constantes totales de equilibrio para las tres reacciones son como sigue:

$t, ^\circ\text{C}$	K_1	K_2	K_3
400	17×10^{-3}	27×10^{-2}	5.6×10^4
500	25×10^{-2}	31×10^{-1}	14×10^4
600	23×10^{-1}	20	44×10^3
700	14	8.0	18×10^2

⁹³ De un ejemplo sugerido por R. R. Wenner y F. C. Dybdal, *Chem. Eng. Progr.*, 44, 275 (1948).

El reactor se calentará con gas de combustión que pasara a una velocidad de 6520 lb/(h)(tubo) a contracorriente (por fuera de los tubos) de la mezcla reaccionante que está dentro de los tubos. El gas de combustión deja el reactor a una temperatura de 1600 °F. La corriente reactante que entrará al reactor será exclusivamente etilbenceno. Los tubos del reactor son de 4.03 plg de DI, 4.50 plg de DE y 15 pies de largo. La alimentación, de 425 lb de etilbenceno/(h)(tubo), entra a los tubos a una temperatura de 550 °C y una presión de 44 psia; sale del reactor a una presión de 29 psia. El coeficiente de transferencia de calor entre la mezcla reaccionante y el gas de combustión es 9.0 Btu/(h)(pie²)(°F)(en base al área exterior y $\rho_B = 61 \text{ lb/pie}^3$).

Los datos termodinámicos son como sigue:

- Calor específico promedio de la mezcla reaccionante = 0.63 Btu/(lb)(°F)
- Calor específico promedio del gas de combustión = 0.28 Btu/(lb)(°F)
- Calor promedio de la reacción 1, $\Delta H_1 = 53\,600 \text{ Btu/(mol lb)}$
- Calor promedio de la reacción 2, $\Delta H_2 = 43\,900 \text{ Btu/(mol lb)}$
- Calor promedio de la reacción 3, $\Delta H_3 = -27\,700 \text{ Btu/(mol lb)}$

Para simplificar los cálculos suponga que la caída de presión es directamente proporcional a la longitud del tubo catalítico. Señale la posibilidad de error en esta suposición y diga cómo se puede mejorar.

13-10. Se desea diseñar una planta piloto para la hidrogenación de nitrobenzono empleando los datos de velocidad de Wilson (véase el Ej. 13-5). El reactor consistiera de tubos de 1 plg de DI empacados con el catalizador. La alimentación, formada por 2.0 moles % de nitrobenzono y 98% de hidrógeno, entrara a 150 °C y a una velocidad 0.25 moles lb/h. Para reducir las variaciones de temperatura, la de la pared del tubo se mantendra a 150 °C mediante un baño de temperatura constante. El coeficiente de transferencia de calor entre la mezcla reaccionante y la pared puede tomarse como 20 Btu/(h)(pie²)(°F).

Determine la temperatura y conversión como función de la profundidad del lecho catalítico cubriendo un intervalo de conversión de 0 a 90%. Transforme la ecuación de velocidad del Ej. 13-4 a una forma en la que r_p se exprese en moles libras de nitrobenzono que reacciona por hora por libra de catalizador, tomando la fracción vacía o porosidad igual a 0.424 y la densidad aparente del catalizador como de 60 lb/pie³. El calor de la reacción es un valor constante de -274 000 Btu/(lb mol). Puede suponerse que las propiedades de la mezcla reaccionante son las mismas que para el hidrógeno.

13-11. Usando el modelo bidimensional calcule las conversiones para profundidades de lecho hasta de 0.3 pie en la oxidación del dióxido de azufre en condiciones similares a las descritas en los Ejs. 13-6 y 13-7. Se aplican las mismas condiciones del reactor, excepto para la velocidad superficial de masa, que en el presente caso es de 147 lb/(h)(pie²) y el perfil de temperaturas a la entrada del reactor que es como sigue:

$t, \text{ }^\circ\text{C}$	352.0	397.5	400.4	401.5	401.2	397.4	361.2	197.0
Posición radial	0.797	0.534	0.248	0.023	0.233	0.414	0.819	1.00

Para propósitos de comparación, las conversiones experimentales son:

Profundidad del lecho catalítico, plg 0	0.531	0.875	176	423	568	
% SO ₂ convertido	0	26.9	30.7	378	412	421

13-12. Se prepara un catalizador monolítico para el sistema de escape de gases de un automóvil, usando un soporte metálico de alta conductividad térmica. Suponga que la temperatura T_c del catalizador es constante en todo el reactor. El aire de entrada tiene una concentración de contaminantes C , y una temperatura T_r . Usando la nomenclatura de la **Sec. 13-8**, obtenga las ecuaciones para la conversión y la temperatura del aire que sale del reactor. Suponga que la velocidad de oxidación es de primer orden (e irreversible) con respecto a la concentración de contaminantes y que hay un gran exceso de oxígeno. De esta manera, $r = A[\exp(-E/RT_c)]C$, donde C es la concentración de contaminantes en el aire en la superficie catalítica. Desprecie las pérdidas de calor en el reactor.

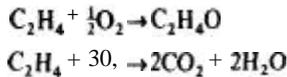
Obtenga también una ecuación para la temperatura superficial constante.

13-13. Se ha sugerido un lecho catalítico fluidificado para la oxidación de etileno a óxido de etileno. Las condiciones de operación serán 280°C y 1 atm de presión. El gas de alimentación, cuya composición es $\text{C}_2\text{H}_4 = 8\%$, $\text{O}_2 = 19\%$ y $\text{N}_2 = 73\%$, tiene una velocidad superficial en el reactor de 2 pie/s a 280°C .

Con el catalizador de plata del que se dispone, la velocidad de la reacción intrínseca, en mol $\text{g de óxido de etileno/(s)(g de catalizador)}$, está dada por

$$r = 5.0C_{c, \mu_4}$$

Las reacciones competitivas que se verifican son:



La selectividad del óxido de etileno con respecto al dióxido de carbono es independiente de la conversión e igual a **1.5**.

A. Calcule la conversión en función de la altura del reactor usando el modelo de gas burbujeante. Desprecie la concentración del catalizador en las burbujas, suponga que la fase densa es un lote fluido bien mezclado y que las burbujas se elevan con flujo tapón. Otras propiedades del lecho fluidificado son:

Densidad de las partículas catalíticas en la fase densa = 0.04 g/cm^3

Coefficiente de transferencia de masa, de la burbuja a la fase densa, $k_m a_c = 0.30 \text{ s}^{-1}$

Fracción de volumen ocupada por las burbujas de gas, $1 - \epsilon_d = 0.10$

B. Con propósitos comparativos, calcule la conversión en un reactor de flujo tapón y en un reactor de tanque con agitación para el mismo tiempo de residencia de la fase de burbujas.

13-14. Una reacción gaseosa irreversible de primer orden $A \rightarrow B$ se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidificado en condiciones tales que la constante de velocidad es $k_1 = 0.076 \text{ pie}^3/(\text{s})(\text{lb de catalizador})$. La velocidad superficial es 1.0 pie/s y la densidad global del catalizador en el lecho es 5.25 lb/pie^3 . En este caso, supóngase que todo el lecho tiene una densidad de partícula uniforme ("fase única" en vez del concepto de gas burbujeante) y que las condiciones de mezclado corresponden a un flujo tapón modificado por dispersión axial. El grado de dispersión puede evaluarse con la ecuación de Gilliland y Mason,⁹⁴

$$\frac{u}{D_L} = 2.6 \left(\frac{1}{u} \right)^{0.61}$$

⁹⁴ E. R. Gilliland y E. A. Mason, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1191 (1949).

donde u es la velocidad superficial, en pies por segundo, y D_L es la difusividad axial, en pies cuadrados por segundo.

¿Cuál será la conversión en el efluente de un reactor con una longitud de lecho catalítico de 5.0 pies? ¿Cuál sería la conversión si se supusiera un comportamiento de flujo tapón?

13-15. La reacción gaseosa $A \rightarrow B$ es de primer orden y se lleva a efecto en un lecho fluidificado a 500 °F y 2 atm de presión. A esta temperatura, $k_1 = 0.05 \text{ pies}^3/(\text{s})(\text{lb de catalizador})$. La densidad aparente del catalizador en el lecho es de 3 lb/pie^3 a una velocidad de masa superficial de $0.15 \text{ lb}/(\text{s})(\text{pie}^2)$. Si la altura del lecho es de 10 pies, ¿Cuál será la conversión de salida? El peso molecular del componente A es 44.

13-16. Repita el Prob. 13-15 para el caso de una reacción reversible en la cual la constante de equilibrio es igual a 0.6. Compare los resultados obtenidos con el flujo tapón de gas a través del lecho y use el modelo de dispersión axial (con D_L dada para la correlación que se sugiere en el Prob. 13-14).

13-17. La reacción $2A \rightarrow B$ está siendo estudiada en un reactor fluidificado a presión atmosférica y 200 °F. Parece ser que la velocidad total de la reacción puede representarse por una ecuación irreversible de segundo orden

$$r_p = k_2 p_A^2$$

en donde $k_2 = \text{moles lb}/(\text{s})(\text{atm})^2(\text{lb de catalizador})$. Suponga que es aplicable la “fase única” descrita en el modelo del Prob. 13-14. A la temperatura de operación, k_2 es igual a 4.0×10^{-6} . La velocidad lineal en el reactor es de 1 pie/s y la densidad aparente del catalizador fluidificado es de 4.0 lb/pie^3 . (a) Calcule la conversión para A, despreciando la difusión longitudinal para alturas de lecho de 5, 10 y 15 pies. (b) Corrija para los efectos de difusión longitudinal, empleando los datos de difusividad del Prob. 13-14.

13-18. En el reactor de suspensión del Ej. 13-10, se usó un promedio aritmético de la concentración de oxígeno en las burbujas de gas. De esta manera, la velocidad de reacción es constante en todo el reactor. Para evaluar el error introducido por esta suposición, calcule el volumen de líquido libre de burbujas que se requiere al tomar en cuenta los cambios de concentración de oxígeno.

13-19. A. Reconsidere el Ej. 13-10 para un tamaño de partículas de carbón $d_p = 0.542 \text{ mm}$; la concentración de masa, m_s , de las partículas, será la misma, $0.070 \text{ g}/(\text{cm}^3 \text{ de agua})$, y el tamaño de las burbujas de gas permanece invariable, por lo que k_L es 0.08 cm/s . El factor de efectividad para las partículas de 0.542 es 0.098 (nótese que, para las partículas de 0.03 mm del Ej. 13-10, $\eta = 0.86$). ¿Qué volumen de agua se requiere? Todas las demás condiciones del problema corresponden a las del Ej. 13-10.

B. Si m_s se redujera a $0.03 \text{ g}/(\text{cm}^3 \text{ de agua})$ y el volumen del reactor fuera el que se determinó en la parte A, ¿cuál sería la conversión de SO, en H_2SO_4 ?

13-20. Se usa un reactor de suspensión continuo a escala de laboratorio para estudiar la polimerización de etileno. La suspensión de catalizador en ciclohexano se alimenta al reactor a una velocidad de $10^3 \text{ cm}^3/\text{min}$ y el volumen del líquido en el recipiente es 10^4 cm^3 . Por el fondo del recipiente se burbujea etileno gaseoso puro a una velocidad de $10^5 \text{ cm}^3/\text{min}$, que se dispersa en burbujas de distribución uniforme en toda la suspensión.

En las condiciones de operación, los valores de los coeficientes de transporte son

$$k_L = 0.07 \text{ cm/s}$$

$$k_c = 0.03 \text{ cm/s}$$

partículas en el lecho es 1.17 g/cm^3 y la densidad de las propias partículas es 2.05 g/cm^3 . El oxígeno es ligeramente soluble, por lo que constituye el reactante limitante en la oxidación:



La constante de la ley de Henry para el oxígeno es $2.78 \text{ [(mol g)/(cm}^3 \text{ de gas)]/[(mol g)/(cm}^3 \text{ de líquido)]}$ cuando la concentración en el gas se reporta en términos de un volumen medido a $252 \text{ }^\circ\text{C}$ y 5.5 atm . Los coeficientes de transferencia de masa corresponden a los del Ej. 10-9:

$$(K_L a_g)_{\text{O}_2} = (k_L a_g)_{\text{O}_2} = 0.024 \text{ s}^{-1}$$

$$(k_c a_c)_{\text{O}_2} = 22 \text{ s}^{-1}$$

$$(k_c a_c)_{\text{HA}} = 15 \text{ s}^{-1}$$

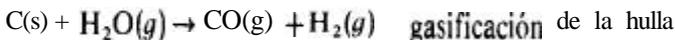
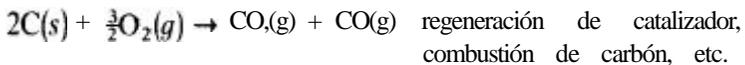
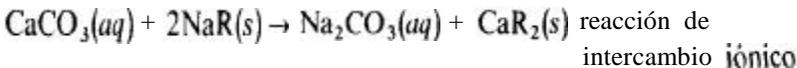
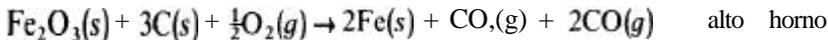
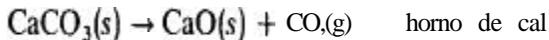
donde HA designa al ácido acético.

Las concentraciones de alimentación en el líquido son $2.40 \times 10^{-7} \text{ mol g/cm}^3$ de oxígeno y $33.7 \times 10^{-7} \text{ mol g/cm}^3$ (aproximadamente 200 ppm) de ácido acético. La alimentación gaseosa está saturada con vapor de agua a $252 \text{ }^\circ\text{C}$ ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 40.8 \text{ atm}$), por lo que su presión parcial de oxígeno es $(67 - 40.8)0.21 = 5.5 \text{ atm}$. Calcule la conversión de ácido acético en función de la profundidad del lecho catalítico. Suponga un flujo tapón de líquido.

Se requiere una resolución numérica de las ecuaciones de conservación de masa y las condiciones límite. Estas expresiones son similares a las Ecs. (13-64) a (13-68) y (13-61) a (13-63), excepto que la velocidad intrínseca no es de segundo orden.

REACCIONES FLUIDO-SOLIDO NO CATALITICAS

Existe una clase importante de reacciones fluido-sólido en las que el sólido es un **reactante** y no un catalizador. Algunos ejemplos **son**¹



En los cuatro primeros casos se forman productos sólidos, por lo que las **partículas** originales se reemplazan por otra fase sólida al verificarse la reacción. En la quinta y sexta reacciones, la fase sólida desaparece (excepto por la pequeña cantidad de cenizas que se forman). Puesto que la cantidad de superficie reactante y su disponibilidad (en los cuatro primeros casos) cambian con el grado de reacción, la velocidad total también varía con el tiempo. El cálculo del funcionamiento de un reactor para reacciones no catalíticas heterogéneas, implica una combinación de procesos de **transporte** y cinéticas intrínsecas, con la complicación adicional de que las propiedades del reactante sólido varían durante el curso de la reacción. Nuestro enfoque del diseño en este capítulo es el mismo que para las reacciones catalíticas (Cap. 13). Primero se discuten los métodos para predecir la velocidad total (**Secs.** 14-2 y 14-3). Después se consideran los modelos para describir el funcionamiento de la totalidad **del** reactor (**Secs.** 14-4 a 14-6). La velocidad total es la velocidad expresada en términos de

¹ Para un resumen más completo véase J. Szekely, J. W. Evans y Hong Yong Sohn "Gas-Solid Reactions", Academic Press, New York, 1976; C. Y. Wen, *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 34 (1968).

las propiedades del fluido global. Estas velocidades pueden obtenerse analizando el comportamiento de una *sola* partícula rodeada por el fluido. En la **Sec. 14-3** se aplica este principio de una sola partícula. Este método resulta especialmente apropiado para las reacciones no catalíticas, pues en muchas unidades comerciales, las partículas se mueven en forma individual y continúan a través del reactor (por ejemplo, hornos de cal, altos hornos, gasificadores de hulla, etc.).

14-1 Conceptos de diseño

Los problemas de diseño de reactores para reacciones no catalíticas fluido-sólido, son similares a los considerados en el Cap. 13. La característica especial del caso no catalítico es que la velocidad de reacción es una función del tiempo. Si las partículas tienen un flujo continuo, el reactor puede operar en estado estable. De esta manera, un modelo apropiado para el reactor total, puede tomar en cuenta la naturaleza del flujo de las fases sólida y fluida. Si las partículas permanecen en el reactor, tal como sucede en un lecho fluidificado por lotes o en un lecho fijo con un flujo continuo de fluido, la operación de estado estable resulta imposible. La velocidad total varía con el tiempo de reacción y con la posición en el reactor. Un ejemplo de este tipo de proceso es la regeneración de catalizadores desactivados en un reactor de lecho fijo.

Los modelos usados para representar el flujo continuo de partículas y fluido pueden ser de varias formas. Para las reacciones que forman un producto sólido, se pueden usar reactores de "línea de transferencia" (véase la **Sec. 13-11**). Para un tratamiento aproximado de este tipo, se supone que tanto las partículas como el fluido se desplazan por el reactor con flujo tapón. En los modelos más exactos, se pueden tomar en cuenta las desviaciones de flujo tapón en el fluido, usando un término de dispersión en la ecuación de conservación de la masa. Las desviaciones del flujo tapón para las partículas pueden tratarse en términos de la función de distribución de tiempos de residencia. Esta distribución es muy probable cuando las partículas de la alimentación no tienen todas el mismo tamaño. El concepto de tiempos de residencia es muy útil para reactores fluido-sólido no catalíticos, pues el flujo está completamente segregado. Es decir, las partículas sólidas no forman coalescencias. La conversión del reactante sólido puede evaluarse con el método descrito en la **Sec. 6-8 [Ec. (6-41)]**. Para usar este método, es necesario determinar la distribución de los tiempos de residencia en las condiciones reales de operación. Además, también se tiene que establecer la relación de la conversión en función del tiempo para una sola partícula. Estas relaciones pueden calcularse a base de la velocidad global, tal como se ilustra en la **Sec. 14-3**.

En algunas aplicaciones hay un gran exceso de reactante en el fluido, o bien el fluido está bien mezclado, en cuyos casos, la concentración del reactante fluido es la misma en todo el reactor. Entonces, no es pertinente usar un modelo para el flujo de la fase fluida. Todo lo que se necesita es obtener la conversión promedio del **reactante** sólido, es la relación tiempo-conversión y la distribución del tiempo de residencia de las partículas.

Cuando las partículas están en un lecho fijo, se pueden aplicar los modelos desarrollados en el Cap. 13. De manera similar, para lechos fluidificados operando por lotes, se pueden usar los modelos discutidos en la **Sec. 13-10**. Sin embargo, en ambos

casos, la velocidad total y el comportamiento del reactor como unidad, son funciones del tiempo en la corriente.

Algunos de estos conceptos se desarrollan y se aplican en las **Secs.** 14-4 a 14-6.

COMPORTAMIENTO DE UNA SOLA PARTÍCULA

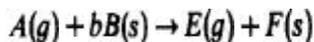
14-2 Cinética y transferencia de masa

Cuando un componente de un fluido reacciona con un sólido, la secuencia de etapas es similar a la de las reacciones fluido-sólido de tipo catalítico. La reacción en un centro activo del sólido debe verificarse por adsorción del fluido reaccionante en dicho centro, seguida de una reacción superficial en la que participa la molécula adsorbida. Para que la molécula del fluido llegue al centro activo, es necesario primero que se transporte a la superficie externa y después se difunda en la partícula hasta alcanzar un centro activo. Por consiguiente, para una reacción *irreversible*, la velocidad total esta determinada por las cuatro siguientes etapas:

1. Transferencia de masa del fluido global a la superficie externa de la partícula
2. Difusión intragranular en la partícula
3. Adsorción en un centro activo del reactante sólido
4. Reacción intrínseca en el centro activo

La combinación de las etapas 3 y 4 proporciona la velocidad en términos de la concentración de reactante en el fluido en el centro activo interno. En el Cap. 9 se consideraron varios métodos para formular las velocidades de reacciones catalíticas y algunas de estas mismas consideraciones son aplicables a las reacciones no catalíticas. Por tanto, no nos entretendremos con el mecanismo detallado en **las** etapas en el centro activo. Nótese no obstante que, al escribir la **Ec. (9-1)** [o la **(7-13)**], se supuso que la velocidad de adsorción del reactante fluido era proporcional a la concentración, $\bar{C}_m - \bar{C}$, de los centros desocupados. Esta es la misma suposición que se **hará** en este capítulo y, además, se supone también que el número de centros es proporcional al área superficial del reactante sólido.

Uno de los parámetros importantes en la formulación de una velocidad de reacción para una sola **partícula**, es la forma en que están distribuidos los centros activos y las áreas superficiales para la adsorción. La porosidad de la partícula sin reaccionar tiene un efecto importante sobre este parámetro. Se han propuesto² varios modelos. Considérese una forma general de reacción entre el gas **A** y un reactante sólido **B**, que forman un producto sólido **(F)**:



El efecto de la porosidad de la partícula se evidencia al considerar tres casos:

² En C. Y. Wen, *Ind. Eng. Chem.*, 60, 34 (1968), se presenta una **discusión detallada** de los diversos modelos propuestos.

Núcleo menguante. Si el reactante B no es poroso, la reacción se verificará en la superficie externa. Esta superficie se reduce al transcurrir la reacción (y el tiempo), tal como se muestra en la Fig. 14-1a. A medida que se verifica la reacción, se va formando una capa de producto F alrededor del núcleo de reactante que no ha reaccionado. Una partícula porosa también puede comportarse en esta forma si la resistencia a la reacción es mucho menor que la resistencia a la difusión del reactante fluido en los poros de la partícula. El factor más importante en este modelo es que la reacción siempre se verifica en una superficie límite; esto es, en la interfase entre el núcleo sin reaccionar y el producto sólido que lo rodea.

Reactante altamente poroso. (No hay resistencia a la difusión en los poros). Supóngase que el reactante sólido es tan poroso que el reactante fluido puede llegar a

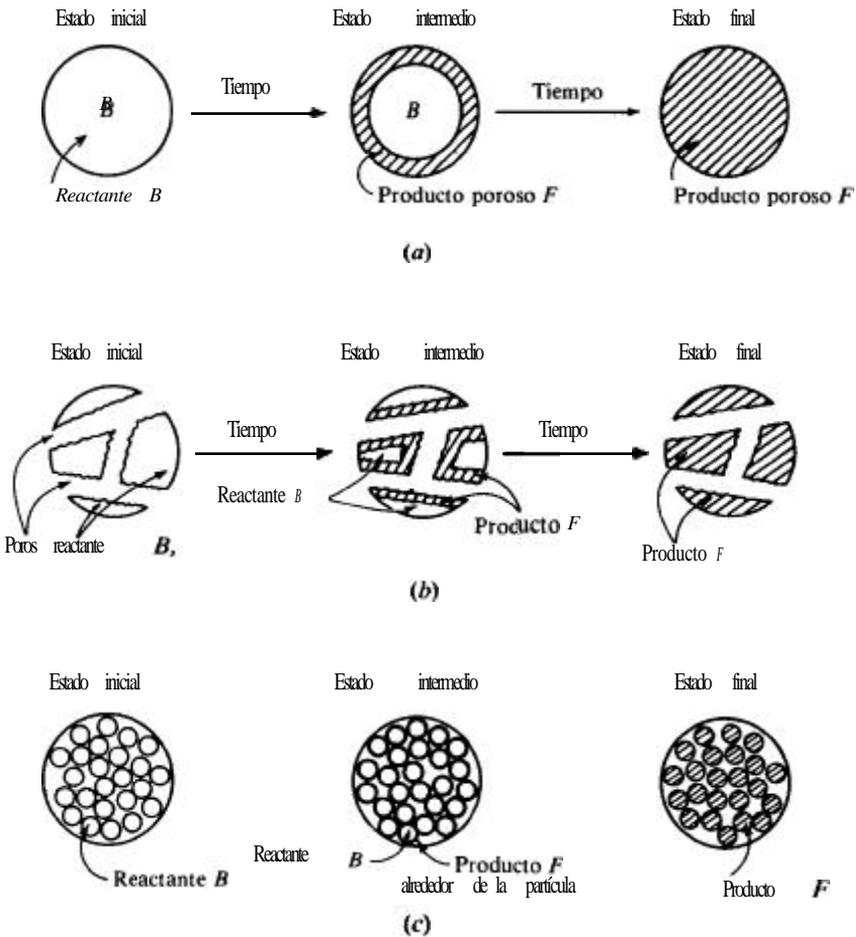


Fig. 14-1 Modelos para reacciones no catalíticas gas-sólido del tipo $A(g) + bB(s) \rightarrow E(g) + F(s)$: (a) núcleo menguante, (b) reactante altamente poroso, (c) gránulo reactante poroso formado por partículas no porosas.

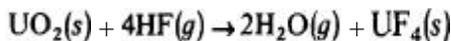
todas las zonas del sólido sin que exista una resistencia a la difusión, tal como se muestra en la Fig. 14-1b. En este caso, la velocidad por partícula variará a medida que la superficie del reactante sólido cambie con el tiempo y se acumule una capa de producto sólido. El factor importante es que la concentración de reactante en la fase fluida es igual en cualquier posición dentro de la partícula.

Reactante poroso. (Resistencia *intermedia* a la difusión en los poros). Un ejemplo de este caso sería un reactante sólido formado por compactación de partículas no porosas formando un gránulo poroso, tal como se muestra en la Fig. 14-1c. Se supone que los poros que rodean a las partículas son suficientemente pequeños como para que la concentración del reactante fluido disminuya en forma significativa hacia el centro del gránulo.

Los tres modelos se han usado como base para integrar ecuaciones de velocidad. La selección del más apropiado depende de la forma inicial del reactante sólido y de los cambios que se verifican durante la reacción. Sin embargo, en el resto del capítulo usaremos el modelo de núcleo menguante. Se presta a un tratamiento cuantitativo y representa bastante bien muchos sistemas reales.

El caso de la porosidad intermedia es más realista. Se ha desarrollado en detalle con el nombre de modelo de grano³ y también se describe como modelo de gránulo de partículas.⁷ Sin embargo, las soluciones para las conversiones son más complicadas pues es necesario resolver ecuaciones de conservación tanto para las partículas como para el gránulo (Fig. 14-1c). Con este modelo se han estudiado tanto los comportamientos **isotérmicos** como los no **isotérmicos**.⁴

Nuestro siguiente objetivo consiste en derivar las ecuaciones para la velocidad total en función del tiempo y de la concentración del fluido reaccionante. Esto se hace en la siguiente sección, pero primero es provechoso considerar brevemente cómo se pueden medir velocidades de reacción en el laboratorio. Uno de los métodos consiste en registrar el peso de una o más partículas en función del tiempo. La Fig. 14-2 muestra el aparato **usado**⁵ para estudiar la reacción



La tableta de **UO₂** (con un **diámetro** inicial de 2 cm) se pesa a diversos tiempos por medio de una balanza unida al alambre que sostiene a dicha tableta. A partir del cambio de peso, se puede calcular la conversión de **UO₂** a **UF₄** en base a la **estequiometría** de la reacción. El agitador se hace girar alrededor de la tableta suspendida, para obtener una composición gaseosa uniforme (funcionamiento de tanque con agitación ideal). Los datos de conversión-tiempo que resultan representan la integración de la ecuación de velocidad total desde el inicio del experimento ($t = 0$). Para obtener una ecuación de velocidad adecuada se integran varias probabilidades que se comparan con los datos experimentales. Por otra parte, se puede diferenciar la curva

³ J. Szekely, J. W. Evans y H. Y. Sohn, op. cit.

⁴ A. Calvelo y J. M. Smith, Proceedings of **CHEMECA** '70, Presentación 3.1, Butterworths (Australia) August, 1971.

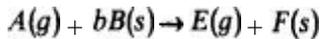
⁵ E. C. Costa y J. M. Smith, **AIChE J.**, 17, 947 (1971).

de conversión en función del tiempo, para determinar la velocidad en cualquier momento. Para este sistema, la tableta de UO_2 es prácticamente no porosa, lo que corresponde a la Fig. 14-1a. La etapa controladora en la velocidad total varía con el tiempo. Con tiempos cortos, el espesor de la capa de $UF_6(s)$ es bajo, por lo que los procesos **intrínsecos** en el centro activo (etapas 3 y 4 de la lista) determinan la velocidad total. Con tiempos prolongados, la capa de producto será relativamente gruesa y es muy posible que la etapa controladora sea la 2. Ajustando adecuadamente la velocidad del agitador, se puede lograr que la resistencia externa al transporte de masa (etapa 1) sea insignificante. A pesar de la estequiometría de esta reacción, se ha encontrado⁶ que es de primer orden con respecto a la concentración de $HF(g)$. Es posible que la velocidad superficial esté determinada por la adsorción de HF (etapa 4 de la lista).

Se pueden obtener datos más completos midiendo la composición del gas efluente. Esto permite escribir un balance de masa que comprueba la precisión de los datos. Esto es bastante difícil cuando se trata de un solo gránulo o tableta, o una masa **pequeña** de partículas, pues la cantidad de productos gaseosos puede ser insuficiente para lograr una medición precisa. El aparato de la Fig. 14-2 es una forma particular de equipo de **análisis** termogravimétrico (ATG). Estos equipos pueden obtenerse en forma de una unidad completa y se han usado para estudios cinéticos de reacciones no catalíticas de sólidos.⁷

14.3 Ecuaciones de velocidad total (modelo de núcleo menguante)

Supóngase que la reacción gas-sólido



obedece el modelo de núcleo menguante (Fig. 14-1a), donde el reactante sólido B es inicialmente una esfera de radio r_0 . La esfera sólida está en contacto con el gas A , cuya concentración global es C_A . Considérese el caso de que la temperatura sea uniforme a través de toda la región heterogénea. A medida que se verifica la reacción, se forma una capa de producto F alrededor del núcleo sin reaccionar del reactante B . Se supone que esta capa es porosa, por lo que la reacción tiene lugar por difusión de A a través de la capa de F para la reacción en la interfase entre F y el núcleo sin reaccionar. Esta es la situación que se muestra en la Fig. 14-3, donde se identifican las concentraciones de A en diversos puntos. Se indica también la forma del perfil de concentraciones desde el gas global a la superficie reaccionante. Se supone que el granulo retiene su forma esférica durante la reacción. Se considera también, por conveniencia, que las densidades del producto poroso y del reactante B son iguales, por lo que el radio total del gránulo no cambia con el tiempo y no existe una región gaseosa entre el granulo y la capa de producto F .⁸

⁶ L. Tomlinson, S. A. Morrow y S. Graves, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1008 (1961).

⁷ M. Suzuki, D. M. Mistic, D. M. Koyama y K. Kawazoe, *Chem. Eng. Sci.*, 33, 271 (1978).

⁸ Es interesante observar que K. G. Darbyh y G. S. G. Beveridge [*Trans. Inst. Chem. Engrs.*, 4, 23 (1962)], al estudiar la oxidación del ZnS a altas temperaturas, observaron una región gaseosa entre las capas sólidas de ZnS y ZnO . Esto se debió a la vaporización de parte del ZnS .

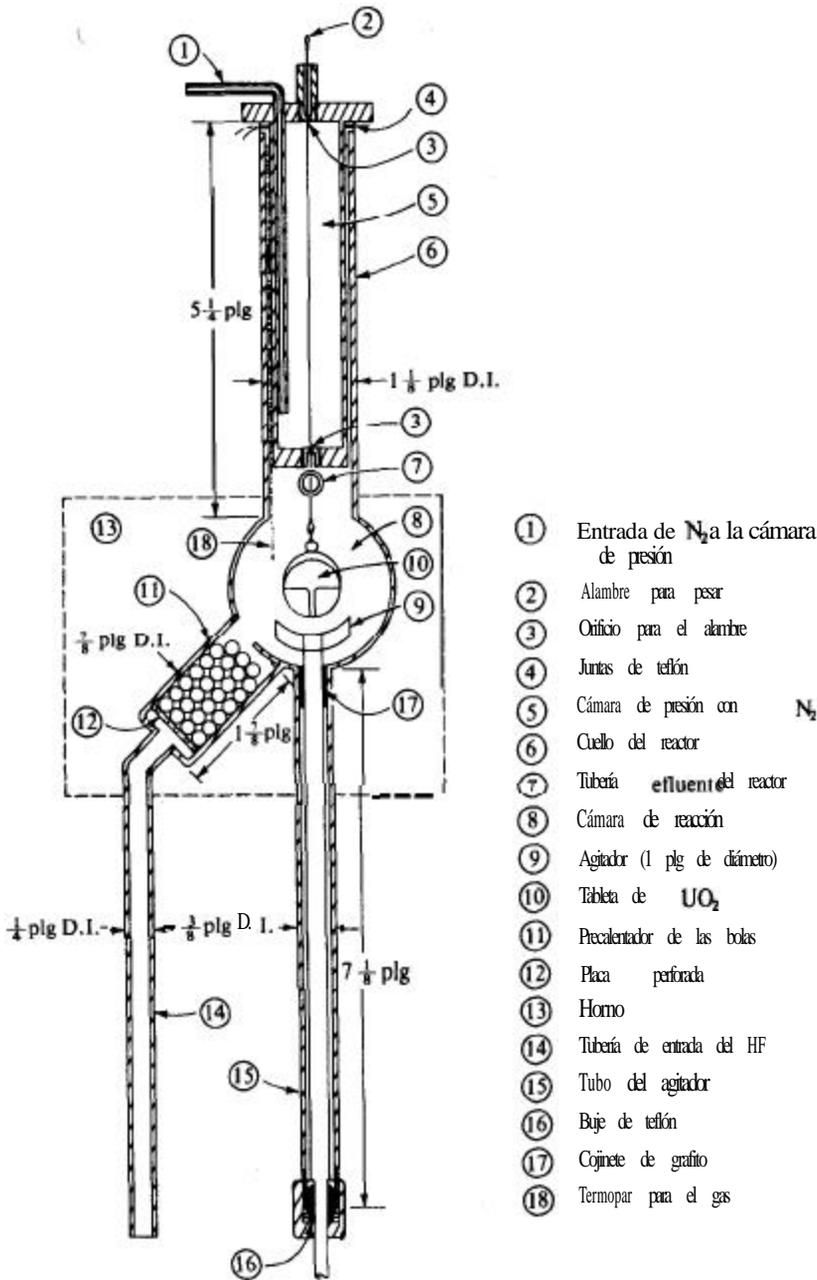


Fig. 14-2 Reactor de tanque con agitación con una sola tableta para la reacción del dióxido de uranio con fluoruro de hidrógeno.

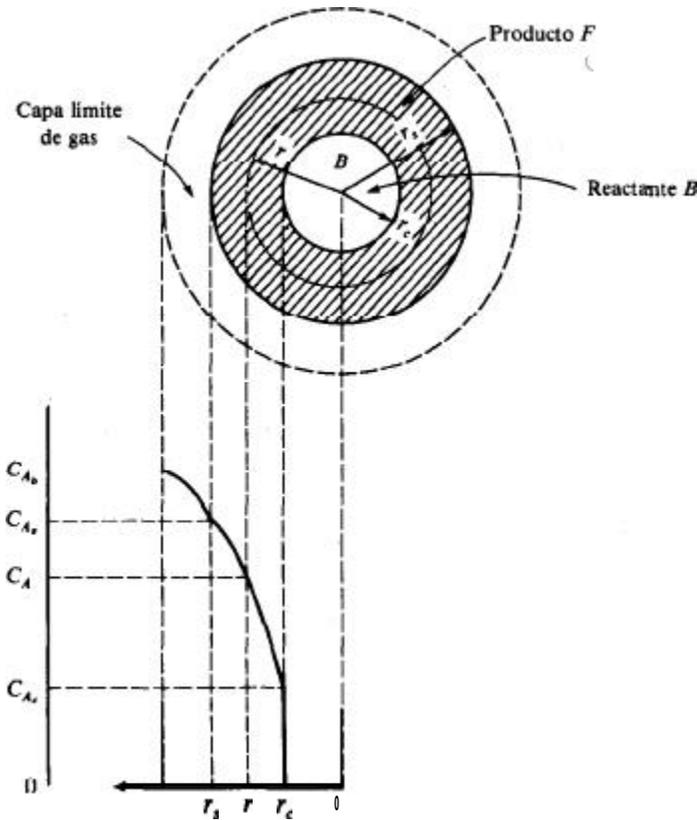


Fig. 14.3 Perfil de concentraciones en un gránulo esférico (modelo de núcleo menguante).

Antes de que sea posible efectuar un análisis matemático simple, es necesario imponer una restricción más al sistema: la velocidad de movimiento de la interfase de reacción en r_c esto es dr_c/dt , es pequeña con respecto a la velocidad de difusión de **A** a través de la capa de producto. El requerimiento para este concepto de estado pseudoestable se ha desarrollado con todo **detalle**,⁹ pero expresado en forma aproximada, es válido cuando la densidad del gas en los poros de la capa de producto es **pequeña** en comparación con la del reactante sólido **B**. Por lo general, esto resulta cierto.

Suponiendo que existan condiciones de estado pseudoestable, las tres velocidades -difusión de **A** a través de la capa límite, difusión a través de la capa de producto y reacción en la **interfase**— son idénticas. Igualando las expresiones para cada uno de estos procesos, la concentración $(C_A)_k$ puede expresarse en términos del valor conocido de $(C_A)_b$ y del radio del núcleo sin reaccionar, r_c . Las tres ecuaciones de velocidad, expresadas como moles de **A** que desaparecen por unidad de tiempo por partícula, son

⁹ K. B. Bischoff, *Chem. Eng. Sci.*, 18, 711 (1963).

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_s^2 k_m [(C_A)_b - (C_A)_s] \quad \text{difusión externa} \quad (14-1)$$

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c^2 D_e \left(\frac{dC_A}{dr} \right)_{r=r_c} \quad \text{difusión a través del producto} \quad (14-2)$$

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c^2 k (C_A)_c \quad \text{reacción a } r_c \quad (14-3)$$

En la **Ec. (14-1)**, k_m es el coeficiente de transferencia externa de masa que se discutió en el Cap. 10 [**Ec. (10-1)**]. La velocidad a través de la capa de producto, **Ec. (14-2)**, se evalúa a $r = r_c$; D_e es la difusividad efectiva de A a través de esta capa porosa. Al escribir la **Ec. (14-3)** se supone que la reacción química en r_c es de primer orden con respecto a A e irreversible. Se toma también como directamente proporcional al área superficial externa del núcleo sin reaccionar de B .¹⁰

Para evaluar el gradiente en la **Ec. (14-2)** considérese la difusión de A a través de la capa de F . Con la suposición de estado pseudostable, este proceso puede evaluarse independientemente de la variación de r_c . Considérese un **pequeño** elemento de espesor Δr en un punto r de la capa de producto (Fig. 14-3). En estado estable, el balance de masa de A alrededor de esta capa es

$$-\left(\pi r^2 D_e \frac{dC_A}{dr} \right)_r - \left(\pi r^2 D_e \frac{dC_A}{dr} \right)_{r+\Delta r} = 0 \quad (14-4)$$

Tomando el límite como $\Delta r \rightarrow 0$ se obtiene

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 D_e \frac{dC_A}{dr} \right) = 0 \quad (14-5)$$

Cuando esta expresión se integra dos veces, con las condiciones límite

$$C_A = \begin{cases} (C_A)_b & \text{a } r = r_s \\ (C_A)_c & \text{a } r = r_c \end{cases}$$

usadas para evaluar las constantes de integración, el resultado es

$$C_A - (C_A)_c = [(C_A)_b - (C_A)_c] \frac{1 - r_c/r}{1 - r_c/r_s} \quad (14-6)$$

¹⁰ El número de centros activos por unidad de superficie de B será supuestamente constante, y la velocidad resulta proporcional al número total de centros. Por consiguiente, la velocidad debe ser proporcional al área superficial del núcleo sin reaccionar. Una de las características del modelo del núcleo mencionado es que se conoce el área, que es igual a $4\pi r_s^2$ para un núcleo esférico. Esta puede no ser un área realista para una reacción en una situación verdadera, pero es la característica del modelo que permite un análisis matemático del proceso. El área real, aun sin partículas porosas, no sería una superficie plana pero sería mucho más grande debido a la escala pequeña de indentaciones en la superficie.

esta expresión para el perfil de concentraciones a través de la capa de producto puede diferenciarse con respecto a r , para después evaluarla a $r = r_c$ y obtener

$$\left(\frac{dC_A}{dr}\right)_{r=r_c} = \frac{(C_A)_b - (C_A)_c}{r_c(1 - r_c/r_s)} \quad (14-7)$$

Sustituyendo la **Ec.** (14-7) en la **Ec.**(14-2),

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c D_e \frac{(C_A)_b - (C_A)_c}{1 - r_c/r_s} \quad (14-8)$$

Ahora, $(C_A)_c$ y dN_A/dt pueden eliminarse en las Ecs. (14-1), (14-3) y (14-8) para obtener $(C_A)_c$ en términos de $(C_A)_b$ y r_c . El resultado es

$$(C_A)_c = \frac{(C_A)_b}{1 + (r_c^2/r_s^2)(k/k_m) + (kr_c/D_e)(1 - r_c/r_s)} \quad (14-9)$$

Usando la **Ec.** (14-9) para $(C_A)_c$ en la **Ec.** (14-3) se obtiene la velocidad total en términos de $(C_A)_b$ y r_c ,

$$\text{Velocidad} = \frac{dN_A}{dt} = \frac{4\pi r_c^2 (C_A)_b k}{(r_c^2/r_s^2)(k/k_m) + (kr_c/D_e)(1 - r_c/r_s)} \quad + +$$

por partícula (14-10)

Esta velocidad puede expresarse en términos de la velocidad por unidad de volumen de reactor, multiplicando $-dN_A/dt$ por la densidad de las partículas (partículas por unidad de volumen).

Puesto que r_c es variable, la **Ec.** (14-10) no es útil para el **diseño** de reactores, sino hasta **después** de expresar r_c en función del tiempo. De acuerdo con la geometría esférica de la partícula, la velocidad de reacción de B (moles por unidad de tiempo por partícula) puede escribirse como

$$\frac{dN_B}{dt} = \frac{\rho_B}{M_B} \frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi r_c^3 \right) = \frac{4\pi r_c^2 \rho_B}{M_B} \frac{dr_c}{dt} \quad (14-11)$$

donde ρ_B representa la densidad del reactante sólido B .

De la estequiometría de la reacción,

$$\frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{4\pi r_c^2 \rho_B}{b M_B} \frac{dr_c}{dt} \quad (14-12)$$

Combinando este resultado con la **Ec.** (14-3) para dN_A/dt se obtiene

$$\frac{dr_c}{dt} = -\frac{b M_B k}{\rho_B} (C_A)_c \quad (14-13)$$

Finalmente, sustituyendo la **Ec.** (14-9) para $(C_A)_b$ en la **Ec.** (14-13) se logra una ecuación diferencial cuya resolución da $r_c = f(t)$,

$$\frac{dr_c}{dt} = \frac{bM_B k(C_A)_b / \rho_B}{1 + (r_c^2/r_s^2)(k/k_m) + (kr_c/D_e)(1 - r_c/r_s)} \quad (14-14)$$

La **Ec.** (14-14) puede integrarse para obtener r_c en función de $(C_A)_b$ y t . Sustituyendo esta expresión de r_c en la **Ec.** (14-10), se logra la expresión deseada para la velocidad total en términos de $(C_A)_b$ y el tiempo, t . Sin embargo, antes de poder integrar la **Ec.** (14-14), es necesario conocer cómo varía $(C_A)_b$ con el tiempo; esto es, **¿cuáles** son los valores de $(C_A)_b$ a los que está expuesta la partícula a medida que se desplaza por el reactor, o bien a medida que el fluido pasa por dicha partícula (para el caso de lecho fijo)? Esto se determina con el modelo usado para representar el flujo de las partículas y del fluido a través del reactor.

MODELOS DE REACTOR

La situación más simple para el flujo del fluido es un valor constante de $(C_A)_b$ en la totalidad del reactor. Esto ocurre cuando el fluido está bien mezclado o bien cuando hay un gran exceso de reactante A, cualquiera que sea **el grado** de mezclado. Primero desarrollamos las relaciones conversión-tiempo para partículas **únicas** (**Sec.** 14-4), que después se usan para predecir las operaciones de reactores cuando $(C_A)_b$ es constante (**Sec.** 14-5). Cuando $(C_A)_b$ varía con la **posición** en el reactor, es necesario combinar una ecuación de conservación de masa para **A** en la fase fluida con la **Ec.** (14-4), y proceder entonces a la determinación de r_c y la conversión. Los reactores que corresponden a esta situación se estudian en la **Sec.** 14-6.

144 Conversión-tiempo para una sola fase (concentración de fluido constante)

Si $(C_A)_b$ es constante, la **Ec.** (14-14) puede integrarse fácilmente. Empezando con $r_c = r_c$ at = 0,

$$-\frac{bM_B k(C_A)_b}{\rho_B} \int_0^t dt = \int_{r_c}^{r_c} \left[1 + \frac{r_c^2}{r_s^2} \frac{k}{k_m} + \frac{kr_c}{D_e} \left(1 - \frac{r_c}{r_s} \right) \right] dr_c \quad (14-15)$$

Es conveniente expresar el resultado en **términos** de un tiempo adimensional,

$$t^* = \frac{bM_B k(C_A)_b}{\rho_B r_s} t \quad (14-16)$$

y de dos grupos que relacionan las resistencias a la difusión y a la reacción,

$$Y_1 = \frac{D_e}{k_m r_s} = \frac{\text{resistencia externa a la difusión}}{\text{resistencia a la difusión en la capa del producto}} \quad (14-17)$$

$$Y_2 = \frac{kr_s}{D_e} = \frac{\text{resistencia a la difusión en la capa del producto}}{\text{resistencia a la reacción } r_c} \quad (14-18)$$

En términos de estos parámetros, la Ec. (14-15) puede integrarse para obtener

$$t^* = \left(1 - \frac{r_c}{r_s}\right) \left\{ 1 + \frac{Y_1 Y_2}{3} \left[\left(\frac{r_c}{r_s}\right)^2 + \frac{r_c}{r_s} + 1 \right] + \frac{Y_2}{6} \left[\left(\frac{r_c}{r_s} + 1\right) - 2\left(\frac{r_c}{r_s}\right)^2 \right] \right\} \quad (14-19)$$

En principio, la Ec. (14-19) podría resolverse en términos de r_c para sustituir el resultado en la Ec. (14-10) y obtener así la velocidad total. En la práctica, esto no es posible, pues la Ec. (14-19) es explícita en t . Sin embargo, esto no es necesario cuando $(C_A)_b$ es constante. La conversión del reactante B puede evaluarse en términos de r_c sin usar la velocidad total. De esta forma, x_B está relacionada con el radio del núcleo sin reaccionar por medio de la expresión

$$x_B = \frac{\text{masa inicial} - \text{masa a } t}{\text{masa inicial}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_s^3 \rho_B - \frac{4}{3}\pi r_c^3 \rho_B}{\frac{4}{3}\pi r_s^3 \rho_B}$$

o bien,

$$x_B = 1 - \left(\frac{r_c}{r_s}\right)^3 \quad (14-20)$$

Eliminando r_c/r_s entre las Ecs. (14-19) y (14-20) se obtiene la relación deseada entre la conversión y el tiempo.

$$t^* = \left[1 - (1 - x_B)^{1/3} \right] \left\{ 1 + \frac{Y_1 Y_2}{3} \left[(1 - x_B)^{2/3} + (1 - x_B)^{1/3} + 1 \right] + \frac{Y_2}{6} \left[(1 - x_B)^{1/3} + 1 - 2(1 - x_B)^{2/3} \right] \right\} \quad (14-19a)$$

La Ec. (14-19a) establece la conversión en función del tiempo para una sola partícula cuando $(C_A)_b$ es constante. Se ha supuesto un radio total r_s constante, así como una reacción irreversible de primer orden con respecto a A. Aunque también es posible obtener soluciones cuando no se hacen estas suposiciones, los resultados son más complicados. Se han seleccionado también condiciones isotérmicas. Esta restricción puede eliminarse escribiendo expresiones similares a las Ecs. (14-1) a (14-3), para tomar en cuenta los efectos del calor de reacción y de la temperatura sobre la velocidad. También se ha resuelto el caso no isotérmico.¹¹

Cuando ninguna de las tres resistencias es significativa, la Ec. (14-19) es menos complicada. En los siguientes párrafos se consideran algunos de estos resultados más simples.

¹¹ J. Shen y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, 4, 293 (1965).

La *reacción química controla*, Si la velocidad de la fase gaseosa es alta con relación a la que corresponde a la partícula sólida, en forma similar a un reactor de lecho fijo, la resistencia a la difusión externa puede despreciarse. Además, para una capa de producto altamente porosa y conversiones bajas, la resistencia a la difusión a través del producto suele ser **pequeña**. Bajo estas condiciones, la etapa química a r_c determinar la velocidad, y $Y_2 \rightarrow 0$. Entonces, la **Ec.** (14-19) se reduce a

$$t^* = 1 - \frac{r_c}{r_s}$$

o bien, Con las Ecs. (14-16) y **(14-20)**,

$$t = \frac{\rho_B r_s}{b M_B k (C_A)_b} \left(1 - \frac{r_c}{r_s} \right) = \frac{\rho_B r_s}{b M_B k (C_A)_b} [1 - (1 - x_B)^{1/3}] \quad (14-21)$$

El tiempo para una conversión completa ($x_B = 1$ y $r_c = 0$) es

$$t_{x_B=1} = \frac{\rho_B r_s}{b M_B k (C_A)_b} \quad (14-22)$$

La difusión en el producto controla. Para reacciones químicas rápidas en la interfase y un valor bajo para D_c , la difusión a través de la capa de producto puede determinar la velocidad, **aun a** conversiones bajas. Si este es el caso, $Y_1 = 0$, Y_2 es alta y la **Ec.** (14-19) se transforma en

$$t^* = \left(1 - \frac{r_c}{r_s} \right) \frac{Y_2}{6} \left[\frac{r_c}{r_s} + 1 - 2 \left(\frac{r_c}{r_s} \right)^2 \right] \quad (14-23)$$

o, en base a las definiciones de t^* y Y_2 ,

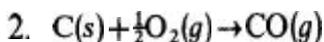
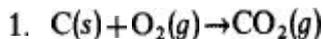
$$t = \frac{\rho_B r_s^2}{6 D_c b M_B (C_A)_b} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{r_s} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{r_s} \right)^3 \right] \quad (14-24)$$

En este caso, el tiempo para una conversión completa de B depende de D_c y está dado por

$$t_{x_B=1} = \frac{\rho_B r_s^2}{6 D_c b M_B (C_A)_b} \quad (14-25)$$

Weisz y Goodwin¹² han usado con éxito la **Ec.** (14-24) para explicar la forma en que varía con el tiempo la eliminación de carbón de un catalizador desactivado. En este caso, las reacciones son

¹² P. B. Weisz y R. D. Goodwin, *J. Catalysis*, 2, 397 (1963); *J. Catalysis*, 6 227 (1966).



y no se forma un producto sólido. No obstante, el carbón está depositado en la totalidad de los poros de un gránulo catalítico poroso (por ejemplo, los catalizadores para el cracking de petróleo se desactivan por medio de este tipo de deposición de carbón). Si la velocidad de la reacción química es rápida con respecto a la velocidad de difusión del oxígeno en el gránulo, el carbón irá desapareciendo por combustión de acuerdo con el modelo del núcleo menguante. Puesto que estas reacciones de oxidación generalmente se llevan a cabo a temperaturas elevadas, resultan intrínsecamente rápidas, y la suposición de un núcleo menguante suele ser razonable. El concepto de reacción de núcleo menguante en una interfase bien definida se ha aplicado a otros sistemas, incluyendo la reacción de UO_2 con fluoruro de hidrógeno y la deposición de veneno en catalizadores porosos.¹³

14.5 Conversión en reactores con una composición constante del fluido

Después de haber determinado la relación x_c-t para una partícula aislada, la conversión en el reactor puede determinarse a partir del tiempo de residencia (θ), o del tiempo de reacción.* Si todas las partículas tienen el mismo tiempo de residencia, el resultado queda dado de inmediato al sustituir el valor del tiempo en la Ec.(14-19a), o en las formas simplificadas apropiadas: la Ec. (14-20) con la (14-21) o la (14-24). Si las partículas tienen una distribución de tiempos de residencia $J(\theta)$, la conversión promedio puede obtenerse a partir de $J(\theta)$ y de la relación conversión-tiempo, usando la Ec. (6-41).

El Ej. 14-1 ilustra la aplicación de estas ecuaciones para un tiempo de residencia, esto es, de reacción, constante. Estas condiciones prevalecen, por ejemplo, en un reactor de transporte (Fig. 14-5, con flujos concurrentes del fluido y de las partículas) o en un reactor de lecho fijo cuando hay un gran exceso de reactante A. La distribución de tiempos de residencia puede presentarse por diversas razones cuando existe un flujo continuo de sólidos. Por ejemplo, si hay una distribución de tamaños de partícula en un reactor de transporte, las velocidades de dichas partículas pueden ser diferentes, dando lugar a una variación significativa de los tiempos de residencia. Este caso se considera en el Ej. 14-2. Otra posibilidad es un reactor continuo de lecho fluidificado, por ejemplo, un regenerador para quemar el carbón de un catalizador envenenado (Fig. 13-21).

¹³ P. B. Weisz y C. D. Prater, "Advances in Catalysis", Vol. VI, Pág. 143, Academic Press, Inc., New York, 1954; E. C. Costa y J. M. Smith, Proc. Fourth European Symp. Chem. Reaction Eng., Brussels, Sept. 9-11, 1968; J. J. Cabany y R. L. Goring, J. Catalysis, 5, 529 (1966).

¹⁴ Cuando existe un flujo continuo de partículas a través del reactor, su tiempo de residencia, θ , es apropiado. Si las partículas permanecen en el reactor, como en el caso de los lechos fijos, la cantidad de tiempo apropiada es el tiempo de reacción, t .

Ejemplo 141. Se ha estudiado la reducción de partículas de FeS_2 ,



en condiciones bajo las cuales la concentración de hidrógeno en la fase gaseosa resultaba esencialmente constante.¹⁵ Se hizo pasar hidrógeno a alta velocidad de flujo y a la presión atmosférica, a través de lechos de partículas de FeS_2 . En estas condiciones, todas las partículas están expuestas a la misma concentración de hidrógeno. Además, el tiempo de residencia, que en este caso es el tiempo de reacción, es igual para todas las partículas. Los resultados indicaban que se verificaba una reacción de primer orden (con respecto al hidrógeno) y reversible. Se efectuaron mediciones a 450° , 477° y 495°C y se propuso una energía de activación de $30\,000$ ($1.26 \times 10^5 \text{ kJ/mol kg}$). En la Fig. 144 se muestran los datos experimentales de la conversión de FeS_2 con respecto al tiempo.

Determine si el modelo de núcleo menguante concuerda con estos datos y evalúe la constante de velocidad (el factor de frecuencia en la ecuación de velocidad) y una difusividad efectiva D_e . Las partículas son granulares y varían en tamaño desde 0.01 a 0.1 mm , pero se puede suponer una partícula esférica con un radio promedio de 0.035 mm , como representación de la mezcla.

SOLUCIÓN: Puesto que la velocidad de flujo de gas es alta, la resistencia externa a la difusión debe ser pequeña y Y_1 tenderá a cero. Además, a conversiones bajas, la capa de producto de FeS será delgada, por lo que la reacción química en la interfase controlará a la velocidad. Esta es una mejor suposición a la temperatura más baja, donde se obtiene la velocidad de reacción más lenta. Bajo es-

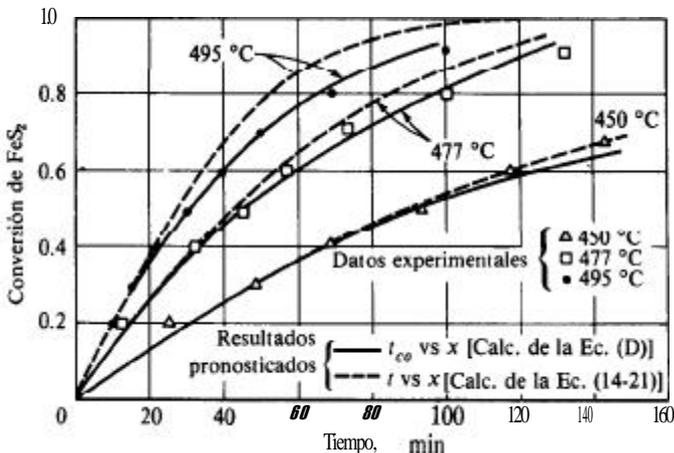


Fig. 14-4 Resultados de conversión con respecto al tiempo para la hidrogenación de FeS_2 .

¹⁵ G. M. Schwab y J. Philinis, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2588 (1947).

tas condiciones, la **Ec.** (14-21) es aplicable, y una forma apropiada para iniciar el **análisis** consiste en aplicar esta ecuación a los datos de 450 °C (723 K). **Sustituyendo** valores **numéricos** ($\rho_{\text{FeS}} = 5.0 \text{ g/cm}^3$ o $5.0 \times 10^3 \text{ kg/mol}^3$), se tiene:

$$t = \frac{5.0(0.0035)}{1(120)(C_A)_b k} [1 - (1 - x_{\text{FeS}_2})^{1/3}] \quad (\text{A})$$

De la ley de los gases ideales a 450 °C,

$$(C_A)_b = \frac{p}{R_g T} = \frac{1}{82(273 + 450)} \\ = 1.69 \times 10^{-5} \text{ g mol g/cm}^3 (1.69 \times 10^{-2} \text{ mol kg/m}^3)$$

Por lo que la **Ec.** (A) para 450 °C es

$$t = \frac{8.6}{k} [1 - (1 - x_{\text{FeS}_2})^{1/3}] \quad (\text{B})$$

Los puntos experimentales de la Fig. 144 pueden usarse con la **Ec.** (B) para evaluar k . Con esto se obtiene que $k = 0.019 \text{ cm/min}$, o $3.2 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ ($3.2 \times 10^{-6} \text{ m/s}$), lo que proporciona una curva que concuerda bien con los datos. Esto corresponde a la línea punteada para 450 °C en la Fig. 14-4.

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius,

$$k = A e^{-E/R_g T}$$

Por lo tanto,

$$A = \frac{3.2 \times 10^{-4}}{e^{-30,000/(1.98)(723)}} = 3.8 \times 10^5 \text{ cm/s} (3.8 \times 10^3 \text{ m/s})$$

Entonces, la constante de velocidad para cualquier temperatura está dada por

$$k = 3.8 \times 10^5 e^{-30,000/R_g T} (\text{cm/s}) \quad (\text{C})$$

Determinando k con la **Ec.** (C) y usándola en la **Ec.** (B), podemos calcular curvas de x con respecto a t para 477 y 495 °C. **Estas corresponden** a las líneas punteadas de la Fig. 14-4. A estas temperaturas mas elevadas, las predicciones de las conversiones son mayores que los valores experimentales. Las desviaciones son considerables a las conversiones más altas. Estos resultados sugieren que la resistencia a la difusión a través de ía capa de producto (**FeS**), puede no ser despreciable. De hecho, el valor de Y_2 necesario para la concordancia con los resultados observados, puede evaluarse aplicando la **Ec.** (14-19) a este caso. Si suponemos todavía que la difusión externa es despreciable ($Y_1 = 0$), la **Ec.** (14-19) se reduce a la forma

$$t_{co} = \frac{\rho_B r_s (1 - r_c/r_s)}{b M_B k (C_A)_b} \left\{ 1 + \frac{Y_2}{6} \left[\frac{r_c}{r_s} + 1 - 2 \left(\frac{r_c}{r_s} \right)^2 \right] \right\} \quad (D)$$

donde el subíndice f indica que t se corrige en cuanto a la resistencia a la difusión en la capa de producto. La comparación con la Ec. (14-21) muestra que el término entre corchetes en la Ec. (D) es un factor de corrección para esta resistencia a la difusión; es decir,

$$\frac{t_{co}}{t} = 1 + \frac{Y_2}{6} \left[\frac{r_c}{r_s} + 1 - 2 \left(\frac{r_c}{r_s} \right)^2 \right] \quad (E)$$

o, en términos de la conversión, aplicando la Ec. (14-20),

$$\frac{t_{co}}{t} = 1 + \frac{Y_2}{6} [1 + (1-x)^{1/3} - 2(1-x)^{2/3}] \quad (F)$$

Los valores de t (sin subíndice) de la Ec. (E) se refieren a los calculados con la Ec. (14-21), y corresponden a las líneas punteadas de la Fig. 14-4. Y_2 se evaluó a 477 °C, determinando qué valor proporcionará la mejor concordancia de t_{co} con los datos experimentales, efectuando los cálculos con la Ec. (F). La línea continua para 477 °C (Fig. 14-4) muestra la curva t_{co} para $Y_2 = 0.66$. Parece haber una desviación a la conversión más alta, pero la concordancia para todos los demás valores de x es buena. Entonces, la difusividad efectiva se obtiene fácilmente de la definición de Y_2 y de la Ec. (C),

$$D_e = \frac{k r_s}{Y_2} = \frac{3.8 \times 10^5 e^{-30,000/R_d(273+477)}(0.0035)}{0.66} \\ = 3.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (3.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s})$$

Este resultado puede comprobarse calculando una curva corregida a 495 °C. Si se supone que la difusividad es constante, Y_2 para 495 °C será

$$Y_2 = \frac{3.8 \times 10^5 e^{-30,000/R_d(273+495)}(0.0035)}{3.6 \times 10^{-6}} = 1.0$$

La línea continua para 495 °C en la Fig. 14-4 representa los valores de t_{co} calculados con la Ec. (D) y $Y_2 = 1.0$.

La comparación entre las curvas punteadas y continuas a cualquier temperatura, muestra el efecto de tomar en cuenta la resistencia a la difusión a través de la capa de producto. La separación entre las líneas aumenta al elevarse la temperatura, pues la resistencia a la reacción disminuye. Cabe hacer notar que los cálculos de este ejemplo involucran varias aproximaciones y, por tanto, no representan una comprobación irrefutable del modelo de núcleo menguante. No

obstante, los datos experimentales sí demuestran que no sería satisfactorio usar un modelo que no tomara en cuenta los cambios en el área de reacción o en la difusión por la capa de producto. Dicho tipo de modelo proporcionaría una velocidad independiente del tiempo, por lo que la predicción de la relación conversión-tiempo resultaría en una línea recta.

Supóngase que las partículas tienen una distribución de tiempos de residencia $J_p(\theta)$. Puesto que el flujo de partículas es de tipo segregado, la conversión promedio está dada por la **Ec.** (6-41):

$$\bar{x}_B = \int_0^{\infty} x_B(\theta) dJ_p(\theta) \quad (14-26)$$

Esta expresión sería aplicable, por ejemplo, a los regeneradores de lecho fluidificado que se usan para quemar el carbón de las partículas catalíticas desactivadas. La relación conversión-tiempo de residencia tendría que calcularse en base a una expresión tal como la **Ec.** (14-19a). Además, tendría que medirse la distribución del tiempo de residencia para cada reactor específico en las condiciones de operación apropiadas. Esto puede hacerse introduciendo una función escalonada de partículas marcadas midiendo su contenido en el efluente, tal como se describió en el Cap. 6. Si las partículas estuvieran bien mezcladas, $J_p(\theta)$ estaría dada por la **Ec.** (6-13). Se requiere una **resolución** numérica de la **Ec.** (14-26) debido a que la **Ec.** (14-19a) no es explícita en x_B , además de que $J_p(\theta)$ estaría en forma numérica y no algebraica.

Algunas veces, $J_p(\theta)$ se determina exclusivamente por medio de la distribución de **tamaños** de partícula en la alimentación. Por ejemplo, esta simplificación puede ser bastante aproximada en un reactor de flujo ascendente concuente de tipo transporte (Fig. 14-5). En estas condiciones, la **Ec.** (14-26) puede escribirse en términos de la distribución del **tamaño** de partícula. De esta forma,

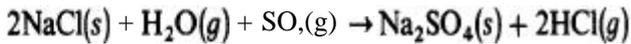
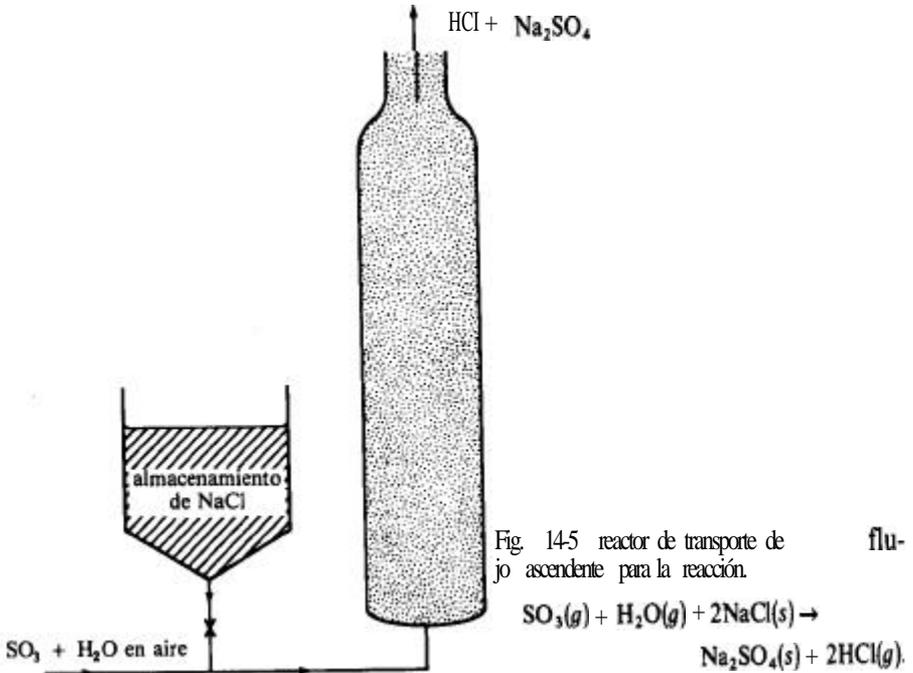
$$\bar{x}_B = \int_0^1 x_B(r_s) dw_i \quad (14-27)$$

donde w_i es la fracción de masa de partículas con radios entre cero y r_s , y $x_B(r_s)$ es la conversión en el tiempo de residencia correspondiente a un **tamaño** de partícula r_s . Este tipo de relación corresponde a una expresión como **la Ec.** (14-19a). Puesto que, por lo general, los **tamaños** de las partículas no se conocen como una función continua sino en forma de fracciones entre dos tamaños finitos (por análisis de tamizado), resulta más apropiado escribir la **Ec.** (14-27) en forma de una suma:

$$\bar{x}_B = \sum_{i=1}^n x_i(r_{s_i})(\Delta w_i) \quad (14-28)$$

donde (Δw_i) es la fracción de masa de partículas con radios entre r_s y $r_s + \Delta r_s$.

Ejemplo 14-2. Un reactor de transporte de flujo ascendente (Fig. 14-5) debe producir HCl y Na_2SO_4 de acuerdo a la reacción



Supóngase que la reacción es de primer orden con respecto al SO_3 y que se puede aplicar el modelo de núcleo menguante. La temperatura es 900°F y uniforme. Además, se usa un exceso de SO_3 y H_2O , por lo que la composición del gas es uniforme en todo el reactor. La velocidad de flujo de sólido deberá ser 1000 lb/min en un reactor cilíndrico de 2 pies de diámetro y 30 pies de largo. La densidad de las partículas de sal es 2.1 g/cm^3 . La distribución de tamaño de partículas (suponga que no cambia en el reactor) se muestra en la Tabla 14-1. En pruebas con un reactor intermitente de laboratorio con la misma composición gaseosa, se encontró que la conversión de una muestra de partículas de $88 \text{ a } 105 \mu$ fue de 85% en 10 s. Las mediciones con otros tamaños de partícula mostraron que la reacción química controla a la velocidad. Se llevaron a cabo estudios de DTR en un reactor de laboratorio de tipo continuo con las mismas condiciones de flujo esperadas para el reactor comercial. Los resultados se muestran en la última columna de la Tabla 14-1, e indican que el tiempo de residencia está determinado por el tamaño de partícula inicial. El tiempo medio de residencia se define como el volumen de sólidos en el reactor, dividido entre la velocidad volumétrica de alimentación de sólidos. La fracción de volumen de reactor ocupada por los sólidos, determinada mediante la medición de retención de sólidos en el reactor continuo de laboratorio, fue de 0.01. Se espera que la porosidad será la misma en el reactor a gran escala.

Tabla 14-1

Malla No	Diámetro de partícula, micras	Fracción de peso, w_i	Tiempo de residencia, $\theta/\bar{\theta}$
250-270	5363	0.10	0.60
200-250	63+74	0.20	0.85
170-200	7488	0.35	0.99
150-170	88-105	0.25	1.15
115-150	105-125	0.10	1.30

Calcule la conversión promedio de NaCl a Na_2SO_4 en la fase sólida en la corriente de salida.

SOLUCIÓN: Para un caso en que la reacción química controle a la velocidad se pueden aplicar las Ecs. (14-21) y (14-20). De las mediciones de laboratorio con partículas de 88 a 105μ (el valor promedio de r_s es 48.2×10^{-4} cm), la Ec. (14-21) da

$$\frac{t}{r_s} = \frac{\rho_B}{bM_B k(C_A)_b} [1 - (1 - 0.85)^{1/3}] = 0.997 \frac{\rho_B}{bM_B k(C_A)_b}$$

o

$$\frac{\rho_B}{bM_B k(C_A)_b} = \frac{10}{0.997(48.2 \times 10^{-4})} = 2.08 \times 10^3 \text{ s/cm}$$

La conversión promedio puede calcularse con la Ec. (14-28), pero primero es necesario determinar x_i para cada fracción de las partículas. Para hacer esto, debemos obtener el tiempo de residencia para cada fracción en base a la distribución proporcionada. De acuerdo a la definición de $\bar{\theta}$,

$$\bar{\theta} = \frac{(\pi^2/4)(30)(0.01)}{1,000/[2.1(62.4)(60)]} = 7.1 \text{ s}$$

El tiempo de residencia para el grupo de partículas de 53 a 63μ es $\theta = 7.1$ (0.6) = 4.3 s. La conversión para este grupo (valor promedio de r_s 29×10^{-4} cm) puede calcularse con la Ec. (14-21), que puede escribirse como

$$(1-x)^{1/3} = 1 - \frac{t}{r_s} \frac{bM_B k(C_A)_b}{\rho_B}$$

$$1-x = \left(1 - \frac{4.3}{29 \times 10^{-4}} \frac{1}{2.08 \times 10^3}\right)^3$$

$$x = 1 - (1 - 0.71)^3 = 1 - 0.0246 = 0.975$$

Aunque no sucede en este caso, un valor negativo del término entre paréntesis significaría que la conversión completa de las partículas del grupo de **tamaño** más **pequeño**, se obtendría en un tiempo de residencia inferior a 4.3 s. En realidad, la conversión de este grupo es 97.5%.

Para el último grupo, $\theta = 7.1 (1.30) = 9.3$ s. Por consiguiente, la conversión para estas partículas será

$$1 - x = \left(1 - \frac{93}{57.5 \times 10^{-4} \cdot 2.08 \times 10^3}\right)^3 = (1 - 0.78)^3$$

$$x = 1 - 0.01 = 0.99$$

En la Tabla 14-2 se incluyen las conversiones para los grupos de **tamaño** intermedio (para una altura de columna de 30 pies) calculadas en la misma forma. La característica interesante de estos resultados es que los efectos del tiempo de residencia y del tamaño de las partículas tienden a balancearse entre sí. Las partículas grandes, con las cuales se esperaría tener una conversión menor, tienen más tiempo para reaccionar, por lo que se obtiene una conversión casi igual que para las más **pequeñas**. Este efecto compensador se debe al flujo ascendente en el reactor. Si el flujo de las partículas fuera descendente (por la acción de la gravedad) y el gas fluyera hacia arriba, los tamaños más pequeños tendrían un mayor tiempo de residencia que los **más** grandes. Entonces, los efectos del tiempo de residencia y del **tamaño** de partícula se complementarían, conduciendo a una conversión relativamente más baja para las partículas más grandes, y mayor para las más pequeñas.

De la **Ec. (14-28)**, la conversión promedio es

$$\bar{x} = \sum x_i(r_{si})\Delta w_i = 0.10(0.975) + 0.20(0.996) + 0.35(0.995)$$

$$+ 0.25(0.993) + 0.10(0.99)$$

$$= 0.991 \quad \text{O } 99.1\%$$

Si se desea una conversión casi completa de **NaCl** o **HCl**, se necesita un reactor de 30 pies. Sin embargo, si no se requiere que la conversión sea superior a, por ejemplo, **75%**, se usaría una columna más corta. si se supone que la DTR de dicha columna es la misma, la conversión promedio en el reactor podría **deter-**

Tabla 14-2

Diámetro de partículas, micras	Fración de peso w_i	Conversión	
		Reactor de 30 pies	Reactor de 15 pies
53-63	0.10	0.975	0.73
63-74	0.20	0.996	0.81
74-88	0.35	0.995	0.81
88-105	0.25	0.993	0.80
105-125	0.10	0.99	0.77

minarse obteniendo primero un nuevo valor de $\bar{\theta}$. Con estas condiciones, procedamos a estimar la conversión obtenible en un reactor de 15 pies. El tiempo de residencia promedio sería

$$\bar{\theta} = 7.1 \frac{15}{0.30} = 3.6 \text{ s}$$

Para el grupo de partículas de menor tamaño.

$$(1-x)^{1/3} = 1 - \frac{t}{\tau_s} \frac{1}{2.08 \times 10^3} = 1 - \frac{3.6(0.6)}{29 \times 10^{-4} 2.08 \times 10^3}$$

$$1-x = (1-0.355)^3$$

$$x = 0.732$$

Los valores de x_i para los otros grupos de tamaños se muestran en la última columna de la Tabla 14-2. La conversión promedio, obtenida al introducir estos resultados en la Ec. (14-28), es 0.80. Un reactor de 15 pies sería suficiente para una conversión de 75%.

14-6 Composición variable en la fase fluida

A menos que exista un gran exceso, la concentración del reactante fluido no será uniforme ni con las partículas de lecho fijo ni con las de lechos móviles (reactor de transporte). Analizaremos ambos tipos de una manera simple, suponiendo un flujo tapón del fluido en el lecho fijo, y flujos tapón tanto para el fluido como para las partículas en el reactor de lecho móvil.

Reactor de lecho fijo. Considérese primero un reactor de lecho fijo en el que las partículas sólidas constituyen o contienen uno de los reactantes, mientras que el segundo está en la fase fluida. En el caso general, la concentración del reactante en el fluido global disminuirá con la longitud del reactor z . Puesto que la velocidad en cualquier punto será una función del tiempo, la variación de la concentración con la longitud dependerá del tiempo; esto es, $C_s = f(t, z)$. Por tanto, el proceso no es operativo en estado estable. Este comportamiento es característico de varios procesos prácticos, tales como reactores de intercambio iónico, regeneración por combustión con aire de catalizadores envenenados, y adsorción de una corriente de gas o líquido. La Fig. 14-6 muestra el perfil de concentraciones para el caso de regeneración de catalizador. Se hace pasar aire caliente sobre el lecho de partículas que se han desactivado uniformemente por la deposición de carbón. El oxígeno limpia el catalizador al reaccionar con el carbón depositado para formar CO y CO_2 , que se arrastran con el aire. La parte superior de la Fig. 14-6 muestra la forma en que C_s varía con la longitud del reactor a diversos intervalos de tiempo después de introducir el aire al lecho. La concentración de O_2 en la alimentación es $(C_s)_0$. La línea punteada vertical a $z = L$ representa la salida del reactor. Si se grafican las concentraciones de O_2 para este

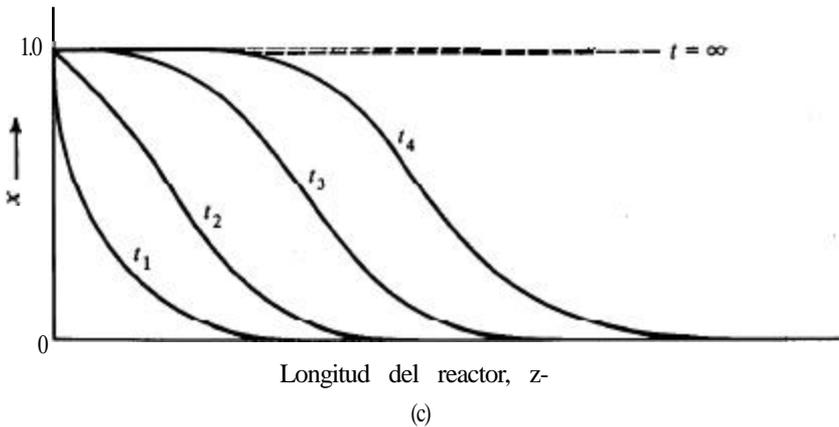
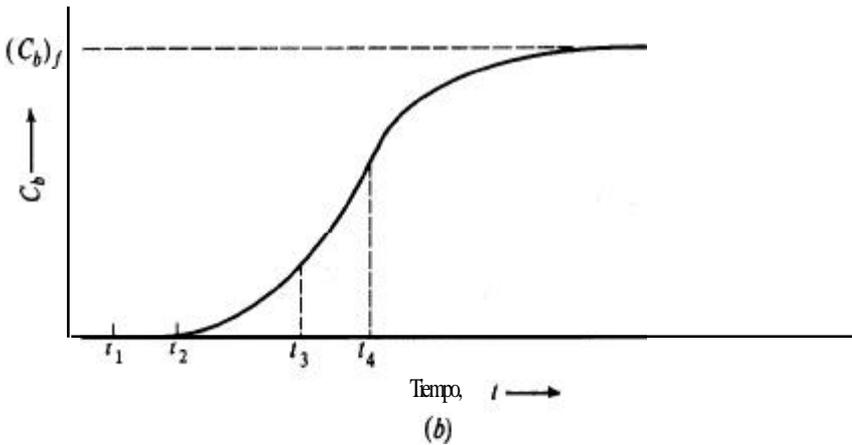
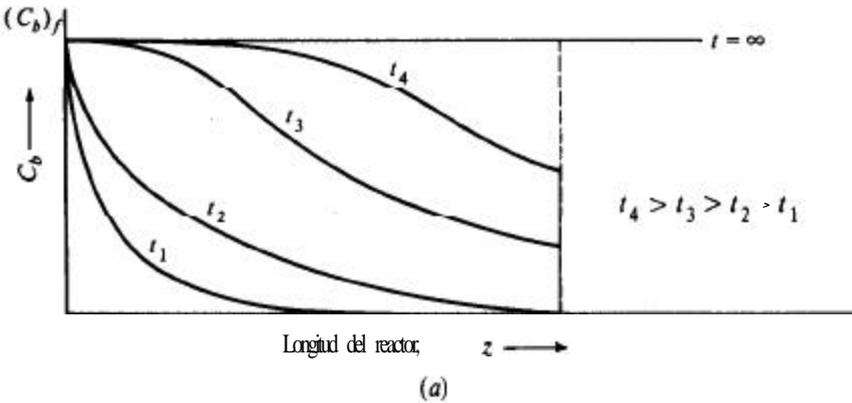
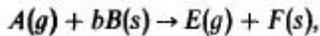


Fig. 14-6 Perfil de concentraciones en un reactor de lecho fijo para la regeneración de catalizador: (a) concentración de reactante (O_2) en función de profundidad de lecho, (b) curva de inflexión (concentración de O_2 con respecto al tiempo), (c) conversión del reactante sólido (carbón).

punto con diversos tiempos, se obtiene la curva de *inflexión* que se muestra en la Fig. 14-6b. La gráfica inferior representa la fracción del carbón original del catalizador que se ha eliminado. El comportamiento de reactores de intercambio iónico se describe con curvas similares. Por ejemplo, para un proceso de ablandamiento de agua, C_i representaría la concentración de iones calcio o magnesio. La curva de la Fig. 14-6b indica el lapso de operación del lecho antes de que en el agua de salida del intercambiador aparezcan iones calcio o magnesio. La Fig. 14-6c correspondería a la fracción de sodio de la resina que ha sido intercambiada.

En el Cap. 13 se consideraron los efectos de la transferencia de masa y energía sobre el diseño de reactores catalíticos de lecho fijo, así como diversos procedimientos de diseño con diferentes grados de complejidad. Para las reacciones no catalíticas existen los mismos problemas, todos relacionados con la trayectoria de flujo del fluido en el lecho, excepto que la velocidad total es una función del tiempo. Se han desarrollado métodos¹⁶ para predecir los perfiles ilustrados en la Fig. 14-6. Algunos de ellos incluyen los efectos de la dispersión axial en el lecho, la transferencia externa de masa entre el fluido y la partícula, la difusión intragranular, la reacción química y condiciones no isotérmicas.¹⁷ Los resultados casi siempre tienen que obtenerse con métodos numéricos, puesto que se requiere la resolución simultánea de varias ecuaciones diferenciales parciales. No resultaría conveniente discutir en detalle estas soluciones, pero sí podemos ilustrar los conceptos involucrados usando un modelo simple. Supondremos una operación isotérmica, flujo tapón del fluido y una velocidad total dictada por el modelo de núcleo menguante. Esta última suposición significa que pueden aplicarse las Ecs. (14-10) y (14-14).

Supóngase que la reacción es de tipo usual como sigue:



y que escribimos una ecuación de conservación de la masa para A en la fase fluida. Esta expresión será igual que la Ec. (13-17), excepto que se agrega un término para la velocidad de acumulación de A en el fluido:

$$-u \frac{\partial(C_A)_b}{dz} = r_p \rho_B + \epsilon_B \frac{\partial(C_A)_b}{\partial t} \quad (14-29)$$

donde ρ_B = densidad del lecho de partículas

$r_p \rho_B$ = velocidad total por unidad de volumen de reactor

u = velocidad superficial en la dirección del flujo

La Ec. (14-10) proporciona la velocidad por partícula. Para partículas esféricas empaquetadas con una fracción de espacios vacíos ϵ_B , el número de partículas por unidad de volumen es $3\epsilon_B/4\pi r_p^3$, por lo que

¹⁶ J. B. Rosen, *J. Chem. Phys.*, 20, 387 (1952); *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1590 (1954); H. C. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1664 (1944); N. K. Heister y T. Vermeulen, *Chem. Eng. Progr.*, 48, 505 (1952); S. Masamune y J. M. Smith, *AIChE J.*, 10, 246 (1964); *AIChE J.*, 11, 34 (1965); *Ind. Eng. Chem., Fund. Quart.*, 3, 179 (1964).

¹⁷ M. Sagara, S. Masamune y J. M. Smith, *AIChE J.*, 13, 1226 (1967).

$$r_p \rho_B = \frac{3\varepsilon_B k (r_c/r_s)^2 (C_A)_b}{r_s [1 + (r_c^2/r_s^2)(k/k_m) + (kr_c/D_e)(1 - r_c/r_s)]} \quad (14-30)$$

Entonces, la Ec. (14-29) se transforma en

$$-u \frac{\partial (C_A)_b}{\partial z} = \frac{3\varepsilon_B k (r_c/r_s)^2 (C_A)_b}{r_s [1 + (r_c^2/r_s^2)(k/k_m) + (kr_c/D_e)(1 - r_c/r_s)]} + \varepsilon_B \frac{\partial (C_A)_b}{\partial t} \quad (14-31)$$

Esta ecuación expresa $(C_A)_b$ en términos del radio r_c del núcleo sin reaccionar, que es la función del tiempo descrita por la Ec. (14-14). Las Ecs. (14-31) y (14-14) establecen $C_{A_b}(t, z)$ y $r_c(t, z)$. Las condiciones límite son

$$(C_A)_b = (C_A)_0 \quad \text{a } z = 0 \quad \text{para } t \geq 0 \quad (14-32)$$

$$r_c = r_s \quad \text{a } t = 0 \quad \text{para } z \geq 0 \quad (14-33)$$

Estas ecuaciones pueden resolverse numéricamente para obtener curvas de la forma mostrada en la Fig. 14-6. El valor de $r_c(t, z)$ que resulta, puede convertirse a $x(t, z)$ por medio de la Ec. (14-20).

Nótese que, si $(C_A)_b$ es esencialmente constante, lo que corresponde a un gran exceso del reactante A la Ec. (14-31) desaparece y la resolución de la Ec. (14-14) es la misma que se dio en la Sec. 14-4; esto es, la Ec. (14-19) o la (14-19a) en términos de la conversión.

Reactor de lecho móvil. Un segundo tipo de reactor en el que C_b puede variar con la posición es de tipo de *lecho móvil*. Los hornos inclinados o verticales y los reactores de transporte con flujos de fluido y sólido a contracorriente o con corrientes concurrentes (Fig. 14-7), son ejemplos típicos. En estos casos se logra el estado estable en cuanto a que las propiedades en cualquier punto del lecho no cambian con el tiempo. El comportamiento de este tipo de reactor puede describirse en una forma relativamente simple, siempre y cuando tanto la fase fluida como la sólida estén en flujo tapón. En estas condiciones, el tiempo de residencia es el mismo para todas las partículas. Está relacionado con un elemento Δz del reactor por medio de la expresión

$$\Delta t = \Delta \theta = \frac{(\text{vol. de partículas})}{(\text{vel. vol. de flujo de part.})} = \frac{A_c(\Delta z)(\epsilon_s)}{(\text{vel. flujo masa}) \rho_s} \quad (14-34)$$

$$\Delta t = \frac{\epsilon_s \rho_s}{G_s} \Delta z$$

o bien

$$dt = \frac{\epsilon_s \rho_s}{G_s} dz \quad (14-35)$$

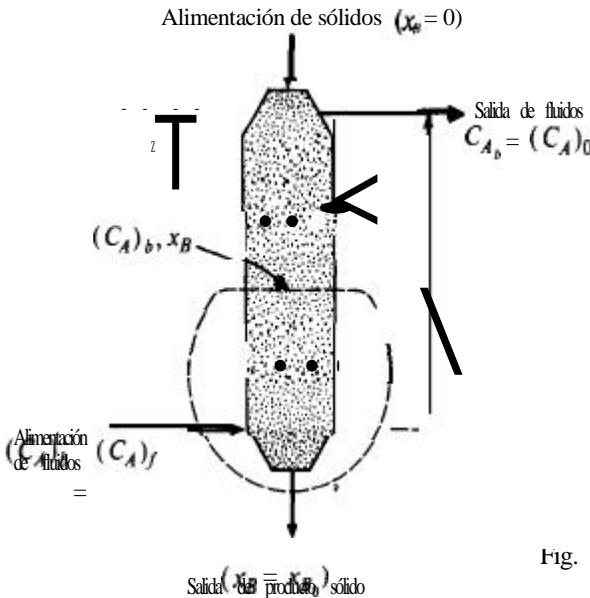


Fig. 14-7 Reactor de flujo a **contra-** corriente y lecho móvil.

donde z = longitud del reactor (desde la entrada de los sólidos)
 ϵ_s = retención fraccionaria de sólidos (fracción del volumen de reactor ocupada por sólidos)
 G_s = velocidad superficial de masa de los sólidos a z
 ρ_s = densidad de las partículas (se supone constante)
 A_c = área de la sección transversal de la columna
 valor en Ec. (14-14),

Al sustituir dt por este la se obtiene la variación de r_c con la longitud del reactor z , siempre y cuando sea valido el concepto del núcleo menguante. El resultado es

$$\frac{dr_c}{dz} = \frac{\epsilon_s b M_B k (C_A)_b}{G_s [1 + (r_c^2/r_s^2)(k/k_m) + (kr_c/D_e)(1 - r_c/r_s)]} \quad (14-36)$$

El radio r_c puede escribirse en términos de la conversión por medio de la Ec. (14-20). En esta forma, la (14-36) es

$$\frac{dx_B}{dz} = \frac{3\epsilon_s b M_B k (C_A)_b (1 - x_B)^{2/3}}{G_s r_s \{ 1 + (k/k_m)(1 - x_B)^{2/3} + (kr_s/D_e)(1 - x_B)^{1/3} [1 - (1 - x_B)^{1/3}] \}} \quad (14-37)$$

Antes de poder integrar la A debe expresarse en términos de x_B . Un balance de masa del reactante alrededor de una sección del reactor que incluya la parte inferior (Fig. 14-7) proporciona esta relación. Dicho balance es

$$u[(C_A)_f - (C_A)_b] = \frac{G_s}{bM_B} (x_{B_0} - x_B) \quad (14-38)$$

0

$$(C_A)_b = (C_A)_f - \frac{G_s}{ubM_B} (x_{B_0} - x_B) \quad (14-39)$$

En este caso, u es la velocidad superficial axial del fluido (constante en el reactor para flujo tapón), x_{B_0} es la conversión de B en los sólidos que salen del reactor, y $(C_A)_f$ es la concentración de A en la alimentación. Podemos ya incluir la **Ec.** (14-39) en la **Ec.** (14-37) e integrar la **expresión** resultante desde $x_B = 0$, para obtener la conversión de B para cualquier longitud de reactor. Sin embargo, si el proceso es **isotérmico** y se produce una mol de material gaseoso E por cada mol de reactante gaseoso A , la velocidad u será constante (excepto por el efecto de la variación de presión) en todo el reactor. No obstante, G_s casi siempre es variable, pues el peso molecular del producto F será diferente al del reactante B . Sucede de todas formas, que G_s puede expresarse en términos de la velocidad de masa de los sólidos en la alimentación y la conversión x_B (véase el Prob. 14-10). Se requiere un procedimiento de tanteos, pues la conversión de salida deseada se presenta en la **Ec.** (14-39). Se puede suponer un valor de x_{B_0} y evaluar el perfil x - z . Cuando la conversión a $z = L$ concuerda con el valor supuesto, no es necesario continuar los tanteos. Si se requiere la longitud de reactor para lograr una cierta conversión, no es necesario aplicar el procedimiento de tanteos (Ej. 14-3).

Ejemplo 14-3. Se desea diseñar un reactor de lecho móvil a contracorriente, con un flujo descendente de sólidos y ascendente de gas, tal como lo ilustra la Fig. 14-7, para la reducción de granúlos de FeS_2 a FeS (véase el Ej. 14-1). El reactor operará a 1 atm de presión con régimen isotérmico a 495 °C. El diámetro del reactor deberá ser 0.90 m con una velocidad de flujo de gas de 2.6 m^3/s de una mezcla de 70% de CO_2 y 30% de H_2 (el CO_2 es inerte). Por la parte superior del reactor se alimentaran granúlos relativamente grandes y especialmente preparados, de 0.01 m (esferas equivalentes) a una velocidad de 0.5 kg/s .

Los granúlos de FeS_2 tienen una reactividad alta y forman una capa muy porosa de FeS durante la **reacción**. La constante de velocidad es cien veces mayor que la dada por la **Ec.** (C) del Ej. 14-1. La difusividad efectiva para los poros grandes de la capa de producto de FeS será $3.6 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$.

Desprecie la resistencia externa a la **difusión** y cualquier **variación** del diámetro total del granulo a medida que se verifica la **reacción**. La fracción de sólidos ϵ_s en el lecho será 0.5. Suponga que la densidad del granulo es constante e igual a la del FeS_2 , esto es, $5.0 \times 10^3 \text{kg/m}^3$. Puesto que el peso molecular del FeS difiere poco del correspondiente al FeS_2 , considere G_s como constante e igual al valor que tiene la alimentación ($x_0 = 0$).

Calcule la longitud de reactor que se requiere para una **conversión** del 70% del FeS_2 a FeS .

SOLUCIÓN: Supóngase que ambas corrientes están en flujo tapón y que se puede aplicar el modelo de núcleo menguante para la velocidad total. Entonces, la Ec. (14-37) es válida para A siendo el hidrógeno y B el FeS_2 .

La concentración de hidrógeno en la alimentación es

$$\begin{aligned}(C_{\text{H}_2})_f &= \frac{1(0.30)}{R_g T} = \frac{1}{82(495 + 273)} = 4.76 \times 10^{-6} \text{ mol g/cm}^3 \\ &= 4.76 \times 10^{-3} \text{ mol kg/m}^3\end{aligned}$$

La velocidad del gas y la velocidad de masa del sólido en la alimentación serán:

$$u = \frac{2.6}{(\pi/4)(0.9)^2} = 4.09 \text{ m/s}$$

y

$$G_s = \frac{0.5}{(\pi/4)(0.9)^2} = 0.786 \text{ kg/(m}^2\text{)(s)}$$

Puesto que $b = 1$, $M_B = 120$ para el FeS_2 , y $x_{B_0} = 0.7$, por lo que la Ec. (14-39) se transforma en

$$\begin{aligned}(C_{\text{H}_2})_b &= 4.76 \times 10^{-3} \frac{0.786}{4.09(1)120} (0.7 - x_B) \\ &= 4.76 \times 10^{-3} - 1.61 \times 10^{-3} (0.7 - x_B)\end{aligned} \quad (\text{A})$$

En base a la Ec. (C) del Ej. 14-1,

$$\begin{aligned}k &= 100(3.8 \times 10^5) \exp[-30,000/R_g(768)], \text{ cm/s} \\ &= 1.08 \times 10^{-1} \text{ cm/s, or } 1.08 \times 10^{-3} \text{ m/s} \\ kr_s/D_e &= \frac{1.08 \times 10^{-3}(0.01/2)}{3.6 \times 10^{-7}} = 15\end{aligned}$$

Puesto que la difusión externa es insignificante, k_m es muy alta y el término de k_m en la Ec. (14-37) tiende a cero. Entonces, sustituyendo $(C_{\text{H}_2})_b$ por la Ec. (A) y otros valores numéricos, se obtiene

$$\begin{aligned}\frac{dx_B}{dz} &= \frac{3(0.5)(1)(120)1.08 \times 10^{-3} [4.76 - 1.61(0.7 - x_B)] 10^{-3} (1 - x_B)^{2/3}}{0.786(0.01/2) [1 + 15(1 - x_B)^{1/3}][1 - (1 - x_B)^{1/3}]} \\ \frac{dx_B}{dz} = f(x_B) &= 49.5 \times 10^{-3} \frac{[4.76 - 1.61(0.7 - x_B)](1 - x_B)^{2/3}}{1 + 15(1 - x_B)^{1/3}[1 - (1 - x_B)^{1/3}]} \quad (\text{B})\end{aligned}$$

En la parte superior de la columna, $x_B = 0$ y la Ec. (B) conduce a

$$\frac{dx_B}{dz} = 49.5 \times 10^{-3} \frac{4.76 - 1.61(0.7)}{1} = 0.18 \text{ m}^{-1}$$

Si esta velocidad de aumento de la conversión con la longitud del reactor fuera igual en todo el reactor, se necesitaría una columna de solamente $0.7/0.18 = 3.9$ m para un 70% de conversión. Sin embargo, dx_B/dz disminuye con z . A medida que se acumula una capa de **FeS** en las partículas, la resistencia a la difusión de la transferencia de hidrógeno a través de dicha capa comienza a aumentar. Esto reduce la velocidad total de reacción. Por tanto, en la zona de alimentación en el fondo, $x_B = 0.7$, y la Ec. (B) nos da

$$\frac{dx_B}{dz} = 49.5 \times 10^{-3} \frac{4.76(0.3)^{2/3}}{1 + 15(0.3)^{1/3}[1 - (0.3)^{1/3}]} = 0.024 \text{ m}^{-1}$$

Para determinar la longitud de reactor requerida, podemos escribir la Ec. (B) en forma integrada como

$$\int_0^L dz = \int_0^{0.7} \frac{dx_B}{f(x_B)}$$

o bien

$$L = \int_0^{0.7} \frac{dx_B}{f(x_B)} \quad (\text{C})$$

donde $f(x_B)$ se define en la Ec. (B). La integración numérica nos da

$$L = 14 \text{ m}$$

PROBLEMAS

141. Se investiga una **reacción** gas-sólido no catalítica del tipo discutido en la Sec. 14-3, midiendo el tiempo requerido para la conversión completa del clido B en función del diámetro de partícula. Los resultados son como sigue:

Sec. 14-3, mi-

Diámetro de partícula, mm	0.063	0.125	0.250
Tiempo para conversión completa, min	5.0	10.0	20.0

Si la resistencia a la **difusión** de la fase gaseosa alrededor de la partícula es despreciable, ¿qué mecanismo controla a la velocidad de **reacción**?

¿qué

142 En mediciones para una reacción del tipo discutido en la **Sec.** 14-3, el tiempo requerido para conversiones iguales es directamente proporcional al diámetro de partícula a conversiones bajas, pero se vuelve proporcional al cuadrado del **tamaño** de partícula a medida que la conversión aumenta. **¿Qué** se puede decir sobre el mecanismo que controla a la velocidad? La resistencia a la difusión en el gas que rodea a las partículas es nuevamente despreciable.

143 La reacción descrita en el Prob. 14-1 se va a llevar a cabo haciendo pasar el gas **reactante** cruzando sobre una malla móvil que transporta las partículas sólidas. La velocidad de la malla es tal que las partículas están expuestas a la corriente gaseosa durante 9 **min**. Considerando la distribución de **tamaños** de partícula que se da a continuación, **¿cuál** será la conversión promedio a la salida del reactor? **¿Cuál** será la conversión para las partículas de 0.063 mm?

Diámetro de partículas mm	0.063	0.125	0.250	0.500
% en peso	25	35	35	5

La composición del gas no cambia significativamente durante el flujo por la malla.

144 Una alimentación sólida de partículas esféricas de $\frac{1}{4}$ plg de **B** puro va a reaccionar en un horno giratorio (por ejemplo, un horno de cal o de cemento). El gas **A** en contacto con los sólidos es de composición uniforme. La totalidad del proceso se efectúa en condiciones isotérmicas. La reacción es de primer orden con respecto a **A**, irreversible y con la siguiente estequiometría:



La sustancia **B** no es porosa, pero el producto **C** forma una capa porosa alrededor del núcleo sin reaccionar, a medida que se verifica la reacción. En el horno, los sólidos se mueven con flujo tapón de un extremo al otro de la unidad a una velocidad de 0.1 plg/s. Se desea **diseñar** un horno para obtener un 90% de conversión de **B**.

Los estudios a **pequeña** escala de esta reacción, indican que la resistencia a la difusión entre la superficie de la partícula y el gas es despreciable. En un reactor por lotes con agitación, operado a la misma temperatura y composición de gas, se obtuvieron los siguientes datos:

Una conversión de 87.5% en 1 h al usar partículas de $\frac{1}{8}$ plg.

Una conversión de 65.7% en 1 h 24 **min** con partículas de $\frac{1}{4}$ plg.

(a) Calcule la longitud requerida para el horno. (b) En el futuro, es posible que sea necesario usar una alimentación de **B** consistiendo de 20% en peso de partículas de $\frac{1}{8}$ plg, 50% en peso de partículas de $\frac{1}{4}$ plg y 30% en peso de partículas de $\frac{3}{8}$ plg. Calcule la conversión promedio en el producto de esta alimentación mezclada, usando el reactor **diseñado** en la parte (a).

14-5. Una planta produce **HCl** y **Na₂SO₄** a partir de sal y ácido sulfúrico en un reactor de transporte (Fig. 14-5). El reactor opera a unos 900 °F, por lo que el **NaCl** y el **Na₂SO₄** son sólidos, el **HCl** es gas y el **H₂SO₄** existe como **H₂O** y **SO₃** gaseosos (véase el Ej. 14-2). El **H₂O** está presente en gran exceso: En condiciones normales, el tiempo de residencia de las partículas ($r_p = 0.05$ cm) en el reactor es 10 s, y la conversión de **NaCl** es 100%. Se obtiene un nuevo suministro de sal que tiene partículas del doble de diámetro que el material normal. Si la velocidad de los sólidos y los gases y todas las demás condiciones de operación se mantienen constantes, **¿cuál** tendría que ser el tiempo de residencia para obtener una conversión completa de las nuevas partículas de sal?

Existe una diferencia de concentración de SO_3 despreciable entre el gas global y la superficie de las partículas. Las partículas permanecen esféricas y de diámetro constante, independientemente de la conversión a Na_2SO_4 . A diferencia de la situación en el Ej. 14-2, se espera que la resistencia a la reacción en la interfase de la sal, aunque significativa, no sea el **factor que** controla para ninguno de los **tamaños** de partícula de la sal. La reacción química es de primer orden con respecto al SO_3 . La difusividad del SO_3 a través de la capa de NaSO_4 es de $0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$, y la constante de velocidad de primer orden de la reacción es $0.5 \text{ cm}/\text{s}$. El reactor opera totalmente isotérmico.

146 La reducción del FeS_2 a FeS se lleva a cabo en un reactor tubular con flujo ascendente de hidrógeno y descendente de sólidos. El reactor operará a $495 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm de hidrógeno puro. Para estas condiciones, la resistencia a la difusión en fase gaseosa es despreciable. La **difusividad** de hidrógeno en la capa de producto, y la constante de velocidad de reacción en la superficie del FeS_2 tendrán los mismos valores del Ej. 14-1. Los **tamaños** y las **DTR para las partículas** en el reactor son:

Raio de partículas, mm	0.05	0.10	0.15	0.20
Fracción de peso	0.10	0.30	0.40	0.20
Peso de residencia $\theta/\bar{\theta}$	1.40	1.10	0.95	0.75

Pudiéndose suponer que la fracción molar de hidrógeno en el gas es constante y unitaria, **¿cuál** será la conversión promedio de FeS_2 a FeS en un reactor con un tiempo medio de residencia de **60 min**?

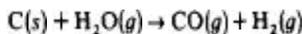
147. A. Reconsidere el Ej. 14-3 para una alimentación de gas de $2.6 \text{ m}^3/\text{s}$ de hidrógeno puro. **¿Qué** conversión de FeS_2 se lograría en un reactor de 14 m de longitud? Todas las demás condiciones son las mismas que las del Ej. 14-3.

B. Si se usara un reactor de 14, y la conversión de 70% fuera adecuada, **¿cuánto** aumentaría la velocidad de los sólidos si la alimentación de gas fuera hidrógeno puro en vez de **30%** de H_2 y **70%** de CO_2 ?

148 A. **¿Cuál** es el tiempo de residencia de las partículas en el reactor del Ej. 14-3?

B. **¿Cuál** sería el tiempo de residencia en la parte B del Prob. 14-7?

149. En los tratamientos cuantitativos y los ejemplos de este capítulo, los productos de la **reacción** siempre contenían un sólido. Considérese una reacción de gasificación de hulla del siguiente tipo:



donde sólo se obtienen productos gaseosos. Este tipo de reacción también podría corresponder a la regeneración de carbón activado envenenado usando vapor de agua, reemplazando $\text{C}(s)$ por la sustancia **orgánica** adsorbida en el carbón activado.

A. Obtenga una expresión para la gasificación de hulla, análoga a la **Ec. (14-19a)**, mostrando cómo varía con el tiempo de reacción la conversión de C.

B. **¿Qué** formas de la ecuación **obtenida** en la parte A son aplicables cuando

- (1) la velocidad total está controlada por la transferencia de masa;
- (2) la resistencia externa a la transferencia de masa es despreciable?

14-10. Considere un reactor de gasificación de hulla de lecho móvil operando a contracorriente (Fig. 14-7). Suponga que la única reacción es la del Prob. 14-9. Obtenga una

ecuación diferencial, **análoga** a la **Ec. (14-37)**, que relacione el grado de **gasificación** con la longitud del reactor. En contraste con el **Ej. 14-3**, la velocidad de masa **G**, de los sólidos puede variar notablemente a lo largo de la longitud del reactor. Tome en cuenta esta variación expresando **G** en términos de la velocidad de alimentación de sólidos y la conversión de la hulla. Nótese también que, al integrar la ecuación diferencial, la velocidad **u** del gas puede variar en forma significativa a lo largo del reactor, pues se forman dos moles de gas por cada mol de vapor de agua que se consume.

INDICE

Aceraldehído, descomposición de, 121, 147, 312

Aceite de ricino **acetilado, descomposición**
del, 269

Acetona

descomposición fotoquímica de, 259

Acido

fórmico, 163

propiónico, 249

Acrilonitrilo, 211

Actividad **catalítica**, ensayos de, 728

Adsorción

área superficial para la, 385

calor de, 371-374

coeficiente de **condensación** para la, 375

constante de equilibrio, 370-372

de benceno sobre gel de sílice, 379

de benzaldehído sobre **partículas** de carbón,
518

de hidrogeno sobre cobre, 379, 381

de hidrogeno sobre Kieselguhr, 377

de n-butano sobre gel de **sílice**, 375

disociativa, 421

efecto de la temperatura, 367

en capas múltiples, 387

365

física, velocidad de, 377

isotermas de, 369-375

quimioadsorción, 365

Alcoholación, 5 **I**

Alilo, cloruro de, 274, 288

Alúmina, propiedades de las partículas de, 393

Amoníaco, síntesis de, 56

Análisis

cinéticos

con métodos diferenciales, 89, 95

con métodos integrales, 88, 93 **4**

de regresión lineal, 436

regresivo, 434-437

termogravimétrico, 740

Anhídrido acético, **hidrólisis** de, 210, **311**

Area superficial

de **catalizadores**, 385

de **moléculas** adsorbidas, 388

Arranque de **reactores semicontinuos**, 297-306

Arrhenius

ecuación de, 70-72

número de, 580

Benceno

cloración de, **115**

deshidrogenación de, 196

Boehmita ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), 404

Butadieno, 59, 122, 312

Calor

de **adsorción**

contra superficie, 374

de **hidrógeno** sobre **catalizador**

de **níquel**, 378

efecto del recubrimiento de la superficie

sobre el, 374

isotérico, 373

y energías de activación, 377

de reacción, 30

Calores

de **combustión**, 31

de formación, 31

de reacción, 31

Carbono, disulfuro de, 175-177, **184-185**

Catalizadores

área BET de los, 385

área superficial **con** el **método** BET, 385

- área superficial de los, 385-391
cálculo de porosidades de los, 391-395
 clasificación de los, 408
 de bohemita, propiedades de los, **404**
 de carbón activado (para la oxidación de **SO₂**), 495-499
 de HF, para isomerizaciones, 161
 de plata porosa, 397
 densidad sólida de los, 391
 desactivación de, 443-446
 distribución de volumen de los poros
 en los, **395-406**
 función dual de los, 410
 inhibidores de los, 412
 macroporos en los, 393-394
 microfotografías electrónicas de, 397
 microporos en los, 393-394
 para la oxidación de ácido acético, 438
 para reacciones diversas, **408**
 porosidad de los, 402
 portador de, 383
 promotores de los, 412
 radio promedio de poros de los, 405
 selectividad de los, 586-591
 soportes (o portadores) de, 383, 411
 superficie externa de los, 384
 venenos de los, 413
 volumen de espacios **vacíos** de los, 391
- Carálisis**
 características de la, 361
 centros activos de, **360**
 homogénea, 167, 361
 heterogénea, teorías de la, **407-409**
 naturaleza de la, **360**
negativa, 362
 por microorganismos, 362
teoría de los semiconductores de la, **407**
- Cinética**
 a partir de datos de presión total, 172-174
 conceptos de, 61
 de las reacciones y el efecto de la
 transferencia de masa, 458-459
 de polimerización, 215
 de reacciones catalíticas heterogéneas, **460**
 de reacciones en cadena, 83-87
 efecto de la temperatura sobre, 69
 efecto de la transferencia de masa
 sobre la, **457-459, 608-616**
 etapa controladora de la, 66
 formulación de Langmuir-Hinshelwood, 420
fotoquímica, 85
teoría de las colisiones, 77
teoría del estado de transición, 79
 teorías de la, 77-83
 y **termodinámica**, 28
- Cloración**
 de benceno, 115
 de propano, 84
 de propileno, 274
 Cloruro de alilo, producción de
 en reactores de flujo tubular, 274
 en reactores de tanque con agitación, 288
 Coeficientes de transferencia de calor, en
 reactores de lecho fijo
 correlaciones para los, **460, 660**
 del fluido a partículas catalíticas, 460
 Colisiones, teoría de las, 77-79
 Combustión, calores de, 31
 Concentración, diferencia de, entre el fluido
 y la partícula catalítica, 463-468
 Condensación, coeficiente, 376
 Condiciones de operación estable
 para partículas catalíticas, 473-479
 para reactores de tanque con agitación,
 292-299
 Conductividad térmica efectiva
 a partir de perfiles de temperatura, 725
 en reactores de lecho fijo, 674
 térmica en **gránulos** catalíticos, 549-553
 Conductividades térmicas en **reactores**
 fijo, 673
 Conservación
 de la masa en reactores, 138
 ecuaciones de
 para la energía, 265
 para la masa, 138
 Constantes de equilibrio
 definición termodinámica de las, 36
 para adsorción, 421
 para **desorción**, 424
 para reacciones superficiales, 424
 Control (de reactores), 132
 Conversión
 definición, 28
 en el modelo de tanques con agitación
 en serie, 341
 en reacciones **múltiples**, **135-138**
 en reactores con recirculación, **242, 240,**
 342-344
 en reactores no ideales, 336
 equilibrio de, 29, 30
 para flujo segregado, 337
 por el modelo de **dispersión** axial, **339-340**
- Cracking**
 de **butenos**, 248, 252
 técnico de **butenos**, 248
 técnico de hidrocarburos, 313
- Datos** cinéticos
 análisis de, 88-110, 433-437

interpretación de, 174

precisión de los, 119

- de respuesta, interpretación de los
 - con el modelo de dispersión axial, 329-333
 - con el modelo de tanques con **agitación** en serie, 333-336
 - por medio de funciones de entrada escalonada, 322
 - por medio de pulsaciones de entrada, 323
- de velocidad (reacciones catalíticas)

interpretación de, 606

y transferencia externa de masa, 611-614

Desactivación

- caralirica, tratamiento cuantitativo de la 443-446
- (de catalizadores), velocidades de, 444-446

Descomposición

- de aceite de ricino, 268
- de fosfina, 313

térmica, 248, 252, 313

Deshidrogenación

- de buteno, 59, 312
- de **etilbenceno**, 653-657

Desorción

- de O_2 en agua, 520
- velocidades de, 423

Desviaciones

- de flujo ideal
 - con el modelo de **dispersión** axial, 329-332
 - con el modelo de reactor con recirculación, 343-344
 - con el modelo de tanques con **agitación** en serie, 333-336
- de los reactores ideales, 149-155

Difusión

- en catalizadores porosos
 - aparatos para medir la, 537
 - factor de tortuosidad, 539
 - método dinámico para, 537
 - modelo de poros en desorden, 539
 - modelo de poros paralelos, 538
- en gránulos de **alúmina**, 542
- en líquidos, 461
- en mezclas gaseosas binarias, 525
- en **partículas** de Vycor, 544
- en poros **cilíndricos**, 525
- en reacciones fluido-sólido no catalíticas, 740-745
- superficial, 545-548

Difusividades

- combinación** de, 526
- de Knudsett, 525, 527-532
- ecuación** de Chapman-Enskog para, 528
- efectivas, 523
- ett catalizadores porosos, 536

en **líquidos**, 509, 535

globales, 525

superficiales, 546

Dimerización de butadieno, 122

Diseño

- de proceso, 4
- de reactores, 261-312, 658-684
 - cálculos numéricos
 - con el método de **Runge-Kutta**, 204
 - 236, 270, 656, 667
 - por resolución de ecuaciones diferenciales, 674
 - conceptos de, 133-135
 - de flujo, **143-149**, 196-210
 - de lecho fijo
 - adiabáticos, 652-657
 - de **operación isotérmica**, 641-652
 - modelo bidimensional, 672-685
 - modelo unidimensional, 658-673
 - de lecho fluidificado, 691-699
 - de lecho percolador, 709-722
 - de suspensión, 700-708
 - de tanque con **agitación**, 139, 143, 209-222
 - estructura del, 626
 - métodos gráficos para tanques con
 - agitación** en serie, 220
 - no isolérmicos
 - heterogéneos, **660-685**
 - homogéneos, 261-3 **11**
 - no **isotérmicos** y no adiabáticos
 - modelo bidimensional, 673-685
 - modelo unidimensional, 658-673
 - para reactores por lotes, 140, 166-177
 - transferencia de calor en las paredes**, 660

Dispersión axial

- efecto sobre la conversión, 340-342
- modelo de, 329

Distribución

- de tiempos de residencia
 - a partir de datos de respuesta, 321-325
 - definición, 318-325
- efectos en la conversión para diversas
 - cinéticas, 336-337
- para reactores de tanque con **agitación**, 325-326
- para reactores ideales, 325-326
- simulación** de, 345
- del volumen de poros
 - en partículas de alúmina, 404-405
- medición** de la, 396-406

Divergencia, teorema de la, 146

Ecuación

- de continuidad, 145
- de Chapman-Enskog, 528

770 Índice

- de Kelvin, 402
 - de **Van't Hoff**, 37, 70
 - Ecuaciones de conservación de la energía
 - generales, 265
 - para reactores de flujo tubular, 273
 - para reactores de tanque con agitación continua, 288
 - para reactores por lotes, 267
 - para reactores semicontinuos, 297
 - de **Monod**, 251
 - de velocidad, ley de potencias, 419
 - a partir de datos de laboratorio, 88-110, **172-174**, 184-196
 - de orden cero, 89
 - de primer orden, 89
 - de segundo orden, 91
 - de tipo Monod, 251
 - efecto de la desactivación sobre las, 443-446
 - formulación de Langmuir-Hinshelwood, 420
 - para reacciones catalíticas, 433-443
 - para reacciones **redox**, 437
 - para reacciones reversibles, 98
 - Efectos externos del **transporte**, 463-471
 - Energía
 - de activación
 - definición de, 70
 - efecto de la transferencia de masa sobre la, 457, 573
 - efecto sobre la selectividad, 477
 - para adsorciones y **desorciones**, 377
 - para la **hidrogenación** de etileno, 73
 - y calores de reacción, 72
 - Energía libre
 - de formación, 38
 - de reacción, 35
 - Enfriamiento de reactores, 52, 155
 - Entalpia**, variación de, en los reactores, 267, 273, 289, 297
 - Envenenamiento (catálisis), 413
 - efecto sobre las velocidades de reacciones catalíticas, 592
 - en las bocas de los poros, 594
 - uniforme de catalizadores, 594
 - catalítico, 413
 - como función del tiempo, 597
 - etapas en el proceso de, 409-410
- Equilibrio
- de reacciones múltiples, 43
 - químico, 35, 42
 - y velocidades de **reacción**, 81-83
- Escalación, 24, 314
- Estado
 - activado, 71, 79
 - de transición, 71, 79
- Espacios vacíos, 391-396
- Etileno
 - hidrogenación de, 73
 - óxido de, 33
- Factor preexponencial, 70
- Factores de efectividad
 - a partir de datos de laboratorio, 614-615
 - combinados con **t transferencia** externa de masa, 567
 - con condiciones límite no uniformes, 602
 - criterios para la importancia de los, 560-561
 - definición de los, 553
 - determinación experimental de los, 563-569
 - ecuaciones para los (reacciones de primer orden), 556
 - efecto de la forma de las **partículas** en los, 567
 - efecto del tamaño de las partículas, 567
 - en catalizadores envenenados, 592-597
 - en gránulos de sílice-alúmina, 561
 - módulo de Thiele, 555
 - no **isotérmicos**
 - ecuaciones para los, 579-582
 - valores experimentales de los, 583
 - para la **oxidación** de ácido acético, 575
 - para módulos de Thiele altos, 556
 - para poros llenos de líquido, 565-574
 - para reacciones reversibles, **558-560**
 - paracinetas no lineales, 558
 - térmicos, 601
 - y selectividad, 586-591
- Formación, calores de, 31
- Formaldehído, 258
- Fotocloración, 85, 253
- Fotoquímica, 85
- Flujo
 - segregado, **conversión** para, **337-340**
 - tapón, reactores de balances de masa para, 144-149
 - definición, 143
- Grado de **verificación** de una **reacción**⁶²
- Henry, constante de la ley de, para oxígeno en agua, 496
- Hidrosulfurización, 52
- Hidrogenación
 - de bromo, 129
 - de etileno, 74
 - de nitrobenzono, 664-668
- Hidrólisis del anhídrido acético, 210-31 **1**

- Inhibidores (de catálisis), 412
 intragranular, transferencia de masa
 efecto sobre el orden de la reacción, 574
 efecto sobre la energía de **activación**, 575
 Interpretación de datos de velocidad, 606
 Isomerización de n-hexano, 475
 Isopreno, 258
 Isotermas de adsorción
 de Freundlich, 374
 de Langmuir, 369-372
 de Temkin, 373
tipos de, 373
- Knudsen, **difusión** de, 527-532
 Kolmogoroff, teoría de, 493
- Lechos fluidificados
 modelo de gas burbujeante para, 480, 694
 tipos de flujo en los, 479
 transferencia de masa en los, 480
 Leonard-Jones, parámetros de, 529
- Macroporos de gránulos de alúmina, 392-394
 Mecanismo
 de reacciones, 26, 64
 etapa controladora de un, 66
 para reacciones catalíticas, 435, 442
 Metano a partir de CO y H_2O , 46
 Metanol, reacción de síntesis del, 657
 Método de Euler, 201, 278
 Métodos
 gráficos para reactores en serie, 720
 numéricos para velocidades de reacciones catalíticas, 434
 Mezclado en los reactores
 conceptos de, 317-320
 modelo de dispersión axial, 329
 Micromezclado en los reactores, 317-318
 Microporos en los gránulos de alúmina, 393
 Modelos de reactores para reacciones **fluidos**
 sólido **no** catalíticos, 738
- Neopentano, 59
 Nitrógeno
 descomposición del dióxido de, 126
 óxidos del, reacciones de los, 66
 Núcleo menguante, modelo de, 740
- Olefinas, alcoholación** de, 51
 Óptimas, gráficas de temperatura, 308
 Optimización, 721-724
 Orden de una reacción, 63
 Oxidación
 bacteriana, 251, 362
 de soluciones de ácido acético, 438
 de soluciones de ácido fórmico, 450, 521
 mecanismo de la oxidación de **CH_3COOH** , 438
 Ozono, descomposición del, 128
- Partículas catalíticas, condiciones estables de operación para, 472
 Pecclet, números de
 axiales, definición, 644
 en reactores de lecho fijo, 645
 radiales, definición, 644
 n-pentano, 59
 Perfiles
 de conversión
 para reacciones endotérmicas, 264
 para reacciones exotérmicas, 262, 263
 de temperatura
 en reactores para cloruro de alilo, 282
 óptimos, 306-311
 para reacciones endotérmicas, 264
 para reacciones exotérmicas, 262-263
 de temperatura óptimas, **307-311**
 de velocidad
 para reacciones endotérmicas, 264
 para reacciones exotérmicas, 263
- Planta piloto, 24
 Polimerización
 de etileno, 52
 en reactores de tanque con agitación, 215
 reactores de, 52
 Porosidad en gránulos catalíticos, 391
 Porosímetro (de mercurio), 398
 Precisión de los datos, 119
 Probabilidad de adherencia, 375
 Proceso Deacon, 449
 Procesos
 de transporte
 en procesos heterogéneos, 351-353
 en reactores de lecho fijo, 649, 692
 heterogéneos, 351
 Promotores, 412
 Propiedades
 catalíticas (física), **385-406**
 críticas, tabla de, 529
 Pulsación, mediciones de respuesta, 332-333
- Quimioadsorción
 de hidrógeno, 386
 no activada, 377
- Radio de poros (en gránulos catalíticos)
 a partir de volumen, 405
 valor medio del, 405
 Reacción ortoparahidrógeno, 101

Reacciones

- acrilonitrilo** e isobutileno, 212
- alcoholación**, 359
- alcohol **terbutílico**, 123
- autocatalíticas, 362
- azida metílica, 122
- azufre y metano, 162, 175-177, 184-196
- bisfenol** a partir de fenol, 449
- bromuro de hidrógeno, **128**
- bromuro de terbutilo, 123
- catalíticas
- análisis de velocidades de, 433-443
 - ecuaciones de velocidad para, 419
 - mecanismo de las, 362
- cloración de benceno, 116
- cloración de propano, 85
- cloro a partir de HCl, 449
- cloruro de alilo de propileno, 274
- complejas, II 1
- consecutivas, 112
- cracking catalítico de gasoil, 599
- cracking catalítico de octano, 599
- cracking de **butenos**, 248, 252
- cracking térmico, 313
- de esterificación, 169
- de fermentación, 362
- de formación de cloruro de etilo, 447
- de formación de cloruro de vinilo, 446
- de tres fases (véanse Reactores percoladores y de suspensión)
- de suspensión, 359
- descomposición de acetaldehído, 147, 180-184
- descomposición de ácido fórmico, 163
- descomposición de diazobenceno, 126
- descomposición de éter dietílico, 125
- descomposición de éter dimetílico, 248
- descomposición de fosfina, **248**, 313
- descomposición de **HI**, 106
- descomposición de **N₂O**, 125
- descomposición de **N₂O₄**, 250
- descomposición de **NO₂**, 127
- descomposición de ozono, 128
- deshidratación** de etanol, 424
- deshidrogenación catalítica de butano, 600
- deshidrogenación de benceno, 197
- deshidrogenación de butilenos, 154
- deshidrogenación de etilbenceno, 653
- dimerización de butadieno, 122
- dimerización de etileno, 633
- disociación de **SO₂Cl₂**, 248
- elementales, 65
- en cadena, 83-88
- en reactores de lecho percolador, 508-513
- estireno a partir de etilbenceno, 653
- fluido-sólido catalíticas, 419
- fluido-sólido no **catalíticas**
- aparatos para las, 739-741
 - cinética de las, 737
 - cuando la difusión controla, 747
 - cuando la reacción química controla, 746
 - estado **seudoestable** en las, 742
 - modelo de núcleo menguante, 594-596, 740-745
 - modelos para, 738
 - reactores para, 756-763
 - reacciones conversión-tiempo, 745
 - transferencia de **masa** en las, 737
- fotocloración de hidrocarburos, 253
- fotólisis de acetona, 631
- fotoquímicas, 85
- fotoquímicas, **descomposición** de acetona, 630
- gas-sólido, no catalíticas, 737-741
- HCl** a partir de **NaCl**, 358, 753
- HCN, 123
- heterogéneas, 357-360
- con la difusión controlando, 355
 - con la reacción controlando, 355
 - fluido-sólido no catalíticas, 357, 735-766
- hidratación de etileno, 725
- hidrosulfurización, 712-717
- hidrofluoración de **UO₂**, 356
- hidrogenación de aceite de ajonjolí, 501
- hidrogenación de **estireno**, 565, 632
- hidrogenación de etileno, 73, 703
- hidrogenación de nitrobeneno, 664
- hidrógeno orto-para, 100, 569, 609
- hidrólisis de anhídrido acético, 210, 233, 311
- isomerización**, 161, 475, 515
- líquido-líquido, 358
- líquido-sólido, 358
- metano a partir de **C₂H₆**, 449
- no catalíticas gas-sólido, 733
- oxidación bacteriana, 251
- oxidación de ácido acético, 438, 508, 574
- oxidación de ácido fórmico, 451, 521
- oxidación de hidrógeno, 355, 513, 583
- oxidación de monóxido de carbono, 315
- oxidación de naftaleno, 516
- oxidación de **SO₂**, 355-356, 434, 495-499
- oxidación de sulfuro de zinc, 358
- paralelas, 112
- pirólisis de acetona, 253
- polimerización de butadieno, 250
- producción de hexametilтетрамина, 303-306
- producción de isopreno, 258
- reducción de **FeS**, 749-752
- reversibles, análisis cinético de la, 98
- saponificación, 247
- secado de aceites, 268

- solido-sólido, 358
- superficiales, velocidades de las, 422
- tiosulfato de sodio y **peróxido**
 - de hidrogeno, 314
- tolueno a partir de benceno y xilenos, 162
- trimetilamina y bromuro de *n*-propilo, 92
- UO₂** y HF, 160
- yoduro** de metilo, 104
- Reactores
 - alcoholilación**, 51
 - autotérmicos, **689-690**
 - características mecánicas, 122-159
 - clasificación, 47, 55
 - comparación** de flujo tapón y tanque
 - con** agitación, 222, 231
 - de ciclo cerrado, 53
 - de flujo con **recirculación**, 244
 - de flujo de tanque con agitación, 139-143, 209
 - de tipo tubular, 143-149, 174
 - de flujo radial, 53, 629
 - de flujo tubular, 143, 144
 - de laboratorio, 621-622
 - de lecho fijo
 - construcción, **636-640**
 - problemas de **diseño**, 640-641
 - de lecho fluidificado, 479, 481, 692
 - características de operación, 694-696
 - modelo de gas burbujeante, 697-699
 - de lecho móvil, 759
 - de lecho percolador
 - dispersión axial, 711
 - hidrodesulfurización, 712-718
 - modelo de, 709
 - de polimerización, 52
 - de recirculación, 238-247
 - de **labora**rio, 605
 - para enseñanza, 630
 - para reacciones heterogéneas, 619-620
 - para reacciones homogéneas, 619-620
 - de lechada (véase Reactores de suspensión)
 - de lecho fijo
 - comportamiento **dinámico** de los, 685
 - importancia de los efectos de
 - transporte en los
 - para reacciones de primer orden, 648-652
 - perfiles de temperatura, 657-660
 - tabla de** la, 691
 - transferencia de calor en las paredes
 - de los, 661
 - transferencia de calor en los, 657-684
 - de lecho fluidificado, **479-481**, 691-699
 - de lecho percolador
 - coeficientes de transferencia
 - de masa en los
 - del gas al líquido, 506-507
 - del líquido a las **partículas**, 507
 - desorción** de **O₂** en, 520
 - para la oxidación de ácido **fórmico**, 521
 - transferencia de masa en los, 506-512
 - velocidad total en los, 507
 - de lechos móviles, 759-763
 - de suspensión
 - adsorción de benzaldehído en carbón
 - activado, 518
 - importancia de la transferencia de masa
 - en los, 499-504
 - número de potencia en los, 487
 - oxidación de **SO₂** en, 494-499
 - tamaño de las burbujas en los, 483
 - transferencia de masa en los, 482-487
 - de las burbujas de gas al líquido
 - 487-493
 - del líquido a las partículas, 493-501
 - velocidad de las burbujas en los, 483
 - velocidad de disipación de energía
 - en los, 487
 - de tanque con **agitación**, 49, 139, 166, 209
 - comparación de los, con los de flujo tubular, 222
 - condiciones estables de operación
 - en los, 293
 - definición**, 139
 - distribución del tiempo de residencia
 - en los, 325
 - por lotes, 139-166
 - de tipo burbujas, 50
 - de tipo tubular, 49
 - de transporte, 357, 753
 - de tres fases, 52
 - desviaciones de las formas ideales, 149
 - efectos de la temperatura, 154-155
 - intermitentes, 139, 166, 232
 - intermitentes con recirculación, 240
 - intermitentes (véase Reactores por lotes)
 - monolíticos, 686-689
 - optimización de, 722-724
 - para reacciones fluido-sólido **no** catalíticas, 756-764
 - periodo de arranque, 298-306
 - por lotes, 140, 166-174
 - por lotes con recirculación, 231, 240
 - semicontinuos, 231-238, 297-306
 - tipos de, 53
 - Recirculación, reactores de
 - conversión, 343
 - de flujo, 244-246
 - intermitentes, 240-244
 - tipo Berty, 621
 - Rendimiento (de reacciones), II 1
 - Runge-Kutta, método de, 300, 656, 667

774 Índice

Selectividad

de **punto**, II 1

efecto de la **temperatura** sobre, 283, 287

en catalizadores porosos

para reacciones paralelas, 587

para **reacciones paralelas independientes**, 589

para reacciones **sucesivas**, 589

en la **producción de cloruro** de alilo, 283

en reacciones **catalíticas**

efecto de la **transferencia de calor** sobre la, 476-479

efecto de la **transferencia** de masa sobre

para reacciones consecutivas, 475

para reacciones paralelas, 476

total, 111

Semicontinuos, reactor, 231-238, 298-306

Solución de ecuaciones diferenciales

método de Euler, 200

método de **Runge-Kutta**, 200-282, 300

Soluciones numéricas de ecuaciones

diferenciales

métodos de **Euler**, 201, 278

método de **Runge-Kutta**, 201-205, 236, 281; 300

Tabla de áreas superficiales de catalizadores, 390

Temperatura, diferencias de

en gránulos catalíticos

datos de, 583

ecuaciones para las, 579

entre el fluido y el gránulo **catalítico**, 583

entre el fluido y las partículas del catalizador, 461

Tortuosidad, **539**

Transferencia

de calor

efecto sobre la selectividad, 476-479

en gránulos catalíticos, 549

en la oxidación de **SO₂**, 469

en reactores, 267-306

de masa

combinación de, externa e **intragranular**, 560

de **un** fluido de tamices, 461-462

efecto sobre la **selectividad**, 474-477 ,

en la **oxidación del SO₂**, 463, 467, 469

en lechos **fluidificados**, 480

entre un fluido y una **partícula catalítica**, 457

factores **J**, 460-462

intragranular, 524

de masa y reacción, 352, 358

externa de masa, 456-464

Turbulencia en los reactores de suspensión, 493

Velocidad

de adsorción, ecuación de **Elovich**, 376

de **reacción**

a partir de datos de laboratorio, 133

a partir de datos **de planta piloto**, 133

definición, 62

evaluación de la, a partir de datos

experimentales, 133, 172-174, 182-195

para la producción de fosgeno, 448

y **equilibrio**, 81-83

espacial, 151

total, de reacción, 352

cálculo de la, 622

de reacción, 23

para la hidrogenación de estireno, 565

y **factores** de efectividad, 606-616

Velocidades

de **adsorción**

ecuaciones para las, 375-377, 420-421

de hidrógeno sobre **catalizadores de cobalto**, 377

de **hidrógeno** sobre catalizadores de níquel, 377

de hidrógeno sobre gel de **silice**, 377-378

de reacción, **interpretación** de datos de, 433-442

Volumen

de espacios vacíos

de **partículas** de alúmina, 393

distribución del, 395

medición del, 391

medición del, en catalizador,

con el método

de helio-mercurio, 391

de poros

distribución del, **396-406**

efecto de la **presión** de **compactación** sobre el, 405

en gránulos de bióxido de uranio, 399

por **desorción** de **nitrógeno**, 401

por **penetración** de mercurio, 398

Volúmenes moleculares, 531

INGENIERIA DE LA CINETICA QUIMICA

La nueva edición de este libro de gran éxito continúa enfatizando los principios y la aplicación de los métodos de la cinética y del diseño de los reactores. Presenta los métodos numéricos que los ingenieros químicos utilizan para resolver los problemas actuales en el diseño de la teoría del diseño de reactores. Los ejemplos del análisis de los datos experimentales recopilados con base en los reactores de laboratorio, muestran a los lectores la forma en que se puede extraer información que sea útil para el diseño. El Dr. Smith suministra la información referente a la cinética, a las ecuaciones, y da las respuestas efectivas a los problemas de los sistemas reales y del reactor químico. Puesto que el autor explica todos los conceptos de una manera clara, concisa e inclusive de una forma técnicamente contundente, los lectores pueden calcular y entender los resultados de los problemas del diseño de reactores. Al conservar el enfoque práctico de la edición anterior, esta nueva edición sigue proporcionando una imagen real de la forma en que la cinética y los procesos de transportación interactúan, y asimismo la manera que esta interacción afecta al diseño de reactores. Esta edición presenta una discusión más amplia de las ecuaciones de la conservación de la masa y desarrolla ecuaciones específicas que son aplicables a varios tipos de reactores. Las recientes discusiones sobre los reactores de recirculación y de lecho percolador, junto con los reactores de lecho fluidizado de amplia cobertura y los de suspensión, provee a los lectores de un entendimiento de la forma en que éstos funcionan. Asimismo, los nuevos y excelentes ejercicios y problemas permiten a los lectores mejorar la teoría del diseño de reactores. También se presenta como una novedad de esta edición el uso de las unidades del S.I. a lo largo de todo el libro.

ACERCA DEL AUTOR.

J.M. Smith, que actualmente es profesor de ingeniería química en la University of California Davis, ha enseñado durante 35 años la ingeniería de las reacciones químicas. Ha recibido su título de licenciatura en química aplicada del California Institute of Technology, y su título de doctorado en ciencias del Massachusetts Institute of Technology.

Ampliamente respetado en su campo, el Dr. Smith ha sido asesor de múltiples compañías petroleras y químicas a lo largo de 25 años y ha recibido premios nacionales del American Institute of Chemical Engineering. También es miembro de la National Academy of Engineering.



COMPANIA EDITORIAL CONTINENTAL, S.A. DE C.V.