

DISEÑO DE REACTORES CATALITICOS HETEROGENEOS

Nuestro objetivo en este capítulo consiste en predecir el funcionamiento de los reactores heterogéneos de gran **tamaño**, usando la cinética y las velocidades de transporte desarrollados en los Caps. 9 a 11. No es necesario volver a considerar los procesos individuales de transporte dentro y fuera del gránulo catalítico. En el **Cap. 12** se resumieron los métodos para combinar estas etapas con la cinética de las reacciones químicas y obtener así una velocidad global. No obstante, el Ej. 13-2 vuelve a ilustrar cómo se pueden combinar estos procesos individuales para predecir la conversión en la totalidad de un reactor de lecho fijo. El principal objetivo consiste ahora en usar la información de velocidad total para evaluar la composición del **efluente** de un reactor con un cierto conjunto de condiciones específicas de **diseño**.¹ Las condiciones de **diseño** que deben fijarse son: la temperatura, la presión y la composición de la corriente de alimentación, las dimensiones del reactor y de los gránulos catalíticos, y los datos de los alrededores que permitan evaluar el flujo de calor a través de las paredes del reactor.

Tal como se **señaló** en el Cap. 1, uno de los reactores catalíticos **más** comunes es el del tipo de lecho fijo, en el que la mezcla reaccionante fluye continuamente por un tubo empacado con un lecho estacionario de gránulos catalíticos (Fig. **1-4a**). Debido a su importancia, así como al hecho de que se dispone de bastante información sobre su funcionamiento, este tipo de reactor recibirá considerable atención. En este mismo capítulo se discuten más adelante los reactores de lecho fluidificado, de lecho

¹ R. H. Wilhelm [*J. Pure Appl. Chem.*, 5,403 (1962)] describe un procedimiento de diseño *a priori* para lechos fijos, en contraste con el método de una sucesión de reactores experimentales cada vez más grandes. Este resumen incluye relaciones entre las velocidades intrínseca y total y, al mismo tiempo discute los efectos de los procesos de transporte externo e interno descritos en los Caps. 10 a 12. Además, existe también un resumen muy completo de los desarrollos más recientes en la teoría y el **diseño** de reactores: "Chemical Reactor Theory", Leon Lapidus y Neal R. Amundson (Ed.), Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1977. Véanse en especial el Cap. 6 sobre el **diseño** de reactores de lecho fijo, y los Caps. 10 y 11 sobre reactores de lecho fluidificado.

percolador y de lechada o suspensión. Algunos de los métodos de diseño que se estudiarán, también son aplicables a las reacciones no catalíticas fluido-sólido. En el Cap. 14 se considerarán la velocidad total y las relaciones conversión-tiempo integradas para reacciones gas-sólido no catalíticas.

Solamente se discutirán los reactores que operan en un estado pseudoestable; es decir, los métodos de diseño que se presentan son aplicables cuando las condiciones **tales** como la actividad catalítica, no cambian significativamente en intervalos de tiempo del orden de magnitud del tiempo de residencia en el reactor. En la **Sec. 13-7** se incluyen algunos breves comentarios sobre condiciones transitorias, pero éstas se refieren a cambios de un estado estable a otro.

REACTORES DE LECHO FIJO

En las **Secs. 13-3 a 13-6** se consideran métodos cuantitativos de diseño con una complejidad creciente. Sin embargo, es conveniente proceder primero a resumir las características de construcción y operación de los reactores de lecho fijo.

13-1 Construcción y operación

Los reactores de lecho fijo consisten en uno o más tubos empacados con partículas de catalizador- que se operan en posición vertical. Las partículas catalíticas pueden variar de **tamaño** y forma: granulares, gránulos compactados, cilíndricas, esféricas, etc. En algunos casos, especialmente con catalizadores metálicos **tales** como el platino, no se emplean partículas de metal, sino que éste se presenta en forma de mallas de alambre. El lecho catalizador consiste de un conjunto de capas de este material. Estas mallas catalizadoras se emplean en procesos comerciales para la oxidación del amoníaco y para la oxidación del acetaldehído a ácido acético.

Debido a la necesidad de eliminar o **añadir** calor, no es posible usar un solo tubo de gran diámetro empacado con el catalizador. En su lugar, el reactor deberá construirse con cierto número de tubos engarzados en un solo cuerpo como se ilustra en la Fig. 13-1. El intercambio energético con los alrededores se obtiene circulando, o algunas veces hirviendo un fluido en el espacio que hay entre los tubos. Si el efecto calorífico es considerable, los tubos de catalizador deben ser **pequeños** (se han llegado a emplear tubos hasta de 1 .0 plg de diámetro) para evitar temperaturas excesivas en la mezcla reaccionante. El problema de la decisión del diámetro del tubo y, por tanto, cuántos tubos son necesarios para una producción dada, constituye un obstáculo importante en el diseño de estos reactores.

Una desventaja de este método de enfriamiento es que la rapidez de la transferencia de calor al fluido que rodea a los tubos es constante a lo largo de todo el tubo, pero, casi siempre, la mayor parte de la reacción tiene lugar cerca de la entrada del tubo. Por ejemplo, en una reacción exotérmica, la velocidad será relativamente grande a la entrada del reactor debido a las altas concentraciones de reactantes en dicha zona. Y será un poco mayor a medida que la mezcla reaccionante se desplace a una corta distancia dentro del tubo, debido a que el calor liberado por la alta velocidad de la reacción, es mayor que el que puede ser transferido al fluido enfriador. Por tanto, la

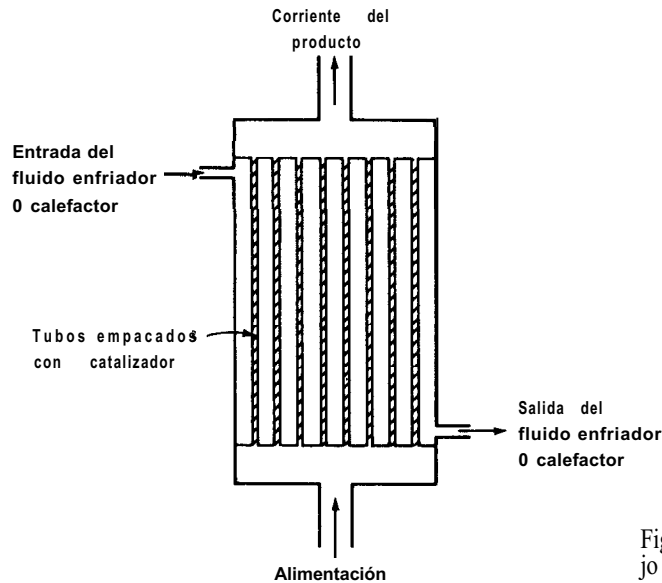


Fig. 13-1 Reactor de lecho fijo de tubos múltiples.

temperatura de la mezcla reaccionante aumentará, dando por resultado un incremento en la velocidad de la reacción. Esto continuará a medida que la mezcla se mueve hacia arriba del tubo, hasta que la desaparición de los reactantes tenga un efecto mayor sobre la velocidad, que aquél que representa la temperatura. Siguiendo por el tubo, la velocidad disminuirá. La cantidad menor de calor obtenido puede ahora eliminarse a través de la pared, dando por resultado que la temperatura disminuya. Esta situación conduce a un máximo en la curva de temperatura en función de la longitud del tubo del reactor. En la Fig. 13-2 se muestra un ejemplo de un reactor

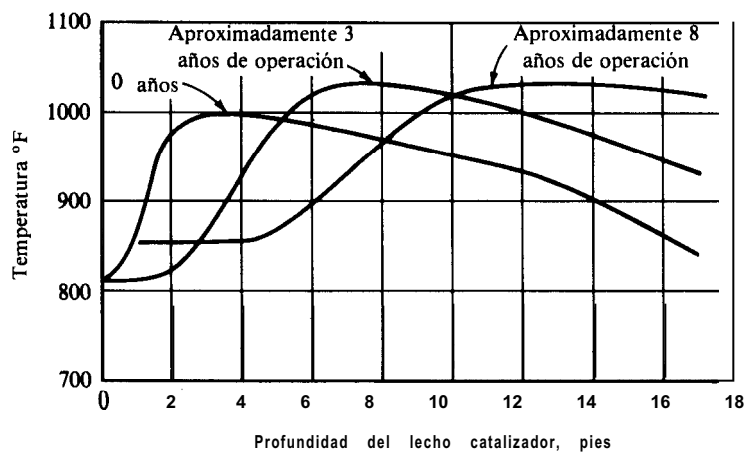


Fig. 13-2 Variación en el perfil de la temperatura con el tiempo de operación en un reactor de lecho fijo para la síntesis del amoníaco. [Reproducido con autorización de A. V. Slack, H. Y. Allgood, y H. E. Maune, *Chem. Eng. Progr.*, 49, 393 (1953).]

de la TVA* para la síntesis de amoníaco. Este tipo de temperatura máxima (punto caliente) es característico de una reacción exotérmica en un reactor tubular (Cap. 5).

Como se mencionó en los Caps. 1 y 5, pueden emplearse otros medios de enfriamiento además de circular fluido alrededor del tubo catalizador. Dividir el reactor en partes, con interenfriadores entre cada una de ellas (véase la Fig. 13-3), es un procedimiento de uso común. Otra posibilidad que ha trabajado satisfactoriamente para reacciones con una cantidad moderada de calor de reacción, **tales** como la deshidrogenación del buteno, consiste en agregar una gran cantidad de un componente inerte (vapor) a la mezcla reaccionante.

El método particular que se emplee para enfriar (o calentar) el reactor de lecho fijo, depende de cierto número de factores: costo de construcción, costo de operación, mantenimiento, y características especiales de la reacción, **tales** como la magnitud de ΔH . Por ejemplo, el calor de la reacción en la oxidación del naftaleno es tan alto, que el empleo de tubos enfriados exteriormente es el único medio de prevenir las temperaturas excesivas en el equipo de lecho fijo. En la oxidación del dióxido de azufre, el calor de la reacción es mucho menor y permite el empleo de depósitos de lechos catalizadores mucho menos caros y de gran **diámetro**, que trabajan adiabáticamente y se colocan en serie, con interenfriadores externos para eliminar el calor desprendido. En la deshidrogenación del buteno, el calor de la reacción es **tam-**

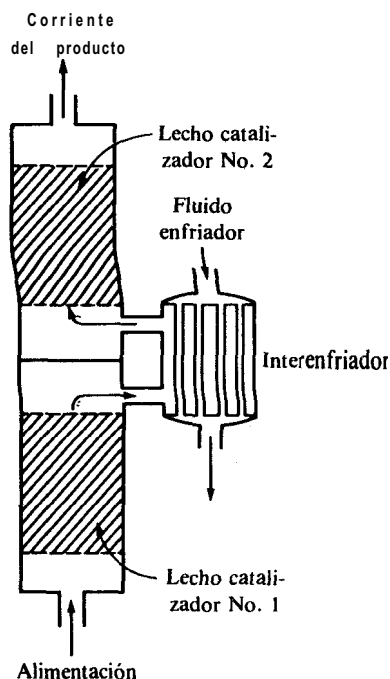


Fig. 13-3 Reactor dividido con un interenfriador entre los lechos del catalizador.

* Tennessee Valley Authority, agencia gubernamental que produce energía y sustancias químicas en el estado de Tennessee, E.U.A. (N. del T.)

bién relativamente bajo, se suerte que no es necesario emplear tubos de catalizador de diámetro pequeño. Aquí es posible utilizar cambiadores de calor externos (la reacción es endotérmica y debe suministrarse calor para mantener la temperatura) y es satisfactorio el diseño de un sistema que alterne las secciones de la reacción adiabática con intercambiadores de calor. Sin embargo, en este caso hay varias ventajas auxiliares que podrían obtenerse añadiendo un material inerte caliente (vapor de agua) para proporcionar la energía. El efecto amortiguador de las moléculas de vapor de agua reduce la polimerización del butadieno. Asimismo, el vapor reduce la presión parcial de los hidrocarburos y se logra mejorar el rendimiento en el equilibrio de esta reacción.

Debe observarse que todos los equipos mencionados para el intercambio de energía tienen como objetivo evitar las temperaturas excesivas o mantener un nivel de temperatura adecuado; es decir, son intentos que se encaminan a lograr una operación isotérmica del reactor. La necesidad de obtener una operación isotérmica se deriva de muchas razones. Una de ellas se ilustra en el proceso de la oxidación del naftaleno. En este sistema es necesario el control de la temperatura para evitar la oxidación completa, esto es, la producción de dióxido de carbono y agua en lugar de anhídrido ftálico. Esta es una situación común en reacciones de oxidación parcial. La oxidación del etileno por medio del aire, es otro ejemplo de esta situación. Otra razón frecuente para evitar las temperaturas excesivas es prevenir la disminución de la actividad del catalizador: Los cambios en la estructura de las partículas del catalizador sólido a medida que se aumenta la temperatura, pueden reducir la actividad del catalizador y acortar su vida útil. Por ejemplo, el catalizador de óxido de hierro de la reacción de síntesis del amoníaco, muestra una disminución de actividad más rápida cuando la unidad de síntesis se opera por encima del intervalo normal de temperatura de 400 a 550 °C.

La razón para limitar la temperatura en la oxidación del dióxido de azufre se basa en dos factores: una temperatura excesiva disminuye la actividad del catalizador, según ya se dijo; además, los rendimientos en el equilibrio se ven adversamente afectados con aumentos en la temperatura. Este último punto es de gran importancia para explicar la necesidad de controlar el nivel de temperatura en la deshidrogenación del buteno. Hay otros factores, como las propiedades físicas del equipo, que pueden requerir la limitación del nivel de temperatura. Por ejemplo, en reactores operados a muy alta temperatura, particularmente bajo presión, puede ser necesario enfriar el tubo del reactor para evitar el acortamiento de la vida del propio tubo.

El problema de la regeneración del catalizador para recuperar su actividad, puede ser muy serio en el caso de reactores de lecho fijo. En la mayoría de los casos, el catalizador es muy valioso para ser desechado. Si la actividad del catalizador disminuye con el tiempo pueden hacerse necesarias regeneraciones muy frecuentes. Aun en casos en los cuales el costo sea tan bajo que no se requiera regeneración, el procedimiento de parar y arrancar el equipo para el cambio del catalizador puede ser una operación muy costosa. Si esto se hace necesario a intervalos frecuentes, todo el proceso puede resultar antieconómico. El límite económico exacto del tiempo requerido entre paros depende de los procesos en particular, pero, en general, si la actividad no puede mantenerse por un periodo de varios meses, el costo de paros y arranques probablemente será prohibitivo. Por supuesto, la regeneración *in situ* es una forma de solventar esta dificultad. Esto requiere uno o más reactores adicionales.

les si se quiere tener una operación continua, aumentándose el costo inicial de la instalación. Los sistemas de reactores de lecho fijo de más éxito son **aquellos** en donde la actividad del catalizador se mantiene por mucho tiempo sin regeneración. El reactor de lecho fijo requiere un mínimo de equipo auxiliar y es particularmente apropiado para unidades comerciales **pequeñas**.

Para prolongar el tiempo entre regeneraciones y paros, el tubo del reactor debe fabricarse de mayor longitud que la requerida. Por ejemplo, supongamos que es necesaria una longitud de 3 pies para aproximarse a la conversión del equilibrio con un catalizador nuevo de alta actividad. El reactor puede construirse con tubos de 10 pies de largo. Inicialmente, la conversión deseada se **obtendrá** en los primeros 3 pies. A medida que la actividad del catalizador descienda, la sección del lecho *en* la cual la reacción se efectúa casi completamente, se desplazará hacia arriba en el tubo, hasta que finalmente se llegue a desactivar la longitud total. Esta técnica puede emplearse solamente con ciertos tipos de reacciones y ha tenido mucho éxito en la **síntesis** del amoníaco.

13-2 Bosquejo del problema de diseño

La velocidad total de reacción indica el grado de verificación de la reacción en cualquier punto del reactor, en términos de las concentraciones y temperatura **globales**. Para evaluar temperaturas y concentraciones, se formulan ecuaciones de conservación de la masa y la energía del tipo de las Ecs. (3-1) y (5-1) para el fluido que se desplaza a través de un lecho de gránulos catalíticos. La resolución de estas ecuaciones proporciona la temperatura y las concentraciones en cualquier punto, incluyendo la salida del reactor. En el **diseño** de reactores de lecho fijo, se supone que todas las propiedades son constantes en un elemento de volumen asociado con un solo gránulo catalítico. Esto significa que la velocidad total es la misma dentro del elemento de volumen. Para resolver las ecuaciones de conservación se pueden usar dos métodos. El enfoque más común consiste en suponer que el elemento de volumen es suficientemente **pequeño** con respecto a la totalidad del reactor. Entonces, la temperatura y las concentraciones se consideran como funciones continuas de la posición en el reactor y las expresiones de conservación se transforman en ecuaciones diferenciales. Este es el método que se usará en los ejemplos de este capítulo. El segundo método² considera que el elemento de volumen (asociado con un gránulo catalítico) es una celda individual o etapa finita, dentro de la cual el mezclado es completo y se obtienen así propiedades uniformes. El reactor se **visualiza** como un conjunto interconectado de dichas celdas. Se supone que la transferencia de masa y energía entre las celdas se verifica exclusivamente por el flujo del sistema reaccionante de una celda a otra adyacente. Con este procedimiento, las expresiones de conservación de la masa y la energía se transforman en una serie de ecuaciones algebraicas (de incrementos).

Cuando existen gradientes de temperatura en el reactor, no es posible resolver **analíticamente** las ecuaciones diferenciales o de incrementos. El proceso de **diseño**

² El modelo de celdas de mezclado o etapas finitas ha sido descrito por H. A. Deans y L. Lapidus [*AIChE J.*, 6, 656, 663 (1960)] y por M. L. McGuire y L. Lapidus [*AIChE J.*, 11, 85 (1965)].

requiere soluciones numéricas con procedimientos por etapas. Se hace necesaria la computación. El método se ilustra en las **Secs.** 13-4 a 13-6.

La complejidad del problema de diseño depende primordialmente del tipo (radial o axial) y la magnitud de la variación de temperatura en el reactor. Los **reactantes** suelen entrar al lecho catalítico a temperatura y composición uniformes, pero a medida que se desplazan por el lecho y se verifica la reacción, el calor de reacción resultante y el intercambio de calor con el medio circundante puede causar variaciones de temperatura, tanto longitudinales como radiales. La severidad de estas variaciones depende de la magnitud del calor de reacción y del intercambio calorífico con los alrededores. En el caso más simple, la totalidad del reactor opera con régimen isotérmico y no hay variación de la velocidad axial en la dirección radial. La velocidad total es una función de la concentración exclusivamente. Además, las concentraciones sólo varían en la dirección axial. Se puede usar un modelo *unidimensional* para desarrollar las ecuaciones de conservación de la masa, tal como se describe en la **Sec.** 13-3. Algunas veces es posible aplicar una solución analítica a la conversión en la corriente de salida (véase el Ej. 13-2).

Es poco frecuente en la práctica lograr una operación isotérmica. Para ello, el calor de reacción debe ser muy bajo (como en las reacciones de isomerización) o bien la concentración de reactantes tiene que ser muy baja (como en la eliminación de contaminantes del agua o del aire mediante una oxidación). Sin embargo, en los reactores a gran escala, frecuentemente se logra una operación muy cercana a la adiabática. Este es otro caso para el que se puede emplear el modelo unidimensional, pero se requieren las ecuaciones de conservación tanto de masa como de la energía, para describir la conversión en la dirección axial. El procedimiento de **diseño** se discute en la **Sec.** 13-4 y se ilustra en el Ej. 13-3.

La dificultad mayor se origina cuando debe tomarse en cuenta la transferencia de calor a través de la pared del reactor. Este tipo de operación se presenta cuando es necesario suministrar o eliminar calor a través de la pared, y la velocidad de transferencia de energía no es suficiente para aproximarse a la operación isotérmica. Es un hecho bastante frecuente en los reactores de lecho fijo comerciales, debido a su tamaño y a que las velocidades del fluido deben ser suficientemente bajas para lograr el tiempo de residencia requerido. La presencia de los gránulos catalíticos impide que haya suficiente turbulencia y mezclado para obtener perfiles de concentración y temperatura uniformes. La concentración, la temperatura y la velocidad total variarán tanto en la dirección radial como en la axial. Se requiere un modelo *bidimensional* para contar con una formulación correcta de las ecuaciones de conservación. En la **Sec.** 13-6 se discute y se ilustra un modelo bidimensional relativamente simple. Se puede lograr una solución aproximada más simple cuando se supone que la totalidad de la variación radial de la temperatura está concentrada en una capa delgada del fluido adyacente a la pared del reactor. Entonces, con la suposición de flujo tapón, la temperatura será uniforme en todo el radio del reactor, excepto por la variación **drástica** en la pared. Además, **no habrá** gradientes radiales de concentración. Tal como se ilustra en la **Sec.** 13-5, para esta solución aproximada se puede usar un modelo unidimensional. El tiempo de computadora que se requiere para determinar los perfiles de temperatura y concentración cuando se toman en cuenta los gradientes radiales, depende del tipo de modelo bidimensional que se use. Este tema se trata **bre-**

vemente en la **Sec. 13-6**. El método que se sigue en este texto de introducción consiste en ilustrar los conceptos con modelos relativamente simples, proporcionando las referencias para métodos más **avanzados**.³

No hemos mencionado la caída de presión en los reactores de lecho fijo. En la mayor parte de los casos, Δp es **pequeña** con respecto a la presión total, por lo que se justifica ignorar sus efectos. No obstante, para reacciones gaseosas a presiones bajas, la variación de presión puede afectar a la velocidad total en forma significativa. Además, se necesita el valor de Δp para **diseñar** el equipo de bombeo. La caída de presión en lechos empacados puede estimarse con la ecuación de **Ergun**.⁴

REACTORES DE LECHO FIJO ISOTERMICOS Y ADIABATICOS

13-3 Operación isotérmica

En el Cap. 4 se usó el modelo de flujo tapón como base de **diseño** para reactores homogéneos de flujo tubular. La expresión que se usa para **calcular** la conversión en la corriente **efluente** es la **Ec. (3-18)**. Se vera que es posible usar las mismas ecuaciones y **el** mismo sistema de cálculo para reactores de lecho fijo, siempre y cuando el comportamiento de flujo tapón sea una suposición válida. Solamente es necesario reemplazar la velocidad de reacción homogénea de dichas ecuaciones, con la velocidad total de la reacción catalítica y usar la masa del catalizador en vez del volumen del reactor. En el caso isotérmico, las desviaciones con respecto al comportamiento de flujo tapón, tienen su origen en las variaciones de velocidad axial en la dirección radial y en la dispersión axial. La variación axial de velocidad conduce a una **distribución** del tiempo de residencia y lo mismo sucede con la dispersión axial. En el Cap. 6 se discutieron los efectos de estas desviaciones al comportamiento de flujo tapón sobre la conversión. En los reactores de lecho fijo, estos efectos suelen ser pequeños para las condiciones isotérmicas, por lo que las ecuaciones de flujo tapón son satisfactorias. Sin embargo, en los reactores no **isotérmicos**, las desviaciones son potencialmente altas y es necesario tomar en cuenta las variaciones, especialmente las radiales. Por consiguiente, consideraremos primero la forma bidimensional de la ecuación de conservación de la masa, para presentar **después** la versión **unidimensional** de flujo tapón que es la que suele aplicarse en condiciones isotérmicas.

En la Fig. 13-4 se muestra una sección de un reactor catalítico de lecho fijo. Considérese un elemento pequeño de volumen de radio r , anchura Δr y altura Δz , a través del cual la mezcla reaccionante fluye isotérmicamente. Supóngase que la difusión radial y la longitudinal pueden expresarse por medio de la ley de Fick, con (D_r) ,

³ Las principales referencias de estudios de **diseño** para reactores de lecho fijo son: V. Hlavacek y J. Votruba en "Chemical Reactor Theory", Leon Lapidus y Neal R. Amundson (eds.), Cap. 6, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. (1977); G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem.*, **59**(2), 18 (1967); J. Beck, *Adv. Chem. Eng.*, **3**, 303 (1962).

⁴ S. Ergun, *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 89 (1952); D. Mehta y M. C. Hawley, *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.*, **8**, 280 (1969).

y $(D_e)_r$ como las difusividades *efectivas*⁵ basadas en el área total (vacía y no vacía) perpendicular a la **dirección** de la difusión. El volumen del elemento, que es $2\pi r \Delta r \Delta z$, contiene tantos gránulos catalíticos como el fluido que los rodea. La concentración de la fase fluida es constante dentro del elemento y se conoce la velocidad total en términos de esta concentración global del fluido. La velocidad axial del fluido **re-**accionante puede variar en dirección radial. Se describirá como una velocidad de flujo superficial local $u(r)$, basada en el área total (vacía y no vacía) de la sección transversal.

Ahora aplicamos la **Ec. (3-1)** para obtener una expresión de conservación de la masa del reactante en el elemento de volumen. El resultado en forma diferencial para estado estable es

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r(D_e)_r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + r \frac{\partial}{\partial z} \left(-uC + (D_e)_L \frac{\partial C}{\partial z} \right) - r_p \rho_B r = 0 \quad (13-1)$$

donde r_p = velocidad **total** de desaparición del reactante por unidad de masa del catalizador

ρ_B = densidad del catalizador en el lecho

u = flujo superficial en la dirección axial

Si **las** difusividades no son sensibles con respecto a **ro** z y el flujo no es una función de z ,⁶ la **Ec. (13-1)** puede escribirse como

$$(D_e)_r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) - u \frac{\partial C}{\partial z} + (D_e)_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - r_p \rho_B = 0 \quad (13-2)$$

Si la velocidad varía con z (debido a cambios de temperatura o del número de moles en la reacción gaseosa), debe usarse la **Ec. (13-1)**. Si la concentración que entra al **re-**

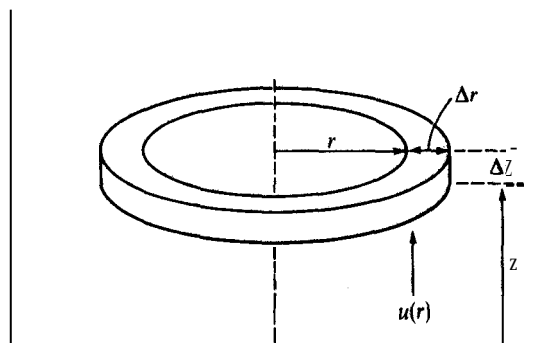


Fig. 13-4 Elemento anular en un reactor **catalítico** de lecho fijo.

⁵ Estas difusividades incluyen las contribuciones molecular y turbulenta. En los lechos fijos existe algo de convección incluso a bajas velocidades.

⁶ Este requerimiento se **satisface cuando** la densidad del fluido es constante; esto es, cuando prevalecen condiciones isotérmicas para una mezcla reaccionante en fase fluida, y condiciones isotérmicas y constancia del flujo molar total cuando se trata de una mezcla de gases.

actor es C_0 y no hay dispersión axial en la línea de alimentación, las condiciones límite para la Ec. (13-2) son:

$$\frac{dC}{dz} = 0 \quad \text{para } z = L \quad (13-3)$$

$$uC_0 = -(D_e)_L \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{>0} + u(C)_{>0} \quad \text{cuando } z = 0 \text{ para todos los valores de } r \quad (13-4)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad \text{cuando } r = r_0 \text{ para todos los valores de } z \quad (13-5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad \text{cuando } r = 0 \text{ para todos los valores de } z \quad (13-6)$$

Resulta instructivo escribir la Ec. (13-2) en forma adimensional, introduciendo la conversión x y las coordenadas adimensionales r^* y z^* , * basadas en el diámetro del gránulo catalítico:

$$x = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (13-7)'$$

$$r^* = \frac{r}{d_p} \quad (13-8)$$

$$z^* = \frac{z}{d_p} \quad (13-9)$$

En términos de estas variables, la Ec. (13-2) toma la forma

$$-\frac{1}{\text{Pe}_r} \left[\frac{1}{r^*} \frac{\partial x}{\partial r^*} + \frac{\partial^2 x}{(\partial r^*)^2} \right] + \frac{\partial x}{\partial z^*} - \frac{1}{\text{Pe}_L} \frac{\partial^2 x}{(\partial z^*)^2} - \frac{r_p \rho_B d_p}{C_0 u} = 0 \quad (13-10)$$

donde

$$\text{Pe}_r = \frac{u d_p}{(D_e)_r} \quad (13-11)$$

$$\text{Pe}_L = \frac{u d_p}{(D_e)_L} \quad (13-12)$$

La Ec. (13-10) muestra que la conversión depende del grupo adimensional de la velocidad de reacción $r_p \rho_B d_p / C_0 u$ y de los números de Peclet radial y axial, definidos por las Ecs. (13-11) y (13-12).

Cuando la velocidad de flujo u varía con respecto a la *localización radial*, se necesitará una resolución numérica de la Ec. (13-10) o de la Ec. (13-2). Las velocidades

⁷ Para que esta ecuación sea válida en una reacción gaseosa, es necesario que no haya cambios en el flujo molar total y que prevalezcan condiciones de operación isotérmicas.

axiales varían con respecto a la posición radial en los lechos fijos. El perfil **típico**⁸ es plano en el centro del tubo, **aumenta** ligeramente hasta que se llega a una velocidad **máxima** a una distancia de un **diámetro** de gránulo de la pared, y después disminuye **rápidamente** a cero en la pared. Los gradientes radiales son una función de la relación del diámetro del tubo al del gránulo. Excluyendo el valor cero en la pared, la desviación entre la velocidad real a cualquier radio y el valor promedio para la totalidad del tubo, es **pequeña** cuando $d/d_p > 30$.

Se han **medido**⁹ números de Peclet radiales, y en la Fig. 13-5 se muestran algunos de los resultados. Por encima de un número de Reynolds modificado, $d_p G/u$ de aproximadamente 40, Pe es independiente de la velocidad de flujo y tiene una magnitud aproximada de 10. Tal como se **señaló** en la **Sec.** 13-2, los dos términos que involucran a los gradientes radiales en la **Ec.** (13-10) son generalmente **pequeños** para condiciones isotérmicas. La única **forma**¹⁰ en que se pueden presentar gradientes de concentración es por medio de la variación de la velocidad con r . Además, el valor de Pe_r , relativamente grande, reduce aún más la magnitud de estos dos términos. Si los despreciamos, la **Ec.** (13-10) **se** reduce a

$$\frac{\partial x}{\partial z^*} - \frac{1}{Pe_r} \frac{\partial^2 x}{(\partial z^*)^2} - \frac{r_P \rho_B}{C_0 u} \frac{d_p}{d} = 0 \quad (13-13)$$

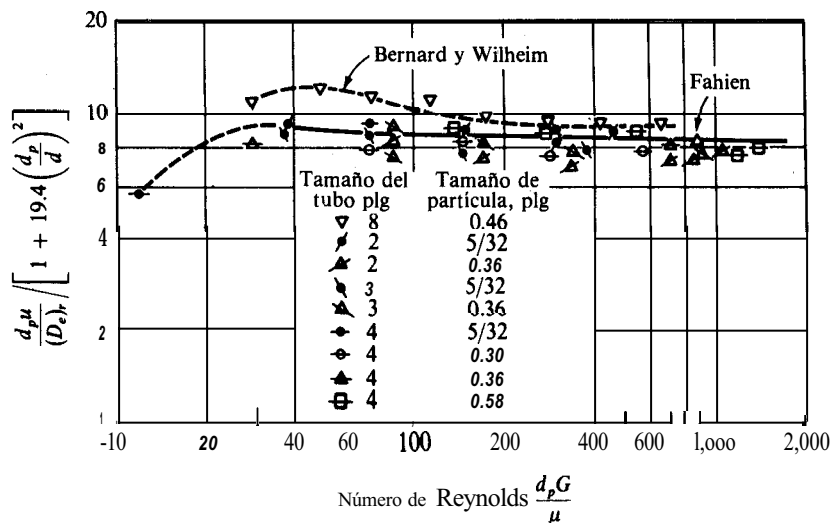


Fig. 13-5 Correlación del número promedio de Peclet, $d_p u / (D_r)$, con el número de Reynolds y d_p / d .

⁸ C. E. Schwartz y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1209 (1953).

⁹ R. W. Fahien y J. M. Smith, *AIChE J.*, **1**, 28 (1955); C. L. de Ligny, *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1175 (1970).

¹⁰ Nótese que esto no es cierto cuando existen gradientes de temperatura radiales. En tal caso, la velocidad puede variar significativamente con r , y se presentan grandes gradientes de concentración. Bajo estas condiciones se usan los datos de la Fig. 13-5 descritos en el Ej. 13-7.

o, en forma dimensional,

$$-u \frac{\partial C}{\partial z} + (D_e)_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - r_p \rho_B = 0 \quad (13-14)$$

Esta expresión todavía incluye el efecto de la dispersión longitudinal. Es idéntica a la **Ec. (6-43)**, excepto que la velocidad para una reacción homogénea ha sido reemplazada con la velocidad total $r_p \rho_B$ por unidad de volumen para una reacción catalítica heterogénea. En la **Sec. 6-9** se resolvió la **Ec. (6-43)** en forma analítica para una cinética de primer orden, para obtener la **Ec. (6-47)**. Por tanto, el resultado puede adaptarse a los reactores catalíticos de lecho fijo. La velocidad *total* de primer orden sería

$$r_p = k_o C \quad \text{moles } g/(s)(g \text{ catalizador}) \quad (13-15)$$

donde k_o es la constante de velocidad para el catalizador en el lecho. La solución de la **Ec. (13-14)** es la misma que la de la **Ec. (6-47)**, pero en lugar de la **Ec. (6-48)** tenemos

$$\beta = \left(1 + 4k_o \rho_B \frac{(D_e)_L}{u^2} \right)^{1/2} \quad (13-16)$$

Si la ecuación de la velocidad catalítica no fuera de primer orden, sería necesario proceder a la resolución numérica de la **Ec. (13-14)** con las Ecs. (13-3) y (13-4).

Para utilizar la **Ec. (6-47)** o las soluciones de la **Ec. (13-14)** para otras cinéticas, se requiere la difusividad axial $(D_e)_L$, así como la velocidad global. Se ha llegado a medir $(D_e)_L$ tanto para gases como para líquidos fluyendo a través de lechos fijos. Los datos experimentales de **McHenry** y **Wilhelm**¹¹ (para gases) y las predicciones teóricas¹² indican que, para números de Reynolds superiores a 10, $Pe_L = 2$. Para líquidos,¹³ Pe_L es menor, en especial cuando los números de Reynolds son bajos. Existe una correlación mas detallada¹⁴ que incluye la porosidad del lecho y el número de Schmidt.

La importancia del término de dispersión longitudinal en la **Ec. (13-14)** depende de la longitud L del reactor, de la difusividad efectiva y de la velocidad. Para velocidades muy bajas ($Re < 1$) en reactores muy cortos, la dispersión longitudinal puede ser significativa cuando la conversión no es muy baja.¹⁵ Con otras condiciones, la dispersión puede despreciarse. Entonces, la **Ec. (13-14)** toma la forma

$$-u \frac{dC}{dz} = r_p \rho_B \quad (13-17)$$

¹¹ K. W. McHenry, Jr. y R. H. Wilhelm, *AIChE J.*, 3, 83 (1957).

¹² R. Aris y N. D. Amundson, *AIChE J.*, 3, 280 (1957).

¹³ J. J. Carberry y R. H. Bretton, *AIChE J.*, 4, 367 (1958); E. J. Cairns y J. M. Prausnitz, *Chem. Eng. Sci.*, 12, 20 (1960).

¹⁴ D. J. Gunn, *Chem. Eng.*, No. 219, 153 (1968).

¹⁵ Los criterios usados para despreciar la dispersión axial en reactores isotérmicos y adiabáticos pueden consultarse en Carberry y Wendel [*AIChE J.*, 9, 129 (1963)], Hlavacek y Marek [*Chem. Eng. Sci.*, 21, 501 (1966)] y Levenspiel y Bischoff [*Adv. Chem. Eng.*, 4, 95 (1963)].

Multiplicando el numerador y el denominador por el área de sección transversal del reactor se obtiene

$$-Q \frac{dC}{dV} = r_P \rho_B$$

0

$$\frac{V}{Q} = -\frac{1}{\rho_B} \int_{C_0}^C \frac{dC}{r_P} = \frac{C_0}{\rho_B} \int_{C_0}^C \frac{dx}{r_P} \quad (13-18)$$

Puesto que $V\rho_B$ es la masa del catalizador en el reactor y $C_0Q = F$, otra forma posible, que también es aplicable a una densidad de fluido variable, es la Ec. (12-2):

$$\frac{W}{F} = \int \frac{dx}{r_P} \quad (12-2)$$

La Ec. (12-2) es la misma forma de la Ec. (3-18). La aplicación de estas ecuaciones al diseño de reactores es la misma que se estudió en el Cap. 4, como en el caso del Ej. 4-7.

Ejemplo 13-1. Derive la Ec. (13-2) empezando con la ecuación de conservación de la masa de punto (ecuación de continuidad) para la especie j en el sistema reactivo:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -\nabla \cdot D_e(\nabla C_j) + \nabla \cdot (C_j \mathbf{v}) = \sum_i r_{ij} \quad (A)^{16}$$

donde r_i es la velocidad de producción de la especie j , mediante la reacción i , por unidad de volumen del reactor. Obsérvense las suposiciones involucradas.

SOLUCIÓN: Para estado estable, $(\partial C_j / \partial t) = 0$. En las coordenadas cilíndricas de un reactor tubular, el componente radial de velocidad será cero y podemos suponer una simetría angular. Entonces, la divergencia del flujo específico convectivo de j es

$$\nabla \cdot (C_j \mathbf{v}) = \frac{\partial}{\partial z} (C_j v_z) \quad (B)$$

donde v_z es ahora la velocidad en la dirección axial. En coordenadas cilíndricas, la divergencia del gradiente del flujo específico de difusión es

$$\nabla \cdot D_e(\nabla C_j) = \frac{\partial}{\partial z} \left[(D_e)_L \left(\frac{\partial C_j}{\partial z} \right) \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r (D_e)_r \frac{\partial C_j}{\partial r} \right] \quad (C)$$

¹⁶ Para la obtención de la ecuación de continuidad de la especie, pueden consultarse referencias de textos de fenómenos de transporte, tales como R. B. Bird, W. E. Stewart y E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", Pág. 556, John Wiley & Sons, New York (1960).

Para una reacción, y en términos de la velocidad global de desaparición por unidad de masa, \mathbf{r}_p ,

$$\sum \mathbf{r}_{ij} = -\rho_B \mathbf{r}_p \quad (\text{D})$$

Sustituyendo las Ecs. (B) a (D) en la Ec. (A) se obtiene

$$-\frac{\partial}{\partial z} \left[(D_e)_L \left(\frac{\partial C_j}{\partial z} \right) \right] - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r (D_e)_r \frac{\partial C_j}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial z} (C_j v_z) = -\rho_B \mathbf{r}_p \quad (\text{E})$$

Finalmente, si las difusividades axial y radial no son sensibles a r o z , y si la velocidad no es una función de z , la Ec. (E) se transforma en

$$-(D_e)_r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} \right) + v_z \frac{\partial C_j}{\partial z} - (D_e)_L \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} + \rho_B \mathbf{r}_p = 0 \quad (\text{F})$$

Esta expresión es idéntica a la Ec. (13-2) donde se usó u , en lugar de v_z , para representar a la velocidad en la dirección axial.

Hemos mencionado que en este capítulo se supone que se conoce la velocidad total en base a los métodos de los Caps. 9 a 11. Es decir, la velocidad se ha combinado con las velocidades de transporte externo e intragranular para obtener la velocidad total en función de las concentraciones y temperatura globales. Sin embargo, quizá resulta útil ilustrar cómo se combinan todos los efectos individuales de transporte para predecir el funcionamiento del reactor. Para condiciones isotérmicas y cinéticas de primer orden, es posible obtener una solución analítica simple que represente con gran claridad el efecto de la dispersión axial, del transporte de masa fluido-partícula, de la difusión intragranular y de la reacción intrínseca. Esto se hace en el Ej. 13-2.

Ejemplo 13-2. Considérese una reacción irreversible de primer orden que se verifica en la superficie interior de los poros de partículas catalíticas de un reactor de lecho fijo. Suponga una operación **isotérmica** y el modelo de dispersión para una mezcla reaccionante que fluye a través del lecho. La concentración de **reactante** en la alimentación es C_0 . Obtenga una ecuación para la conversión en el **efluente** del reactor. **¿Cómo** se simplificaría esta ecuación si:

- (a) la resistencia a la difusión intragranular no fuera importante?
- (b) la resistencia a la transferencia de masa fluido-partícula (o externa) no fuera importante?
- (c) la velocidad global estuviera controlada por la reacción intrínseca en un centro catalítico interno?
- (d) la dispersión axial no fuera importante (condiciones de flujo tapón)?

(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

$$r = k_1 C' \quad (\text{A})$$

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. (11-49)]. 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_s) en la superficie externa de la partícula. El resultado de r_p es la Ec. (11-53), que puede escribirse como

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

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),

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

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

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

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

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)_b = 1 - x$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

o en forma integrada,

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

Sustituyendo k , 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 parametros adimensionales,

$$1 - x = \exp\left[-\frac{L/d_p}{(1/S) + (1/\eta\Lambda)_1}\right] \quad (\text{P})$$

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,

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

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.

13-4 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 desprecie 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 $dW = (\rho_B A_c dz) \vee u\rho A_c = F$,

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

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, $k_{SI} = 2.74 \times 10^{-6} k$, mol kg/(s)(kPa)(kg catalizador).

$t, ^\circ\text{C}$	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/mol kg**)

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 $x_f = 0$. 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

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

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

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

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

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

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,

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

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 ($z = 0$, $T = 1616^\circ\text{R}$ 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 etilbenceno a estireno en un reactor adiabático.

Conversión,	Temperatura		Profundidad del lecho catalizador, pies
	$^\circ\text{R}$	$^\circ\text{C}$	
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	10.0
0.62	1462	539	13.0
0.69	1445	530	∞

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

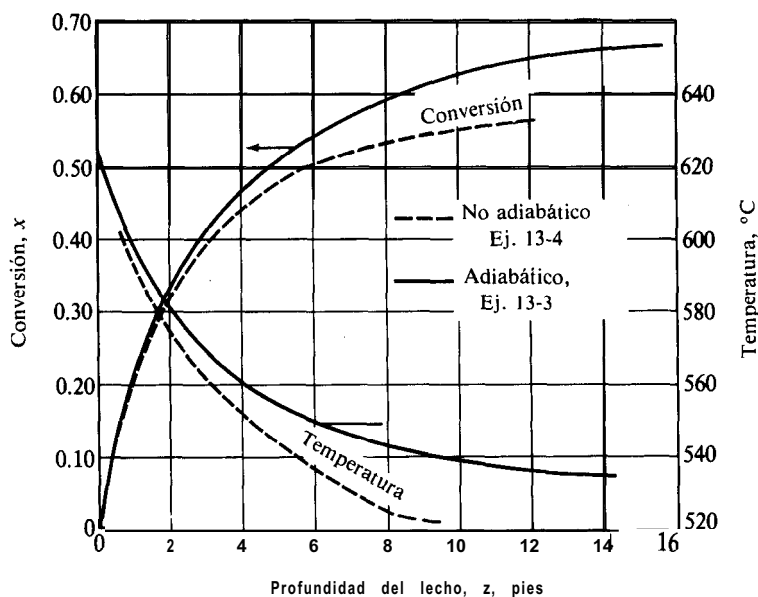


Fig. 13-6 Estireno a partir del etilbenceno; conversión en función de la profundidad del lecho catalizador.

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

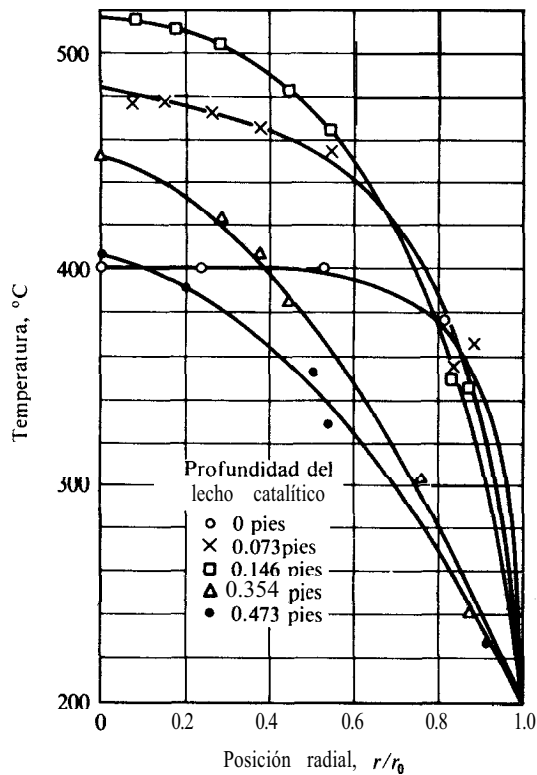


Fig. 13-7 Perfiles radiales de temperatura a un reactor de lecho fijo para la oxidación del SO_2 con aire.

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 **locali-**

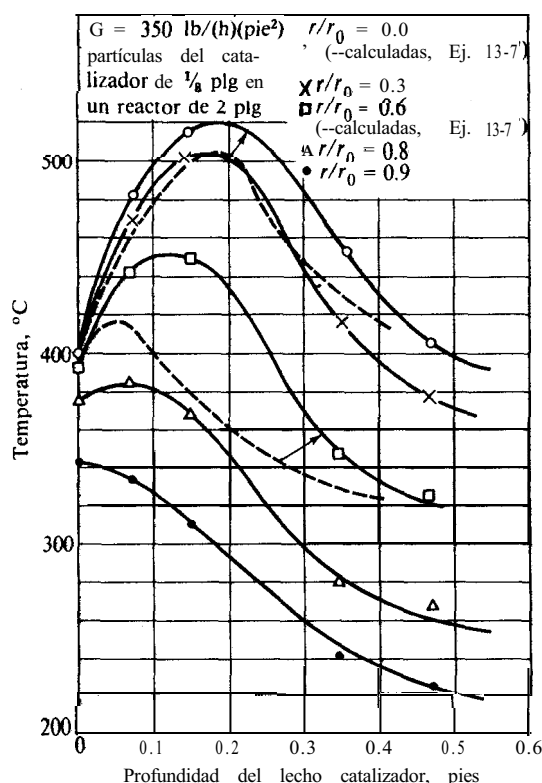


Fig. 13-8 Perfiles longitudinales de temperatura en un reactor con SO_2 .

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

$$dQ = h_w(T_b - T_w) dA_h \quad (13-24)$$

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

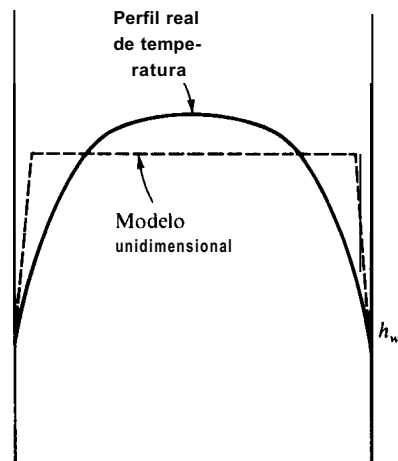


Fig. 13-9 Comparación del modelo (unidimensional) de perfil de temperaturas con un perfil real (lecho fijo).

²² Nótese 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	5.5	1.0	7.8	1.5	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

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

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

desde $\text{Re} = d_p u \rho / \mu$ y $\text{Pr} = c_p \mu / k_f$. 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,

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

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

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

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

$$\Delta T = -248(0.1) = 0.00615 \left(\frac{1,616 + 1,591}{2} - 530 \right) (0.40)$$

$$= -24.8 - 2.6 = -27.4^\circ\text{F}$$

$$T_1 = 1,616 - 27 = 1589^\circ\text{R}$$

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	°C
0	0	1616	625
0.40*	0.10*	1589'	610'
0.50	0.12	1583	606
0.98'	0.20 *	1560*	594*
1.0	0.20	1558	593
2.0	0.31	1525	574
3.0	0.39	1501	561
4.0	0.44	1483	551
5.0	0.47	1468	543
6.0	0.50	1457	536
7.0	0.51	1447	531
8.0	0.531	1438	526
9.0	0.534	1434	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. Wilson²⁶ publicó un estudio a escala de laboratorio de la hidrogenación de nitrobenceno relacionado con el **diseño** de reactores. El nitrobenceno 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 427.5 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 nitrobenceno 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 nitrobenzono que reaccionan/(cm³)(h), expresado en términos del volumen vacío en el reactor

C = concentración del nitrobenzono, 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 Q_0 es el valor a la entrada, la conversión de nitrobenzono 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,

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

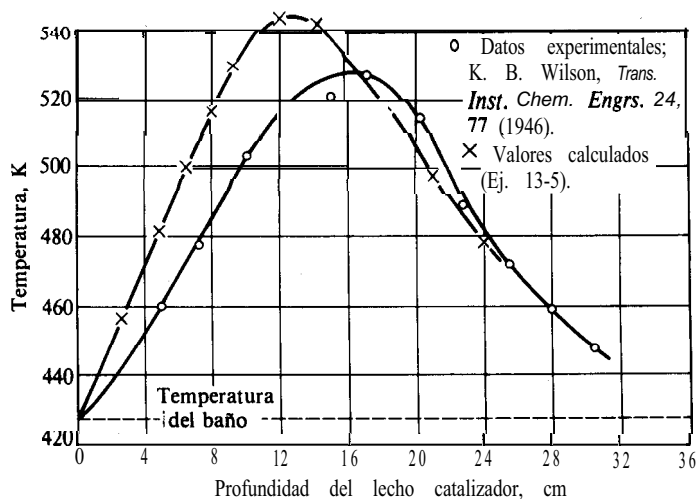


Fig. 13-10. Perfil longitudinal de temperaturas de un reactor para la hidrogenación de nitrobenzono.

o

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

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,

$$\frac{dx}{dz} \frac{r_p}{0.423} = 1040 \left(\frac{1 - x}{T} \right)^{0.578} e^{-2.958/T} \quad (\text{C})$$

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 °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 nitrobenzono

Profundidad del lecho catalizador, cm	Conversión x	Temperatura global °C
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 **reac-** tantes 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 compararlas 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 plg 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).

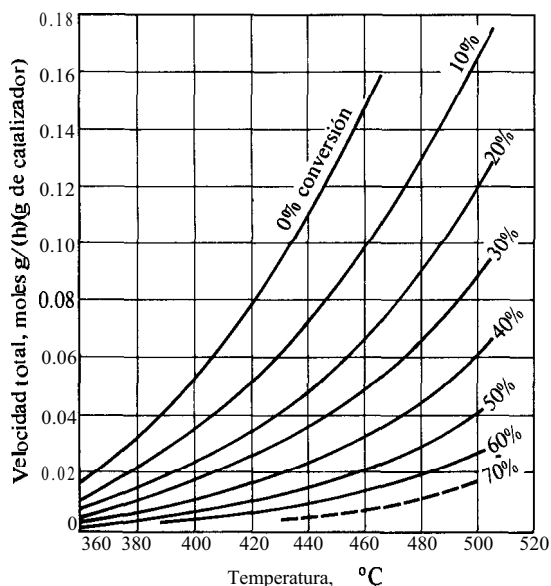


Fig. 13-11 Velocidad de oxidación del SO_2 con partículas del catalizador de $\frac{1}{8}$ de pulgada conteniendo 0.2% de platino. [Velocidad de masa = $350 \text{ lb}/(\text{h})(\text{pie}^2)$].

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°C en el centro hasta un valor de 197°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°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°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),

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

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

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

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°C , es de $0.26 \text{ Btu}/(\text{lb})(^{\circ}\text{F})$. Por tanto,

$$F_t c_p = 350\pi \left(\frac{1.03}{12} \right)^2 (0.26) = 2.11 \text{ Btu}/^{\circ}\text{F}$$

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 mas 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, $z = 0$, $x = 0$, $t = 364^\circ\text{C}$. 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°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	$t, ^\circ\text{C}$	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	0.020
0.24	(300)	(0.5)

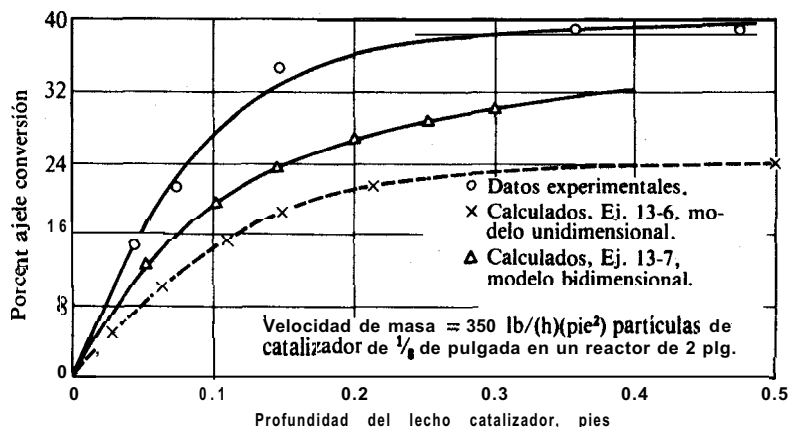


Fig. 13-12 Comparación de las conversiones calculadas y experimentales de SO_2 en un reactor.

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 Cielbin,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. Eng. Sci.*, **22**, 1483 (1967).

Para ilustrar el modelo bidimensional despreciaremos la dispersión axial de la masa y la energía. Esto significa omitir los términos a base de $\partial^2/\partial z^2$ 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_s 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_r (o Pe) y k_r . 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 esté 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 correlaciones³² 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,

$$r = n \Delta r \quad (13-30)$$

$$z = L \Delta z \quad (13-31)$$

La temperatura en cualquier punto del lecho puede representarse como $T_{n,L}$, 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

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

Análogamente, la primera diferencia en la dirección z es

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

³² E. Singer y R. H. Wilhelm, *Chem. Eng. Prog.*, 46, 343 (1950); W. B. Argo y J. M. Smith, *Chem. Eng. Prog.*, 49, 443 (1953); John Beek, Design of Packed Catalytic Reactors, en "Advances in Chemical Engineering", Vol. 3, Pág. 229, Academic Press, Inc., New York, 1962; S. Yagi y N. Wakao, *AIChE J.*, 5, 71 (1960); A. P. deWasch y G. F. Froment, *Chem. Eng. Sci.*, 27, 567 (1972).

³³ Véase Leon Lapidus, "Digital Computation for Chemical Engineers", McGraw-Hill Book Company, New York, 1960, y V. Hlavacek y J. Votruba, 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 r es

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

Con estas definiciones, la forma aproximada de la Ec. (13-28) en términos de diferencias 0 incrementos es

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

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

$$x_{n,L+1} = x_{n,L} + \frac{\Delta z}{(\Delta r)^2} \frac{d_p}{Pe_r} \\ \times \left[\frac{1}{n} (x_{n+1,L} - x_{n,L}) + x_{n+1,L} - 2x_{n,L} + x_{n-1,L} \right] + \frac{\bar{r}_p \rho_B \bar{M}}{Gy_0} \frac{\Delta z}{Gy_0} \quad (13-36)$$

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 $z = 1 \Delta z$ 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,

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

$$x_{0,L+1} = x_{0,L} + \frac{2 \Delta z}{(\Delta r)^2} \frac{d_p}{Pe_r} (2x_{1,L} - 2x_{0,L}) + \frac{\bar{r}_p \rho_B \bar{M}}{Gy_0} \frac{\Delta z}{Gy_0} \quad (13-38)$$

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 $(k_s)_r$, $(D_s)_r$, 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:

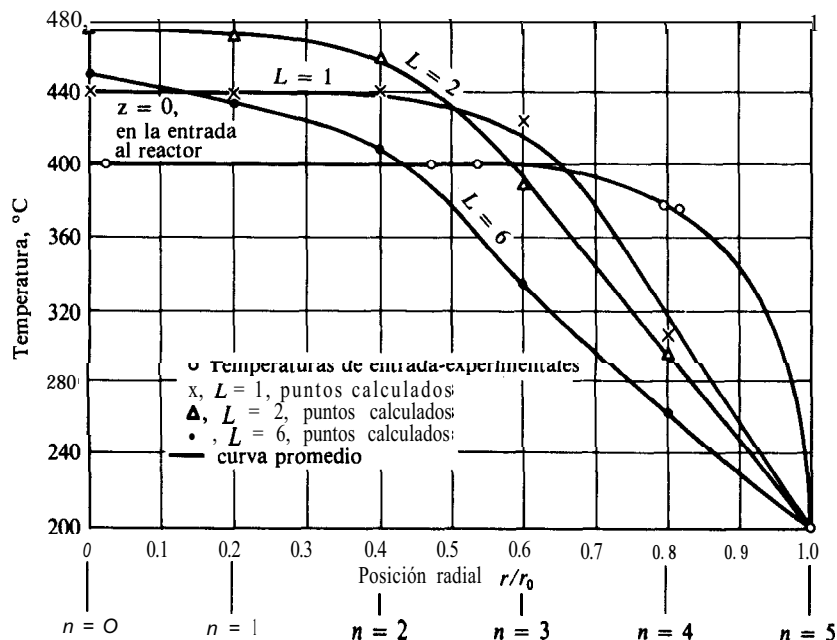


Fig. 13-13 Temperaturas calculadas en un reactor de SO_2 .

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

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

$$\frac{d_p}{Pe} \cdot \frac{1/8}{12(9.6)} = 0.00109 \text{ pies}$$

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

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

Si Δz 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:

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

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

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

$$\frac{\bar{r}_p \rho_B \bar{M} \Delta z}{G y_0} = \frac{64(31.2)(0.05) \bar{r}_p}{350(0.065)} = 4.38 \bar{r}_p \quad \text{adimensional}$$

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

$$T_{n, L+1} = T_{n, L} + 0.404$$

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

$$x_{n, L+1} = x_{n, L} + 0.185$$

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

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):

$$\begin{aligned} T_{1,1} &= T_{1,0} + 0.404 \left[\frac{1}{1} (T_{2,0} - T_{1,0}) + T_{2,0} - 2T_{1,0} + T_{0,0} \right] + 798r_p \\ &= 400 + 0.404(0) + 798r_p = 400 + 798r_p \end{aligned} \quad (C)$$

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 $L = 1$,

$$x_{1,1} = 0 + 0.185(0) + 4.38\bar{r}_p = 4.381, \quad (D)$$

Las Ecs. (C) y (D), los datos de velocidad, la Tabla 13-4 o la 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),

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

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

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

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

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

suponemos que $r_p = 0.046$. 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°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 $T_{4,0} = 376^\circ\text{C}$ 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°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°C y la conversión de 6.6%.

Puesto que a $n = 5$ se alcanza la pared, la temperatura permanece a 197°C . La velocidad a esta temperatura es cero; de manera que no habrá conversión debida a la reacción. Por tanto, $T_{5,1} = 197^\circ\text{C}$ 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°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-

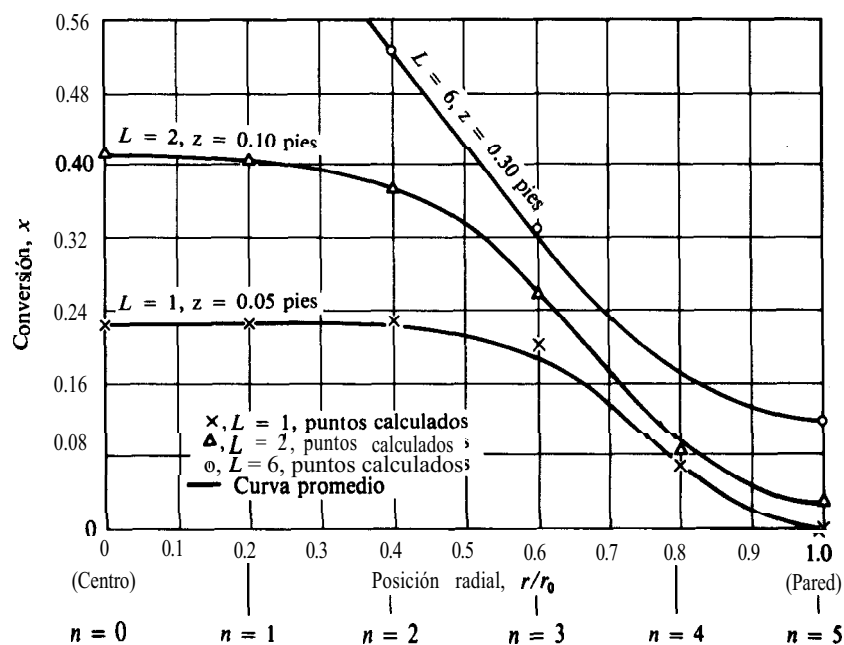


Fig. 13-14 Conversiones calculadas en un reactor de SO_2 .

Tabla 13-6 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

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

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

$$\bar{T}_b = \frac{2}{\bar{c}_p} \int_0^1 T c_p n dn \quad (\text{E})$$

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 $T c_p n$ 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-**

tidades 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

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

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

Si r/r_0 se sustituye por n , entonces³⁵

$$\bar{x}_b = 2 \int_0^1 x n dn \quad (\text{F})$$

Con los datos de la Tabla 13-6 se pueden trazar gráficas para T_c, n 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 13-7 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	0.1222

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

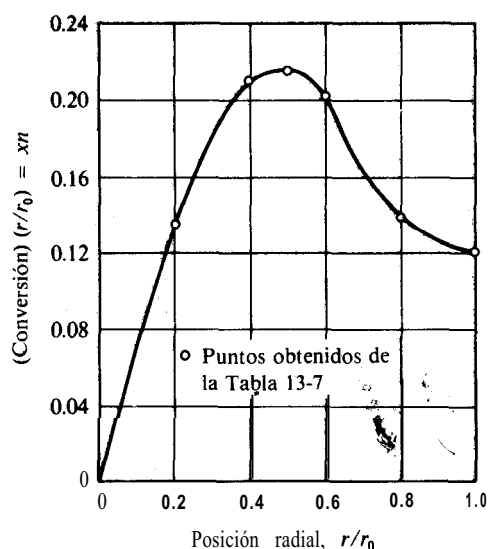


Fig. 13-15 Gráfica para obtener la conversión media.

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 Finlayson³⁶ 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 Fahien³⁷ 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.

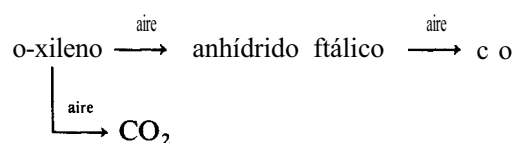
Las temperaturas mostradas en la Fig. 13-18 en forma de curvas continuas, representan datos experimentales para las condiciones de este ejemplo. Los valores calculados para r/r_0 de 0.0 y 0.6 se tomaron de la Tabla 13-6 y se **grafican** como líneas punteadas para propósitos de comparación. Refiriéndonos 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, *Chem. Eng. Sci.*, 35, 889, 897 (1980).

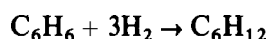
liente se predice en forma precisa. La comparación para $r/r_0 = 0.6$, no es tan buena.

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 $(k_r)_r$.

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 $(k_r)_r$ y $(D_r)_r$, 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. Convención 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. Beek, en T. B. Drew, J. W. Hoopes, Jr. y Theodore Vermeulen (Ed.), "Advances in Chemical Engineering", Vol. 3, Academic Press, Inc., New York, 1962.

⁴² C. H. Barkelew, *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

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

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 rizadas 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).

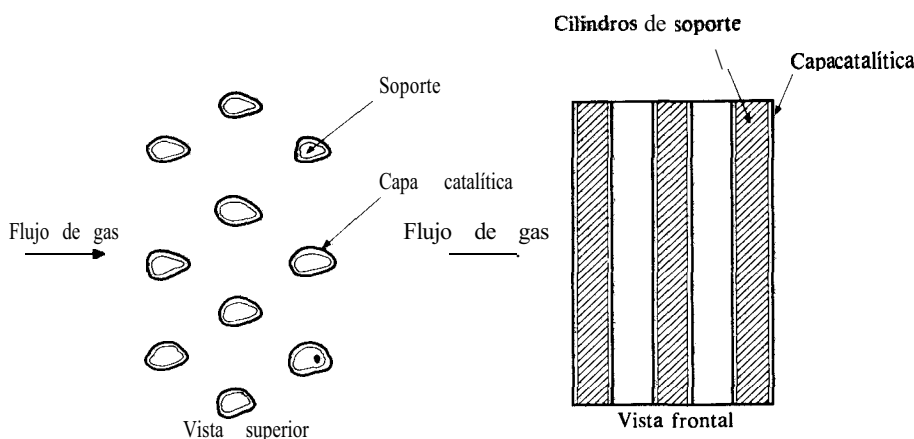


Fig. 13-16 Reactor monolítico de flujo transversal.

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.

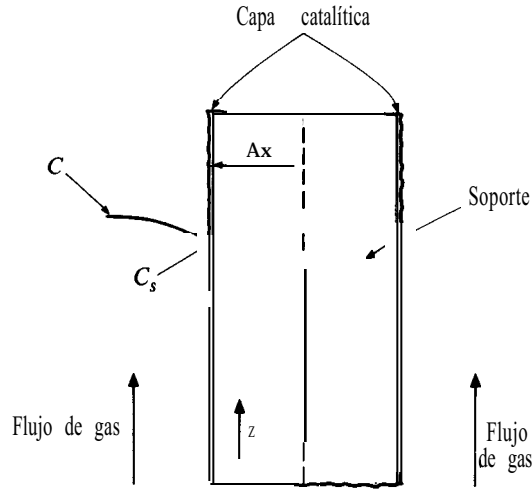
Puesto que la capa catalítica es delgada, los gradientes intragranulares de temperatura y concentración no son significativos. **Además, las** altas velocidades de reacción implican que las resistencias a la transferencia de masa y calor gas-sólido pueden ser importantes. La naturaleza continua de la 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. Aris, *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 **axial** de un 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,

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

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

$$k_m a_L (C - C_s) = k \delta C_s \quad (13-41)$$

donde k ($k = A e^{-E/R_s T_s}$) 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

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

y, para el catalizador,

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

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 , C_s , 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 ($T = T_s = \text{constante}$) 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).

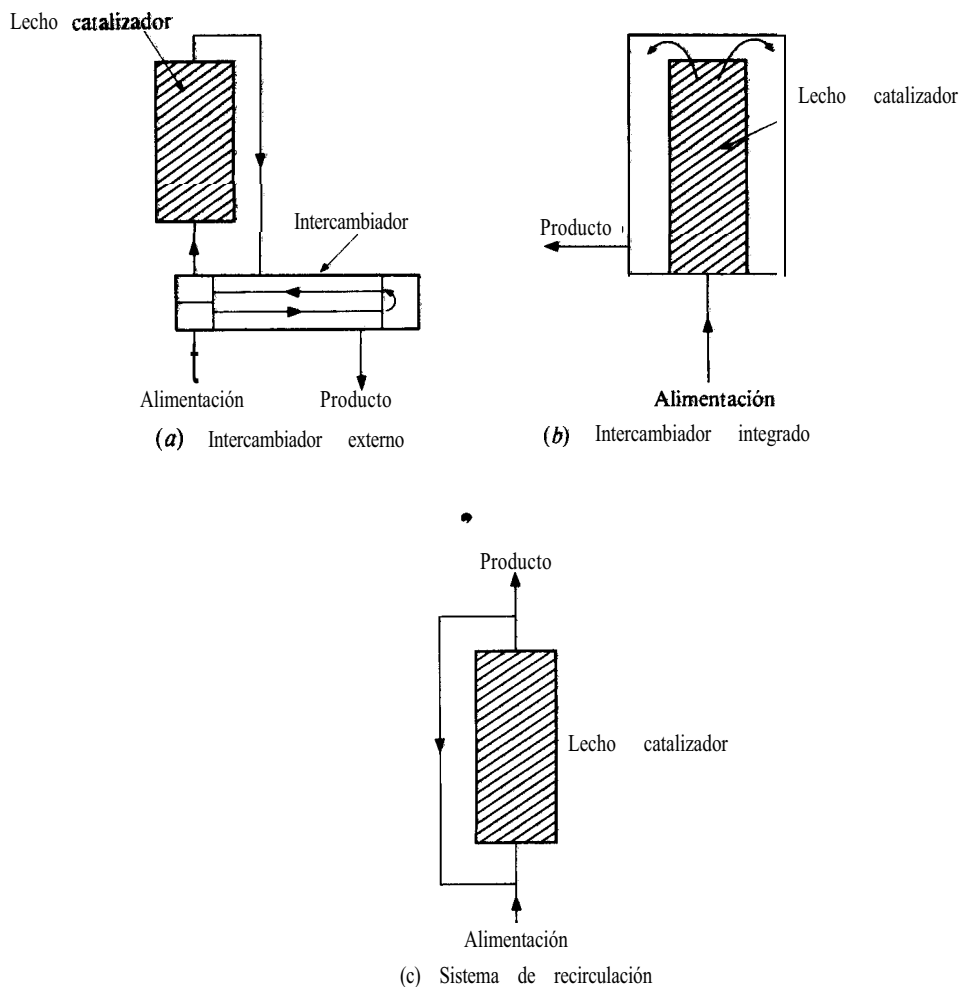


Fig. 13-18 Sistemas de reactores autotérmicos.

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. Logeais y J. P. Eymery, *Chem. Eng. Sci.*, 20, 281 (1965). Estos autores usaron 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. Bancho, *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, intrarreactor (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)	Intrarreactor [dirección radial (k_r),]	Efecto muy severo
Intrarreactor [dirección radial (D_r),]	Interfacial (k_m)	Severidad intermedia
Interfacial (k_m)	Intrarreactor [dirección axial (K_z),]	El menos severo
Intrarreactor [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. Harrison, “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

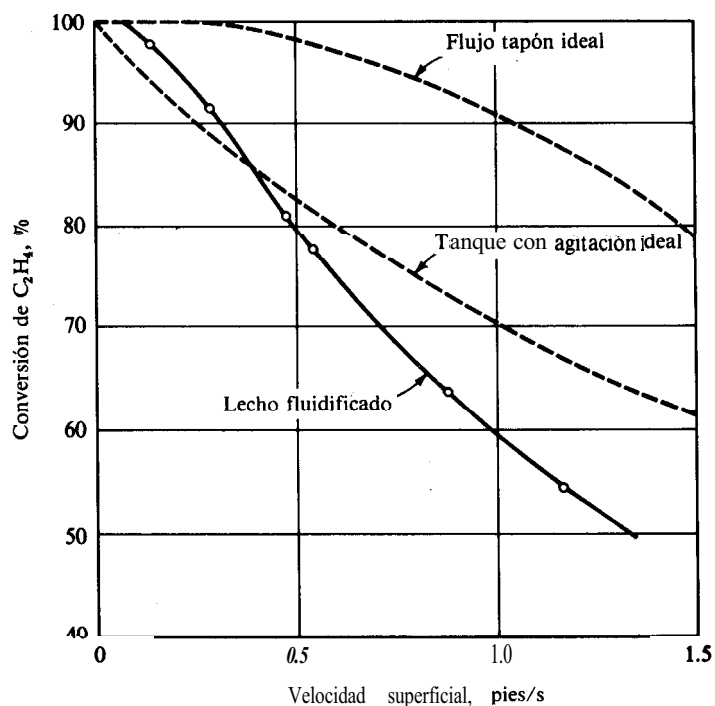


Fig. 13-19 Hidrogenación de etileno en un reactor de lecho fluidificado [de W. K. Lewis, E. R. Gilliland y W. Glass, *AIChE J.*, 5, 419 (1959)].

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 burbujeante, 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, supondremos 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

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

donde u_b = velocidad superficial de las burbujas de gas

(u_b = 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

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

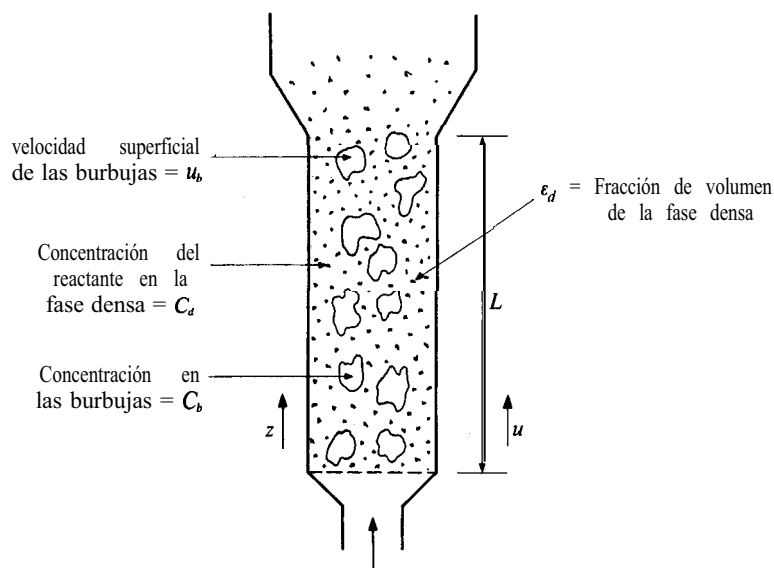


Fig. 13-20 Modelo de dos fases de un reactor de lecho fluidificado.

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

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 ϵ_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

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

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

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

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 , 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:

$$\begin{aligned} \rho_d &= 0.01 \text{ g/cm}^3 \\ (k_m a_v) &= 0.60 \text{ s}^{-1} \\ k &= 50 \text{ cm}^3/(\text{g})(\text{s}) \\ u_b &= \text{velocidad de la alimentación} = 10 \text{ cm/s} \\ \text{Altura del reactor, } z &= L = 40 \text{ cm} \\ \epsilon_d &= 0.80 \text{ (esto es, 20\% del volumen del reactor está} \\ &\quad \text{ocupado por burbujas de gas y 80\% por la fase} \\ &\quad \text{densa)} \end{aligned}$$

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

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

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

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

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 $k\rho_d = 0.50 \text{ s}^{-1}$. 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 la **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

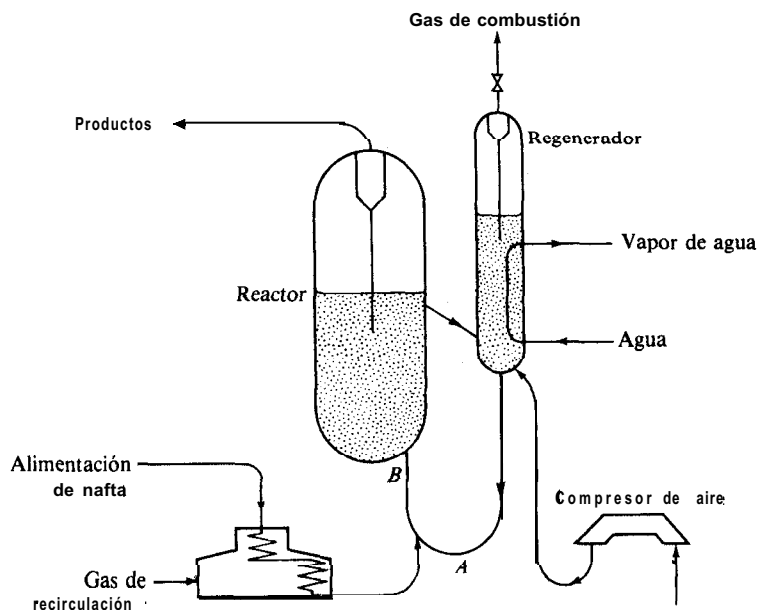


Fig. 13-21 Diagrama de flujo de una unidad "fluid hydroformer". Esquema de la combinación reactor-regenerador de lecho fluidificado. (Reproducido con permiso de Esso Standard Oil Company, Baton Rouge, La.).

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 **suspensión** 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 **líquido** son relativamente bajas, del orden de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, en comparación con $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ 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 cols., *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 160μ . 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_v (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.

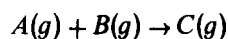
Con respecto al modelo del reactor, podríamos proponer que, tanto el gas como el líquido tuvieran flujo tapón o estuvieran bien mezclados, con la fase catalítica permaneciendo en el reactor de tipo tanque. Por otra **parte**, la fase líquida podría permanecer en el reactor, como en la operación por lotes, 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, amén 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 , es un valor positivo (velocidad de desaparición del reactante):

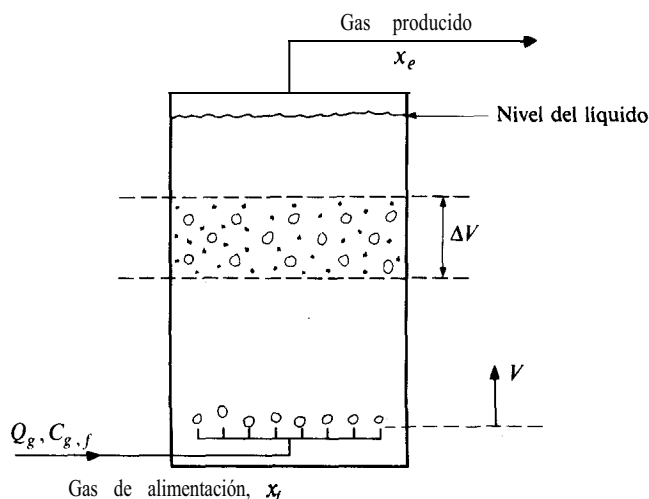


Fig. 13-22 Reactor de suspensión (líquido intermitente y gas de flujo continuo).

⁶⁷ Algunos ejemplos son la hidrogenación de gases con una suspensión de partículas de níquel como catalizador, o la oxidación de gases como SO_2 o H_2S 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

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

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_a , 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 $F_A = Q_g C_{gf}$, y usando la **Ec.** (10-38) para r_v , la **Ec.** (13-52) para $x_f = 0$ se transforma en

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

o bien

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

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-**

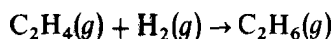
do estable con respecto al líquido, **habría** una combinación de flujo **tapón** del gas y comportamiento de tanque con **agitación** del líquido. El método de **resolución** es el mismo en principio para ambos casos: se escriben ecuaciones de **conservación** para las fases gaseosa y líquida, que se 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 burbujando 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 , 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 **pies³/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 **cm²/cm³** para los tamaños de burbuja **más** probables para este sistema. Supóngase que para esta ilustración, $a_v \approx 1.0$ **cm²/cm³** de suspensión libre de burbujas. La constante de la ley de Henry para hidrógeno en tolueno a $50^\circ C$ es 9.4 (mol **g/cm³**)/(moles **g/cm³**), y su difusividad es 1.1×10^{-4} **cm²/s**. La densidad y la viscosidad del tolueno a $50^\circ C$ son 0.85 **g/cm³** 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 Niiyama y J. M. Smith, *AIChE J.*, 22, 961 (1976).

⁷⁰ Takehiko Furusawa 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 , 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

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

Integrando desde cero hasta la conversión de salida se obtiene

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

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

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

o

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

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

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

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_L y el otro valor numérico en la Ec. (E) se obtiene

$$\begin{aligned}\frac{V}{F} &= \frac{9.4}{1.0(0.013)} \frac{82(273 + 50)}{10} [0.3 - \ln(1 - 0.3)] \\ &= 1.25 \times 10^6 \text{ cm}^3/(\text{g mol/s})\end{aligned}$$

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_c . 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^{-5} 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_c 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 esta dada **por**⁷²

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

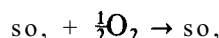
⁷² Hiroshi Komiyama y J. M. Smith, *AIChE J.*, 21, 664 (1975).

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_2 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 $Q_g C_{g, \text{SO}_2} x_e$ 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

$$V = \frac{Q_g (C_{g, \text{SO}_2}) x_e}{(r_v)_{\text{SO}_2}} \quad (\text{C})$$

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) del 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

$$\frac{1}{k_o H} = \frac{1}{1.6} \frac{7}{0 k_L} + \frac{5}{k_c} + \frac{1}{k\eta} \quad (\text{D})$$

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 **determinó** 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

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_o H} &= \frac{175(10^2)}{1.6(0.08)} + \frac{10^2}{0.027} + \frac{10^2}{0.86(0.0033)} \\ &= (1370 + 37 + 352) \times 10^2 = 1759 \times 10^2 \\ k_o H &= 5.7 \times 10^{-6} \text{ m/s} \end{aligned}$$

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:

$$\begin{aligned} (r_v)_{SO_2} &= 2(r_v)_{O_2} = 2(5.7 \times 10^{-6})(175 \times 10^2) \left[\frac{1(0.203) \times 10^3}{82(298)35.4} \right] \\ &= 4.68 \times 10^{-5} \text{ mol kg/(s)(m}^3 \text{ de líquido)} \end{aligned}$$

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

$$V = \frac{2.75 \left[\frac{1(0.023) \times 10^3}{82(298)} \right]^{0.7}}{4.68 \times 10^{-5}} = 3.9 \text{ m}^3$$

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_i 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 **Farkas**⁷⁵ muestran otros resultados. -Para la hidrogenación de α -metilestireno conteniendo una suspensión de negro de paladio (**55 μ** de diámetro), la velocidad total estaba controlada por k_z y k_c , con la importancia de k_z 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 **30 μ** , indicaron nuevamente que la resistencia predominante era la difusión a las partículas catalíticas. Los datos de Kolbel y **Maening**⁷⁶ 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 (**5 μ**) 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

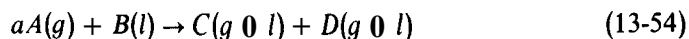
⁷⁴ Hiroshi Komiyama y J. M. Smith, *loc. cit.*

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

⁷⁶ H. Kolbel y H. G. Maennig, *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 [Mordechai Herskowitz 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).

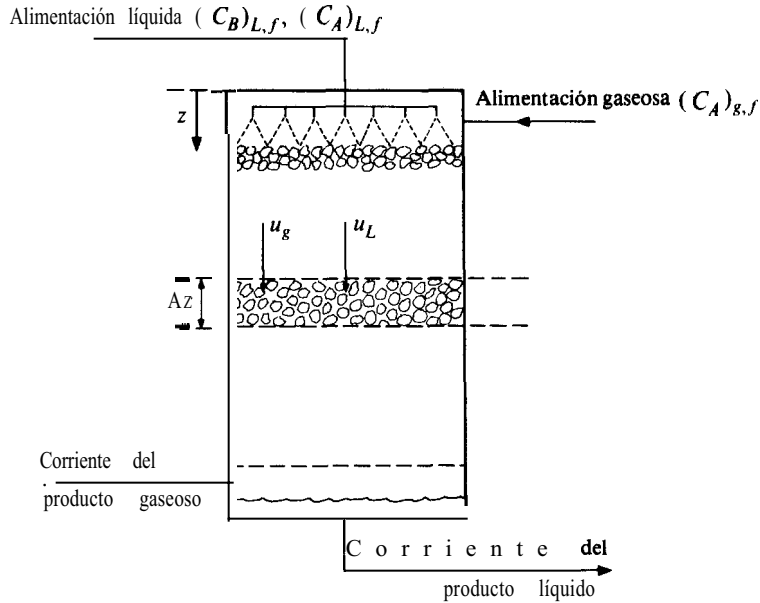


Fig. 1523 Lecho percolador para la reacción catalítica $aA(g) + B(l) \rightarrow \text{producto}$.

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

donde $(C_A)_L / H_A$ 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:

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

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_r y a_c , 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, $(C_A)_g$, $(C_A)_h$, $(C_B)_h$, $(C_A)_s$ y $(C_B)_s$, 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 despreciarse 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 $z = 0$,

$$(C_A)_g = (C_A)_{g, f} \quad (13-61)$$

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

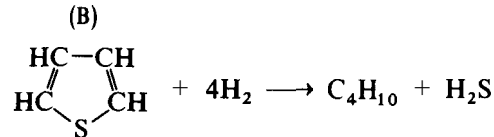
$$(C_B)_L = (C_B)_{L, f} \quad (13-63)$$

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 someterlo 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 pseudoprimer 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 5.0 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 $(k_c a_c)_H = 0.50 \text{ s}^{-1}$ y $(k_c a_c)_B = 0.3 \text{ s}^{-1}$ (estimados a partir de las correlaciones de la Sec. 10-1 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 $(C_H)_L$ es una constante igual a $(C_H)_L/H_{H_2}$. 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 $(C_{H_2})_s$ 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

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

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

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

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

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

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

$$u_L \frac{d(C_B)_L}{dz} + k_B^\circ (C_B)_L = 0 \quad (\text{I})$$

donde, ahora,

$$\frac{1}{k_B^\circ} = \frac{1}{(k_c a_c)_B} + \frac{1}{\rho_B k_B} \quad (\text{J})$$

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

$$x = 1 - \exp\left(-\frac{k_B^\circ z}{u_L}\right) \quad (\text{K})$$

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)**,

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

La concentración de tiofeno en la alimentación (100 ppm) es $(1000/84) \times 10^{-6} = 1.19 \times 10^{-5} \text{ mol g/cm}^3$. Sustituyendo estos resultados en la **Ec. (F)** se obtiene

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

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

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

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

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

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

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

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

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):

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

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, desprecie 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, *AIChE J.*, 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

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

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

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

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

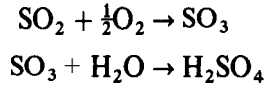
La **Ec.** (G) con condiciones límite (K) y (M) puede resolverse con métodos comunes para obtener

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

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,

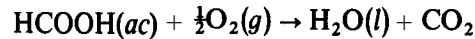
$$(C_{g,f} - C_g)_{\text{SO}_2} = 2(C_{g,f} - C_g)_{\text{O}_2}$$

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. 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 desulfurización de los Ejs. 13-11 y 13-12, en especial cuando las concentraciones de tiofeno 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 determinado⁸² 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. Baldi, 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. 1-1, 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.** 4-4 y 4-5, 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.** 5-7 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. Kramers 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 CO_2 y H_2O). 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 mas 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**.⁸⁶ La utilidad económica del reactor depende de la producción total de los compuestos de reordenamiento y de su selectividad (número de oc-

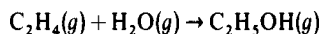
⁸⁶ Los cromatógrafos **automáticos** con grandes mejoras en su capacidad de resolución, han simplificado de manera notable los análisis de mezclas de un gran número de componentes individuales.

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 Westerterp⁸⁷ 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

13-1. 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: $\Delta H_R = -22\,000 \text{ cal/mol g}$

La presión del sistema es 40 lb/plg² abs 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. Westerterp, “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 cm²/s.
2. El **diámetro** de los gránulos, d_p es de 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, $k_2 = 2.13 \times 10^5$ cm⁶/(s)(mol)(g de catalizador).
5. La densidad del gránulo catalítico, ρ_p , es igual a 1.5 g/cm³ de gránulo.
6. La densidad del lecho de **gránulos** catalíticos, ρ_B , es 1.2 g/(cm³ 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 $Q_T = 9.0$ pie³/s.

13-2. 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/pie³

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

13-3. 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 $\Delta H = 60\,000$ Btu/mol lb, compare la conversión en función de la profundidad del lecho con la obtenida en el Prob. 13-2.

13-4. **Begley**⁹⁰ ha reportado datos de temperatura tomados en un lecho formado de **gránulos** de alúmina de 1/4 x 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)(pie²), 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:

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

donde (k_e)_r = 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

13-6. La velocidad de hidrogenación catalítica de dióxido de carbono para producir metano [Znd. Eng. Chem., 47, 140 (1955)] es:

$$\text{Velocidad} = \frac{k p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^4}{[1 + K_1 p_{\text{H}_2} + K_2 p_{\text{CO}_2}]^5}$$

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:

$$\begin{aligned} k &= 7.0 \text{ mol kg de CH}_4/(\text{kg catalizador})(\text{h})(\text{atm})^{-5} \\ K_1 &= 1.73 (\text{atm})^{-1} \\ K_2 &= 0.30 (\text{atm})^{-1} \end{aligned}$$

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.

13-7. 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 empleará 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.

13-8. 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 CIOS XX VIII 29 y XXVII 80 y 89.

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

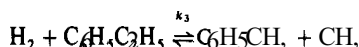
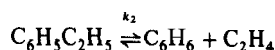
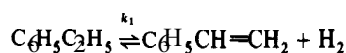
(b) Por medio de las curvas, se determina el valor de x para la misma reacción W/F , designando como actividad a la relación

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

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

$$\log k_1 = \frac{-11,370}{4.575T} + 0.883$$

$$\log k_2 = \frac{-50,800}{4.575T} + 9.13$$

$$\log k_3 = \frac{-21,800}{4.575T} + 2.78$$

donde $T = \text{K}$

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

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

k_3 = moles lb 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	1.7×10^{-3}	2.7×10^{-2}	5.6×10^4
500	2.5×10^{-2}	3.1×10^{-1}	1.4×10^4
600	2.3×10^{-1}	2.0	4.4×10^3
700	1.4	8.0	1.8×10^2

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 consistirá de tubos de 1 plg de DI empacados con el catalizador. La alimentación, formada por 2.0 moles % de nitrobenzono y 98% de hidrógeno, entrará 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 mantendrá 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:

$t, ^\circ\text{C}$	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	1.76	4.23	5.68
% SO ₂ convertido	0	26.9	30.7	37.8	41.2	42.1

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_s 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, $r = A[\exp(-E/RT_s)]C_s$, donde C_s es la concentración de contaminantes en el aire en la superficie catalítica. Desprecie las pérdidas de calor en el reactor.

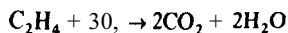
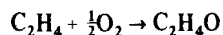
Obtenga también una ecuación para la temperatura superficial constante.

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 $C_2H_4 = 8\%$, $O_2 = 19\%$ y $N_2 = 73\%$, 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 g de óxido de etileno/(s)(g de catalizador), está dada por

$$r = 5.0C_{C_2H_4}$$

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/cm³

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

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/pie³. 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, $k_1 = 0.05$ pies³/(s)(lb de catalizador). La densidad aparente del catalizador en el lecho es de 3 lb/pie³ a una velocidad de masa superficial de 0.15 lb/(s)(pie²). 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 = moles lb/(s)(atm)²(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/pie³. (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 $d_p = 0.542$ mm; la concentración de masa, m_s , de las partículas, será la misma, 0.070 g/(cm³ 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 g/(cm³ de agua) y el volumen del reactor fuera el que se determinó en la parte A, ¿cuál sería la conversión de SO₂ en H₂SO₄?

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 10³ cm³/min y el volumen del líquido en el recipiente es 10⁴ cm³. Por el fondo del recipiente se burbujea etileno gaseoso puro a una velocidad de 10⁵ cm³/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

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

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

La concentración de las partículas catalíticas es 0.10 g/cm^3 de partículas de 0.10 mm (densidad de las partículas $\rho_p = 1.0 \text{ g/cm}^3$). Las burbujas serán de unos 3 mm de **diámetro** y el volumen de las mismas por unidad de volumen de líquido será 0.09 .

Aunque la cinética es compleja, suponga que la velocidad de desaparición de etileno está controlada por la reacción de primer orden

$$r_{C_2H_4} = k a_c (C_L) \quad \text{mol } C_2H_4 / (s)(\text{cm}^3 \text{ de líquido})$$

$$k = 0.01 \text{ cm/s}$$

El factor de efectividad para las partículas catalíticas es unitario. La constante de la ley de Henry para el etileno es $5 \text{ [mol/(cm}^3 \text{ de gas)]/[mol/(cm}^3 \text{ de líquido)]}$.

Calcule la velocidad de producción de polímero en términos de moles de etileno que reacciona por segundo. La suspensión de entrada de ciclohexano y catalizador no contiene etileno o polímero disueltos.

13-21. En el Ej. 13-9, la concentración de catalizador era tan alta que la velocidad de hidrogenación se determinó exclusivamente por medio de la velocidad de transferencia de masa del hidrógeno de la burbuja de gas al líquido. Reconsidere este ejemplo tomando en cuenta el efecto de la transferencia de masa líquido-partícula. Para el **tamaño** de partículas catalíticas de 0.5 mm y para las condiciones de agitación, la Fig. 10-10 da un valor de $k_c = 0.02 \text{ cm/s}$. La densidad de las partículas es $\rho_p = 0.9 \text{ cm}^3/\text{s}$. ¿Cuál será la concentración mínima (m_c) de partículas en la suspensión que deberá existir para que la transferencia de masa líquido-partícula no modifique la velocidad total de hidrogenación en más de un **5%**?

13-22. Reconsidere el Ej. 13-12 para una alimentación de gas de **50%** de H_2 y **50%** de N_2 . Desprecie la solubilidad del nitrógeno en el líquido. Nótese que en este caso se requiere el balance de masa del hidrógeno en la fase gaseosa.

A. Obtenga una ecuación para la extracción fraccionaria de tiofeno en función de la profundidad del lecho catalítico.

B. Calcule la profundidad de lecho que se requiere para una extracción de **75%** de **tiofeno**. La velocidad superficial del gas es 20 cm/s (a 200°C y 40 atm).

13-23. Se está investigando la eliminación de SO_2 del aire en un reactor de laboratorio de lecho percolador como el descrito en el Ej. 13-13. Usando los resultados de dicho ejemplo y los siguientes datos, calcule la extracción fraccionaria de SO_2 del aire por medio de la reacción:

$$(H)_{O_2} = 5.0 \text{ mol g/(cm}^3 \text{ de gas)}$$

$$/(\text{mol g/(cm}^3 \text{ de líquido)})$$

$$\text{Velocidad de flujo del líquido} = 1.0 \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$\text{Velocidad del flujo del gas} = 1.0 \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$(k_c a_c) = 0.20 \text{ s}^{-1}$$

$$(K_L a_g) = 0.02 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Constante de velocidad de la reacción intrínseca, } k = 0.2 \text{ cm}^3/(\text{g})(\text{s})$$

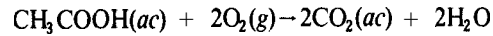
$$\text{Factor de efectividad de las partículas catalíticas} = 0.5$$

$$\text{Densidad del lecho catalítico, } \rho_B = 1.0 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Área de sección transversal del volumen vacío} = 5.0 \text{ cm}^2$$

13-24. Se desea **diseñar** un reactor de laboratorio de lecho percolador para la oxidación catalítica de soluciones acuosas diluidas de ácido acético usando aire. Se usará un catalizador comercial de óxido de hierro, para el que la velocidad de la reacción intrínseca está dada por la **Ec. (A)** del Ej. 10.10. Las condiciones de operación serán 67 atm y 252°C . El reactor de 2.54 cm de DI se empacará con partículas catalíticas de 0.0541 cm . Las velocidades de flujo de líquido y gas son $0.66 \text{ cm}^3/\text{s}$ y $3.5 \text{ cm}^3/\text{s}$, medidas a la temperatura y presión del reactor. El factor de efectividad para estas partículas catalíticas es unitario. La densidad, ρ_B , de las

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

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

$$(k_c a_c)_{\text{O}_2} = 2.2 \text{ s}^{-1}$$

$$(k_c a_c)_{\text{HA}} = 1.5 \text{ s}^{-1}$$

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°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.