

# INTRODUCCIÓN AL DISEÑO DE REACTORES QUÍMICOS



**MÓNICA PARENTIS**



UNSa

Editorial  
Universitaria



# INTRODUCCIÓN AL DISEÑO DE REACTORES QUÍMICOS



Mónica Parentis



UNSA

Editorial  
Universitaria

**Parentis, Mónica Liliana**

Introducción al diseño de reactores químicos / Mónica Liliana Parentis. -  
1a ed. - Salta: Universidad Nacional de Salta, 2025.

263 p.; 22 x 17 cm.

ISBN 978-987-633-633-8

1. Reactores Químicos. I. Título.

CDD 541.224

**Título:** “Introducción al diseño de reactores químicos”

**Autora:** Mónica Liliana Parentis

**Año:** 2025

by Universidad Nacional de Salta

Buenos Aires 177 – Salta Capital – CP 4400 – Arg.

Tel.: 0387-4258707 – Fax: 0387-4325745

E-mail: eunsa@unsa.edu.ar; editorialuniversitaria.eunsa@gmail.com

Web: www.unsa.edu.ar

**Edición:** 1ra. Edición.

**I.S.B.N.** Nº: 978-987-633-633-8

**EUNSA – Editorial de la Universidad Nacional de Salta**

**Adm. y Registro:** Juan Carlos Palavecino

**Tapa y portada:** Rodrigo Nicolás Gauffin

**Diagramación:** Lic. Damián Marcelo Veizaga Saavedra

Queda hecho el depósito que marca la ley 11.723

Impreso en Argentina – Printed in Argentina

Queda prohibida la reproducción total o parcial del texto de la presente obra en cualquiera de sus formas, electrónica o mecánica, sin el consentimiento previo y escrito del autor.

A Marcelo, mi compañero de la vida  
A mis hijos Marcos, Gonzalo, Rodrigo y Tomás  
A mis amores Ambar y Bruna  
A mamá, quien se hubiese sentido orgullosa y feliz  
¡Gracias por formar parte de la vida linda!

## **Agradecimientos**

Un agradecimiento especial a quienes han leído partes del libro, realizando alguna sugerencia.

Al Ing. Elio Gonzo, mi maestro, de quien aprendí gran parte de los conceptos que pude aquí transmitir.

Al Dr. Carlos Albarracín, con quien intercambiamos conocimientos referidos a las ecuaciones diferenciales a derivadas parciales.

A mis colegas del Laboratorio de Catálisis del Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI), donde fueron tomados una buena parte de los datos experimentales reportados en el Capítulo 3.

A la Dra. Analía Romero, quien revisó con paciencia todos los capítulos, particularmente las figuras, las tablas y la nomenclatura.

Gracias infinitas a Marcelo por el permanente estímulo, que fue, como decimos en la jerga ingenieril, la “fuerza impulsora” para concretar la obra.

A las instituciones Universidad Nacional de Salta, Facultad de Ingeniería y Escuela de Ingeniería Química que permitieron mi formación académica y el ejercicio de mi profesión.

A mis compañeras de cátedra por su apoyo y acompañamiento.

# INDICE

Agradecimientos.....	V
Prólogo .....	XII
Capítulo 1	
Introducción .....	1
1.1 Definición de reactor químico y aspectos generales.....	1
1.2 Consideraciones preliminares .....	2
1.3 Clasificación de los reactores .....	4
1.3.1 Reactor Tanque Agitado .....	5
1.3.1.1 Reactor Tanque Agitado Continuo .....	5
1.3.1.2 Reactor Tanque Agitado Discontinuo.....	6
1.3.2 Reactor Tubular de Flujo Pistón .....	7
1.3.3 Reactores semi-continuos .....	9
1.4 Estado estacionario y estado no estacionario.....	10
Bibliografía.....	10
Capítulo 2	
Reactores Homogéneos.....	12
2.1 Balance de materia y energía para reactores.....	12
2.1.1 Balance de materia .....	12
2.1.2 Balance de energía .....	15
2.2 Reactor Tanque Agitado Continuo .....	19
2.2.1 Balance de materia.....	19
2.2.2 Balance de energía .....	24
2.2.3 Diseño de un reactor TAC.....	28
2.2.4 Efectos térmicos en un TAC.....	30
2.2.5 Reactor TAC isotérmico .....	31

2.2.6 Reactor TAC Adiabático .....	31
2.2.6.1 Ejemplo 1 .....	32
2.2.7 Reactor TAC no isotérmico ni adiabático .....	37
2.2.7.1 Ejemplo 2 .....	38
2.2.8 Reactores TAC en serie .....	40
2.2.8.1 Ejemplo 3 .....	45
2.3 Reactor Tanque Agitado Discontinuo .....	47
2.3.1 Balance de materia .....	47
2.3.2 Producción en un reactor TAD .....	48
2.3.2.1 Ejemplo 4 .....	49
2.3.2.2 Ejemplo 5 .....	52
2.3.3 Balance de energía .....	55
2.3.4 Diseño Isotérmico .....	56
2.3.5 Diseño Adiabático .....	57
2.3.5.1 Ejemplo 6 .....	59
2.3.6 Diseño no Isotérmico ni Adiabático .....	62
2.4 Reactor Tubular de Flujo Pistón .....	63
2.4.1 Balance de materia .....	63
2.4.2 Balance de energía: Ecuación de la temperatura para un reactor tubular de flujo pistón .....	66
2.4.3 Diseño del reactor tubular .....	70
2.4.4 Operación Isotérmica .....	71
2.3.5.2 Ejemplo 7 .....	72
2.4.5 Operación Adiabática .....	73
2.4.5.1 Ejemplo 8 .....	75
2.4.5.2 Ejemplo 9 .....	81

2.4.6 Operación no Isotérmica ni Adiabática .....	87
2.5 Verificación del comportamiento ideal de los reactores .....	89
2.5.1 Tanque agitado continuo.....	89
2.5.2 Flujo pistón .....	92
2.5.3 Tanque agitado discontinuo .....	93
Bibliografía.....	94
Capítulo 3	
Reactores Experimentales de Laboratorio .....	95
3.1 Introducción .....	95
3.2 Velocidad de reacciones homogéneas .....	96
3.2.1 Método Diferencial de Análisis.....	96
3.2.2 Método Integral de Análisis.....	97
3.2.3 Método de las velocidades iniciales .....	99
3.2.4 Método de vida media .....	100
3.2.4.1 Ejemplo 1 .....	101
3.3 Velocidad de reacciones heterogéneas sólido catalítico – fluido .....	104
3.3.1 Dispositivos experimentales empleados .....	104
3.3.2 Balance de materia para un reactor tubular catalítico.....	104
3.3.3 Reactor diferencial versus reactor integral .....	106
3.3.3.1 Ejemplo 2 .....	109
3.3.4 Dispositivos empleados para mantener la isothermicidad del sistema ....	116
3.3.5 Criterios para eliminar las limitaciones de transporte. ....	118
3.3.5.1 Ejemplo 3 .....	120
Bibliografía.....	123
Capítulo 4	
Reactores Heterogéneos .....	125



Introducción General.....	125
Parte 1	
Reactores Sólido Catalítico - Fluido .....	127
4.1 Reactores Sólido Catalítico – Fluido .....	127
4.1.1 Descripción de los sistemas sólido catalítico – fluido .....	127
4.1.1.1 Introducción .....	127
4.1.1.2 Adsorción en superficies sólidas.....	129
4.1.1.3 Propiedades físicas de los catalizadores.....	130
4.1.1.4 Etapas presentes en una reacción catalítica .....	133
4.1.1.5 Mecanismo de transporte interno. Factor de efectividad. ....	134
4.1.1.6 Mecanismo de transporte externo. Factor de efectividad global. ....	139
4.1.2 Diseño de reactores catalíticos de lecho fijo.....	142
4.1.2.1 Introducción .....	142
4.1.2.2 Tipos de reactores catalíticos .....	142
4.1.2.3 Modos de operación de un reactor catalítico de lecho fijo .....	144
4.1.2.4 Información requerida para el diseño .....	145
4.1.2.5 Caída de presión .....	145
4.1.2.6 Clasificación de los Modelos matemáticos para reactores de lecho fijo .....	147
4.1.2.7 Modelo de flujo en pistón pseudo-homogéneo y unidimensional .....	149
4.1.2.7.1 Ejemplo 1. Resolución con Polymath .....	156
4.1.2.8 Modelo de flujo en pistón heterogéneo y unidimensional .....	165
4.1.2.7.2 Ejemplo 2. Resolución con Polymath .....	167
Bibliografía.....	175
Parte 2	
Reactores Sólido Reactivo - Fluido .....	178

4.2 Reactores Sólido Reactivo – Fluido.....	178
4.2.1 Descripción de los sistemas sólido reactivo – fluido .....	178
4.2.1.1 Importancia de las reacciones sólido – fluido .....	178
4.2.1.2 Etapas del proceso.....	179
4.2.1.3 Grupos principales de sistemas reaccionantes .....	180
4.2.1.4 Modelo del Frente Móvil .....	181
4.2.2 Diseño de reactores sólido no catalítico – fluido .....	186
4.2.2.1 Clasificación de los reactores .....	186
4.2.2.2 Modelos de contacto.....	186
4.2.2.3 Reactores de lecho móvil .....	187
4.2.2.3.1 Ejemplo 1.....	190
4.2.2.3.2 Ejemplo 2. Resolución con Polymath .....	192
Bibliografía.....	196
Parte 3	
Reactores Fluido - Fluido .....	198
4.3 Reactores Fluido – Fluido .....	198
4.3.1 Descripción de los sistemas fluido – fluido .....	198
4.3.1.1 Introducción .....	198
4.3.1.2 Modelo de la Película .....	199
4.3.1.3 Factor de Reacción .....	203
Cinética de primer orden.....	204
Cinética de segundo orden.....	205
4.3.1.4 Modelos cinéticos.....	208
4.3.2 Diseño de reactores para reacciones fluido – fluido .....	211
4.3.2.1 Columnas de Relleno .....	214
4.3.2.1.1 Ejemplo 1. Resolución con Polymath .....	220

4.3.2.2 Reactor Tanque Agitado .....	229
Parámetros de diseño para reactores tanque.....	230
4.3.2.2.1 Ejemplo 2. Resolución con Polymath .....	231
Bibliografía.....	243
Nomenclatura.....	244
Acerca de la Autora.....	250

## Prólogo

En el año 2018 empezamos a esbozar el nuevo Plan de Estudios de la carrera de Ingeniería Química que se dicta en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Salta, Argentina. Entre otros cambios, decidimos realizar un replanteo de la forma en que se imparten los contenidos de “reactores químicos”. Aunque había dictado siempre la asignatura inmediatamente anterior, en la cual se dan los sustentos teóricos para luego encarar el diseño, mi compromiso con la preparación de los contenidos mínimos de la nueva asignatura del plan resultó un desafío interesante. Volqué en ellos los temas que a mi criterio deben recibir los alumnos para estar preparados y poder profundizarlos, si su vida profesional así lo requiere.

Me pareció valioso establecer una conexión entre los modelos que se emplean para la interpretación de los fenómenos de transferencia, transporte y reacción química en los distintos tipos de sistemas heterogéneos existentes con el diseño de los reactores donde ocurren estos procesos. La experiencia docente me ha mostrado la importancia de dictar los temas invitando al alumno a cuestionarse de manera permanente la utilidad de las diferentes temáticas: ¿Por qué? ¿Qué significa? ¿Para qué la usaré? De ahí lo trascendental de la articulación vertical de contenidos entre el soporte teórico y la aplicación.

Así nació la idea de este libro, diseñándolo como un instrumento de enseñanza que deseo se convierta en un legado para mis discípulos en docencia, que tanto han contribuido a que la redacción de este libro se concretara, y especialmente para los alumnos, razón de ser de nuestra institución.

Julio de 2025. Mónica L. Parentis

# Capítulo 1

## Introducción

### **1.1 Definición de reactor químico y aspectos generales**

En una planta de procesamiento industrial, las materias primas atraviesan una serie de etapas que pueden incluir procesos netamente físicos o procesos químicos. En los primeros, las especies químicas que intervienen no cambian, aunque las mismas pueden modificar su estado de agregación; ejemplo de ellos son la destilación, secado, evaporación, cristalización, filtración, extracción, condensación, etc. Por su parte, en los procesos químicos las especies se transforman por medio de una reacción química, hasta obtener el producto final deseado. El lugar donde se llevan a cabo estos últimos recibe el nombre de reactor químico y es el corazón de la mayoría de las industrias químicas.

En general llamamos reactor químico a un equipo o porción de espacio limitada de alguna manera dentro de la cual ocurren reacciones químicas, quedando incluidos en esta amplia definición tanto un balón de laboratorio, como un alto horno, un motor de explosión o los cohetes de una nave espacial. También se define al reactor químico como el recipiente donde un reactivo, de un valor relativamente bajo, se convierte en un producto de mayor valor agregado.

En este libro, limitaremos la definición de reactor químico a aquellos equipos cuyo funcionamiento tiene por objeto la producción de sustancias mediante reacciones químicas, con fines industriales, dejando aclarado que la metodología empleada para el estudio del reactor y las ecuaciones aplicadas, son similares para cualquier equipo dentro del cual ocurra una reacción química. Estas ecuaciones relacionan la geometría del equipo con las variables operativas y las especificaciones de producción.



El conocimiento de la cinética de las reacciones químicas y del diseño de reactores distingue a la ingeniería química de las restantes ramas de la ingeniería. Si bien el diseño del proceso es materia exclusiva del ingeniero químico, otros detalles constructivos, que corresponden a una etapa posterior, suelen llevarse a cabo por un equipo multidisciplinario.

La comprensión de los conceptos que se imparten en este texto, queda supeditada a la adquisición de conocimientos previos a cerca de termodinámica, cinética química, fenómenos de transporte y el efecto que estos últimos producen sobre la reacción química, cuando la misma se lleva a cabo en un sistema heterogéneo.

El libro fue organizado en cuatro capítulos. En el Capítulo 1, se detalla la clasificación de los reactores y sus características distintivas. El Capítulo 2 se refiere al diseño de los reactores homogéneos, en tanto que, el Capítulo 3 trata sobre los reactores experimentales de laboratorio, que se emplean para obtener la expresión cinética de la velocidad de reacción. Los reactores heterogéneos se estudian en el Capítulo 4, haciendo hincapié en la complicación adicional que presentan como consecuencia de la aparición de fenómenos de transferencia de masa y energía acoplados con la reacción química, cuando se tienen sistemas formados por más de una fase.

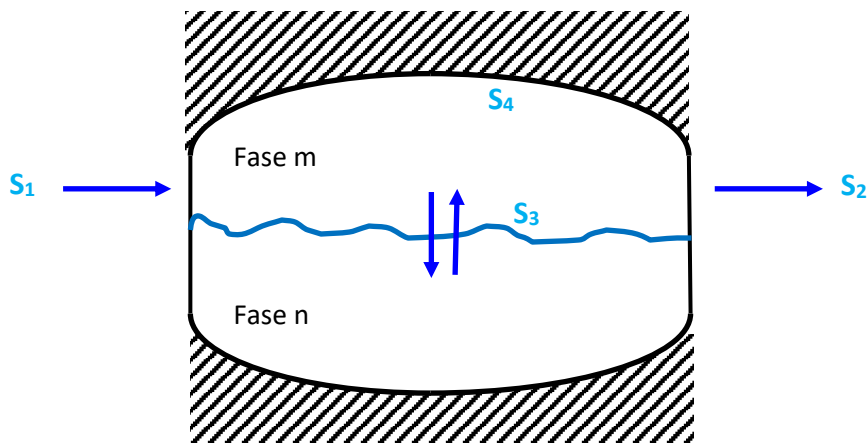
## **1.2 Consideraciones preliminares**

Para el diseño de un reactor químico se requiere del conocimiento a priori de una serie de datos, como así también realizar las consideraciones pertinentes referidas a las fases presentes y a las ecuaciones diferenciales a emplear.

La información que es necesario conocer se detalla a continuación:

- 1) Estequiometría de la reacción.
- 2) Cinética de la reacción (o reacciones).
- 3) Propiedades físicas de reactivos y productos, tales como, densidad, viscosidad, punto de fusión, punto de ebullición, presión de vapor, etc.
- 4) Propiedades termodinámicas, tales como capacidades caloríficas, entalpías de reacción y energías libres de reacción.
- 5) Equilibrio químico.
- 6) Coeficientes de transferencia de calor y materia, en el caso de sistemas heterogéneos.

Con relación a las fases, el sistema puede poseer una o más fases, cuyas composiciones varían punto a punto y de instante a instante por efecto de la reacción química que ocurre en el seno de por lo menos una de ellas (Figura 1).



**Figura 1:** Representación esquemática de un sistema reaccionante heterogéneo.

En el esquema de la Figura 1 se observa que el sistema posee dos fases m y n. La fase m, aquella en la cual supondremos ocurre la reacción, está contenida por las superficies  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  y  $S_4$ , donde:

$S_1$  y  $S_2$ : Son las superficies de entrada y salida de materia.

$S_3$ : Es la superficie de la interfase entre las fases m y n.

$S_4$ : Es una superficie impermeable a los flujos de materia.

Las fases se encuentran conectadas entre sí por medio de interfases, a través de las cuales se establecen flujos de calor y de materia.

En el presente desarrollo nos limitaremos al planteo de las ecuaciones de balance en la fase en la cual ocurre la reacción.

Por lo tanto, se describe el sistema a través de un conjunto de ecuaciones diferenciales a derivadas parciales (de materia, energía y cantidad de movimiento) que relacionan las variables de estado con la posición y el tiempo. El estado de una fase se define a través de la composición, el contenido energético y el estado fluido dinámico. Las ecuaciones diferenciales de cada fase se encuentran vinculadas a través de las condiciones de contorno que establecen los flujos o las propiedades a través de las interfases.

Con relación a la ecuación de cambio de cantidad de movimiento, podemos decir, que el estado fluidodinámico, por lo general, no se perturba sensiblemente por efecto de la reacción química, al menos en los casos que abordaremos. De manera que, la ecuación de cantidad de movimiento no se encuentra acoplada con la de composición y contenido energético, por lo que es posible resolverla individualmente para obtener el perfil de velocidad, que con posterioridad será

empleado en las otras ecuaciones. Con respecto a la ecuación de cambio de la energía, podemos señalar que los cambios más importantes son los asociados al  $\Delta H_{\text{MEZCLA}}$ , debido a los cambios de composición.

### 1.3 Clasificación de los reactores

Un reactor se considera ideal, si sigue un modelo de flujo ideal. El modelo de flujo tiene dos extremos de mezcla que representan la máxima mezcla posible y la inexistencia de la misma y constituyen los dos modelos de flujo ideales posibles que se denominan mezcla perfecta y flujo pistón. Ellos constituyen dos extremos entre los cuales se encuentran prácticamente todos los equipos reales.

Los reactores pueden clasificarse de acuerdo a los siguientes aspectos [1-3]:

- Número de fases en contacto, que depende del tipo de reacción química que se lleve a cabo, en homogéneos (una fase) y heterogéneos (2 o más fases). Muchas reacciones ocurren en una única fase, que puede ser gaseosa o líquida, y se denominan reacciones homogéneas. En ellas los reactivos establecen un contacto directo, sin mediar una interfase entre ellos. No obstante, existen reacciones en las que se encuentra involucrada más de una fase, por ejemplo, gas-líquido, líquido-líquido, gas-sólido, líquido-sólido, en las cuales resulta prioritario establecer un contacto óptimo entre las fases presentes. Estas últimas se producen con la ayuda de los procesos de transferencia de materia que permiten llevar el reactivo hasta la interfase o hasta el interior de la fase donde se produce la reacción. En ellas debe tenerse en cuenta la influencia que estos procesos poseen sobre la velocidad de reacción que, en algunos casos, puede ser considerable.
- Tipo de modelo de flujo, o grado de mezclado, en ideal (mezcla perfecta o flujo pistón) o real. Durante el desarrollo de este texto se tratarán exclusivamente los reactores químicos ideales, detallando en las páginas siguientes las dos hipótesis que pueden cumplir los mismos.
- Modo de operación: continuo, discontinuo y semi-continuo. Este criterio se relaciona con el modo de tratamiento de la carga. En los reactores operados en forma continua existe una alimentación continua de reactivos y una salida continua de productos de reacción y reactivos remanentes no consumidos. En los reactores discontinuos, el recipiente se encuentra cerrado, sin intercambio de materia con el exterior. En los semi-continuos, una parte de la carga es añadida o extraída en el transcurso de la reacción.

- Evolución en el tiempo: régimen estacionario y régimen no estacionario. El régimen estacionario es invariante en el tiempo, por el contrario, el régimen no estacionario es dependiente del tiempo.

A continuación, nos referiremos a los reactores ideales, las hipótesis que se realizan para los dos modelos de flujo existentes, que permiten interpretar la dependencia de la composición con la posición y las distintas formas de operación.

Los reactores, según el grado de mezclado se clasifican en reactores tanque agitado y reactores de flujo pistón.

### **1.3.1 Reactor Tanque Agitado**

Los reactores de mezcla perfecta, también llamados reactores tanque agitado, poseen las siguientes características geométricas: son de forma esférica o cilíndrica con diámetro y altura similares. Se encuentran perfectamente agitados, por lo tanto, se acepta la hipótesis de que la composición es uniforme en su interior; esto último constituye la *hipótesis de mezclado perfecto* [1, 4]. Pueden ser abiertos o de flujo continuo, o cerrados, lo que da lugar a la existencia de reactores tanque agitado continuo (TAC) y discontinuo (TAD) respectivamente. En los primeros las secciones de entrada  $S_1$  y salida  $S_2$  son pequeñas (Figura 2), por consiguiente, en ellas la densidad de flujo convectivo es grande frente al difusivo. Mientras que en los segundos las superficies  $S_1$  y  $S_2$  son nulas (Figura 3).

#### **1.3.1.1 Reactor Tanque Agitado Continuo**

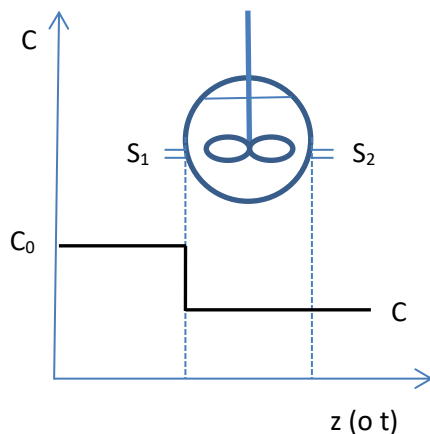
En un sistema continuo, la mezcla del sistema es perfecta con lo que las propiedades intensivas (concentración y temperatura) son uniformes en todo el recinto. Esta hipótesis de mezcla perfecta permite suponer que la corriente de salida presenta las mismas propiedades que el fluido dentro del recipiente. Como consecuencia de esto debe existir un cambio en escalón entre el valor de entrada y el valor de salida de la concentración (Figura 2) [1, 5-8].

Puede emplearse un único tanque, pero a menudo se usan varios conectados en serie, a fin de mejorar el desempeño del sistema.

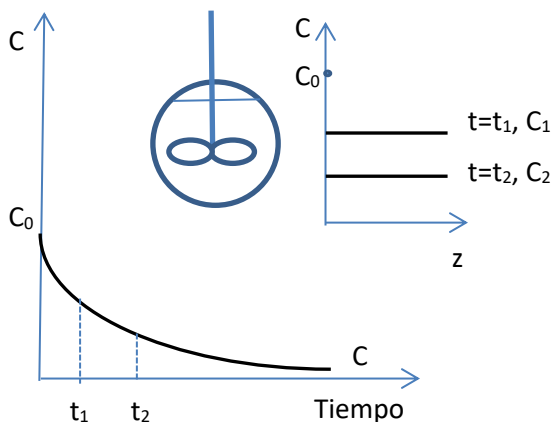
Se emplean para reacciones en fase líquida, reacciones ligeramente endotérmicas o exotérmicas y en reacciones que necesitan de una agitación especial tales como las reacciones heterogéneas gas-líquido, sólido-líquido y líquido-líquido (parcialmente miscibles).

En la Figura 2 se representa la variación de la concentración del reactivo frente a la posición o el tiempo.

En las Figuras 2 y 3,  $z$  representa la posición dentro del reactor,  $t$  el tiempo y  $C_0$  la concentración inicial del reactivo.



**Figura 2:** Reactor TAC. Variación tipo escalón de la concentración del reactivo.



**Figura 3:** Reactor TAD. Variación de la Concentración del reactivo vs el tiempo

### 1.3.1.2 Reactor Tanque Agitado Discontinuo

Se emplean tanques en los que la masa reaccionante es procesada en forma intermitente. En ellos, la mezcla reaccionante se agita de forma tal que la composición y la temperatura puedan considerarse uniformes en todas las coordenadas espaciales, en cada instante. Durante el curso de la reacción, ningún compuesto entra o sale del reactor hasta que la reacción culmine.

En este tipo de reactor, el tiempo es la variable independiente y la composición varía en función del tiempo (Figura 3). No obstante, para cada instante de tiempo, la composición permanece constante en función de la posición (representación gráfica en el extremo superior derecho de la Figura 3) [1, 5-8].

Se emplean en la industria farmacéutica para producciones a pequeña escala, en procesos de fermentación y para la obtención de productos de alto valor agregado que se producen en pequeña cantidad. El tipo de reacciones en las que se emplean involucran reacciones entre líquidos y en menor medida entre un sólido y un líquido.

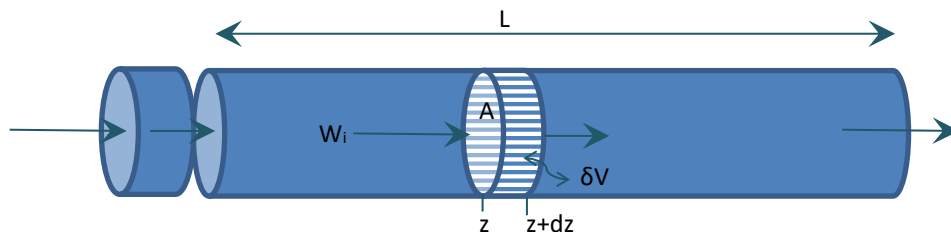
Desde el punto de vista operativo, el mismo reactor puede ser empleado para producir distintas sustancias en días diferentes.

Este tipo de reactores resulta poco apropiado para la obtención de grandes producciones como consecuencia de los costos ocasionados por las tareas de carga, descarga y limpieza del reactor.



### 1.3.2 Reactor Tubular de Flujo Pistón

Los reactores tubulares de flujo pistón (RT-FP) son equipos con una dimensión mucho más desarrollada que las otras dos, como puede ser un tubo cilíndrico (Figura 4). En este tipo de reactores, el fluido pasa a través del mismo sin mezclarse, como si su movimiento fuese impulsado por un pistón. Estos equipos son siempre abiertos o de flujo continuo y por lo general trabajan en estado estacionario, aunque podrían hacerlo en estado no estacionario [1, 5-8].

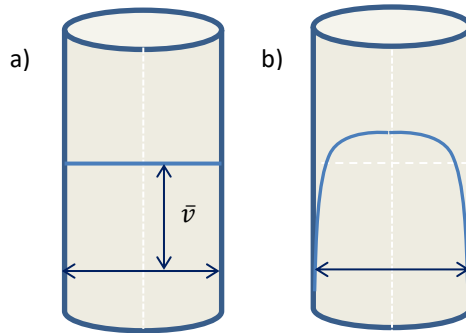


**Figura 4:** Representación esquemática de un RT-FP y un elemento de volumen  $\delta V$

En el esquema de la Figura 4,  $W_i$  representa el flujo molar del componente  $i$ ,  $L$  y  $A$  la longitud y sección transversal del reactor respectivamente,  $z$  la coordenada axial y  $\delta V$  un elemento diferencial de volumen.

Los reactores RT-FP presentan las siguientes características:

- 1) En cualquier sección transversal normal al movimiento del fluido, las propiedades intensivas tales como presión, composición, temperatura, densidad, etc. son uniformes, ya que se considera que existe un mezclado completo en la dirección radial.
- 2) La velocidad del fluido es también constante en una sección transversal del reactor, de manera que el perfil radial de velocidad será una línea horizontal, con un valor de velocidad medio (Figura 5a). Este perfil es altamente ideal, ya que la velocidad del fluido sobre la pared del tubo debe ser nula. En la práctica, los reactores tubulares trabajan en régimen turbulento y muestran un perfil de velocidad aplanado (Figura 5b), que se asemeja al correspondiente al flujo pistón. Esto ocurre para valores de números de Reynolds relativamente elevados, en un tubo vacío (sin relleno) [4].
- 3) Las velocidades de difusión son despreciables frente al flujo másico, esto significa que las especies que participan en la reacción no difunden desde un elemento de volumen ( $\delta V$ ) a otro anterior o posterior al propio durante su pasaje a través del reactor. Vale decir, no existe mezclado axial del fluido.

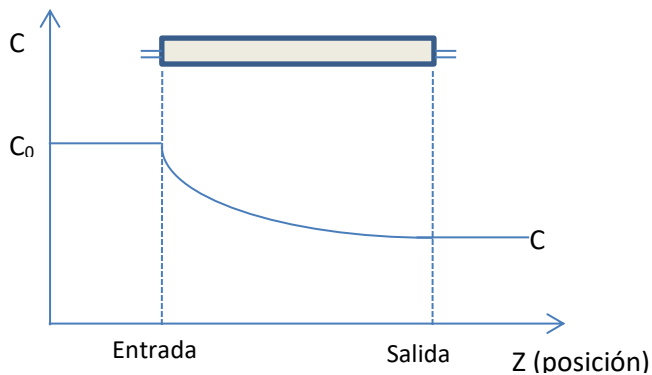


**Figura 5:** Perfiles radiales de velocidad en reactores tubulares:  
a) Flujo Pistón, b) Flujo turbulento.

4) Existe una variación continua de la concentración de los reactivos en la dirección del flujo (Figura 6).

Los puntos 1 a 3 enunciados precedentemente constituyen la *hipótesis de flujo pistón* [1, 4].

Estos reactores son usados en diversas reacciones en fase gas a escala industrial y también en algunas reacciones en fase líquida. Se emplean cuando se desea una producción grande en forma continua (Tabla 1) y, en gran proporción, para reacciones catalíticas.



**Figura 6:** Reactor Tubular de Flujo Pistón. Variación de la concentración del reactivo en función de la longitud.

Los modos de operación continuo y discontinuo, presentan una serie de ventajas y desventajas que se exponen en la Tabla 1 [4].

**Tabla 1:** Ventajas y Desventajas de la operación continua y discontinua

Modo de operación	Ventajas	Desventajas
Continua	<ul style="list-style-type: none"><li>✓ Producción de un producto a gran escala por tiempo indefinido.</li><li>✓ Costo de operación relativamente bajo.</li><li>✓ Se consigue más fácilmente la uniformidad del producto.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>✓ Requiere capital relativamente alto.</li><li>✓ Las paradas provocadas por mantenimientos imprevistos pueden resultar costosas.</li></ul>
Discontinua	<ul style="list-style-type: none"><li>✓ Es aconsejable para pequeños volúmenes de producción.</li><li>✓ El mismo reactor puede ser empleado para producir distintas sustancias en días diferentes.</li><li>✓ Requiere un capital relativamente bajo.</li><li>✓ Es fácil realizar una parada para limpieza.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>✓ Requiere un tiempo de parada entre cargas.</li><li>✓ El costo de operación es relativamente alto debido a la carga, descarga y limpieza.</li><li>✓ La uniformidad del producto es más difícil de conseguir.</li><li>✓ Es poco apropiado para grandes producciones.</li></ul>

### 1.3.3 Reactores semi-continuos

Los reactores semi-continuos son aquellos en los cuales existe una combinación de las dos formas operativas continua y discontinua mencionadas anteriormente. Desde el punto de vista del grado de mezclado, son reactores perfectamente agitados y su operación es inherentemente no estacionaria. La composición y temperatura son uniformes en todas las coordenadas espaciales, no obstante, son variables en el tiempo [1].

Existen dos tipos principales de operaciones semi-continuas. En la primera de ellas un reactivo A se encuentra cargado en el reactor, al cual se alimenta lentamente el reactivo B. Este tipo de operación se emplea cuando existen reacciones secundarias indeseables a elevadas concentraciones de B o cuando la reacción es exotérmica lo cual conduce a elevadas velocidades de reacción que, de realizarse en un reactor discontinuo, podría resultar perjudicial. Uno de los principales objetivos para utilizar este tipo de reactores semi-continuos es aumentar la selectividad de reacciones en fase líquida.

Un ejemplo de reacción que emplea este tipo de reactor semi-continuo es la cloración de benceno.

Otro tipo de reactor semi-continuo es aquel en el cual los reactivos A y B se cargan de manera simultánea, en tanto que uno de los productos de reacción se extrae en forma continua. Al retirar así el producto, el equilibrio se desplaza hacia la derecha, pudiendo alcanzar conversiones superiores a la correspondiente al equilibrio químico.

Este tipo de modo de operación puede ser empleado en reacciones reversibles, como las reacciones de esterificación, en las cuales se retira agua, obteniendo conversiones más elevadas.

#### **1.4 Estado estacionario y estado no estacionario**

Un sistema o proceso, en el caso que nos ocupa un reactor químico, está en estado estacionario si las propiedades intensivas, tales como composición y temperatura, que definen su comportamiento con relación al tiempo, permanecen invariantes. Estas propiedades pueden variar con la posición en el sistema. Los reactores operados en forma continua, responden a esta característica [1].

Por otra parte, el estado no estacionario es aquel en el cual las variables involucradas cambian a lo largo del tiempo, este cambio se debe a una acumulación de materia o energía [1]. En los reactores operados de manera discontinua y semi-continua, la composición se modifica con el tiempo, sin embargo, puede mantenerse uniforme a través de las coordenadas espaciales.

El estado no estacionario se encuentra también presente cuando se producen perturbaciones o modificaciones en las condiciones de trabajo en un sistema continuo, hasta lograr un nuevo estado estacionario.

## **Bibliografía**

1. **Castro, A.; de Miguel, S.; Garetto, T.; Sad, M.;** “Reactores Químicos: Curso Introductorio”. Ediciones UNL, Santa Fe, Argentina (2020).
2. **Smith, J. M.;** “Ingeniería de la Cinética Química”. McGraw-Hill, Inc., México, (1991).
3. **Cunill, F.; Iborra, M.; Tejero, J.;** “Reactores Químicos. Apuntes”. Universidad de Barcelona, Barcelona, España (2010).
4. **Farina, I.; Ferretti, O.; Barreto G.;** “Introducción al Diseño de Reactores Químicos”, Nueva Librería, Buenos Aires, Argentina (1997).
5. **Aris R.;** “Análisis de Reactores”, Editorial Alhambra, Madrid, (1973).

6. **Levenspiel O.**; “El Omnilibro de los Reactores Químicos”, 1ª Re-impresión, Reverté S.A., (2002).
7. **Fogler, H. S.**; “Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas”. Pearson Education, México (2008).
8. **Missen, R.W.; Mims, Ch.A.; Saville, B.A.**; “Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics”. John Wiley & Sons, Inc., Estados Unidos, (1999).



# Capítulo 2

## Reactores Homogéneos

### 2.1 Balance de materia y energía para reactores

En este apartado plantearemos los balances de materia y energía para reactores químicos partiendo de las ecuaciones de cambio para la materia, expresadas en función de la concentración de la totalidad de especies químicas presentes y el balance de entalpía; ambas de manera general, considerando la totalidad de sus términos.

A lo largo del desarrollo realizaremos las simplificaciones concernientes al tipo de reactor ideal a diseñar (TAC, TAD o RT-FP). Se tendrá también presente la homogeneidad del sistema reaccionante interviniente, despreciando los términos que no correspondan a este caso en la ecuación de balance derivada.

Al finalizar el tratamiento, se analizará la modalidad de operación, es decir, si el funcionamiento del reactor es estacionario o no estacionario, a fin de tener en cuenta esta condición.

En resumen, la metodología a emplear consiste en partir de las ecuaciones generales de balance hasta derivar las correspondientes a cada caso particular, incluyendo el caso referido a reacciones en fase homogénea.

#### 2.1.1 Balance de materia

Consideremos un sistema heterogéneo, como el representado en la Figura 1, en el cual la reacción química se lleva a cabo en la fase m, la que se encuentra conectada con la fase n a través de la interfase  $S_3$ .

La fase m se encuentra contenida entre las superficies  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  y  $S_4$ .

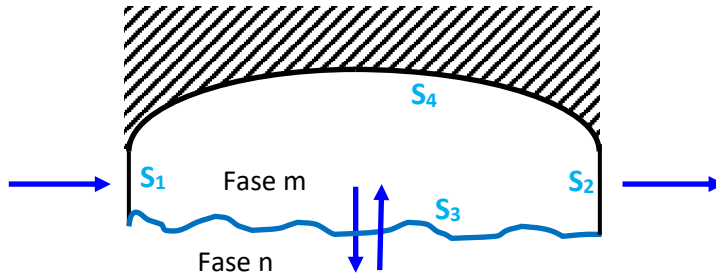
$S_1$  y  $S_2$  son las superficies de entrada y salida de materia. A través de ellas se producen flujos convectivos importantes y los flujos difusivos son mucho menores

que los convectivos.

$S_3$  es la superficie de la interfase. A través de la misma solo se llevan a cabo flujos difusivos.

Finalmente,  $S_4$  es una superficie impermeable a los flujos de materia.

A continuación, planteamos las ecuaciones de cambio para las  $I$  sustancias que componen la fase  $m$ , donde se lleva a cabo la reacción química:



**Figura 1:** Representación esquemática de la fase (m) en la cual ocurre la reacción química.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (C_i v) + \nabla \cdot (D_i \nabla C_i) + R_i \quad i = 1, 2, 3 \dots I \quad (1)$$

Donde:

$C_i$ : Concentración de la especie  $i$

$t$ : Tiempo

$v$ : Velocidad lineal del fluido

$D_i$ : Difusividad molecular de la especie  $i$

$R_i$ : Velocidad de producción de la especie  $i$

Las ecuaciones de cambio expresan que la velocidad de acumulación de la propiedad extensiva, en este caso la concentración  $C_i$ , está dada por los aportes de la variación de la densidad de flujo convectivo, la variación de la densidad de flujo difusivo y la generación de la propiedad extensiva por reacción química. Para conocer el cambio de la propiedad en toda la fase se debe integrar en el volumen de la misma.

Integrando sobre el volumen total de la fase reaccionante obtenemos:

$$\int_V \frac{\partial C_i}{\partial t} dV = - \int_V \nabla \cdot (C_i v) dV + \int_V \nabla \cdot (D_i \nabla C_i) dV + \int_V R_i dV$$

$$i = 1, 2, 3 \dots I \quad (2)$$

Esta ecuación puede ser resuelta aplicando el teorema de Gauss a las integrales que contienen los términos correspondientes a la variación de la densidad de flujo convectivo y difusivo respectivamente. De esta manera, las integrales sobre el volumen total de la fase reaccionante de las variaciones de la densidad de flujo convectivo y difusivo respectivamente se transforman en las integrales sobre la superficie que rodea dicho volumen, de las correspondientes densidades de flujo, quedando la ecuación 2 expresada como se indica a continuación:

$$\int_V \frac{\partial C_i}{\partial t} dV = - \int_S (C_i v) dS + \int_S (D_i \nabla C_i) dS + \int_V R_i dV \quad i = 1, 2, 3 \dots I \quad (3)$$

(1)                      (2)                      (3)                      (4)

Analizaremos los diferentes términos de la ecuación 3.

- (1) El primer término nos da la variación del número total de moles de la especie i, en el tiempo

$$\int_V \frac{\partial C_i}{\partial t} dV = \frac{\partial n_i}{\partial t}$$

- (2) Las integrales de las densidades de flujos convectivos a través de las superficies  $S_1$  y  $S_2$ , pueden plantearse como:

$$\int_{S_1} (C_i v) dS = W_{i1}$$

$$\int_{S_2} (C_i v) dS = W_{i2}$$

Donde  $W_i$  es el flujo de materia de la especie i, medido en moles por unidad de tiempo. A través de las superficies  $S_3$  y  $S_4$  no hay flujos convectivos, por lo tanto,  $W_{i3}$  y  $W_{i4}$  son nulos.

Si  $S_1$  es la sección de entrada y  $S_2$  la sección de salida, los flujos convectivos a través de las mismas resultan:

$$\int_{S_1+S_2} (C_i v) dS = W_{i2} - W_{i1} = \Delta W_i^C$$

$$- \int_{S_1+S_2} (C_i v) dS = -\Delta W_i^C$$

- (3) Con respecto a los flujos difusivos suponemos que en las bocas de entrada y salida son despreciables frente a los convectivos. Además, no existen flujos difusivos a través de la superficie  $S_4$ , de manera que:

$$\int_{S_1+S_2} (D_i \nabla C_i) dS = 0$$

$$\int_{S_4} (D_i \nabla C_i) dS = 0$$

La fase m se conecta con la fase n por medio de la superficie  $S_3$ , a través de la cual se establecen flujos difusivos de materia.

$$\int_{S_3} (D_i \nabla C_i) dS = \int_{S_3} dW_i^D$$

De modo que la ecuación resultante es:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\Delta W_i^C + \int_{S_3} dW_i^D + \int_V R_i dV \quad i = 1, 2, 3 \dots I \quad (4)$$

De acuerdo a cuáles sean las hipótesis válidas para interpretar los perfiles de concentración, se resolverán las integrales planteadas para cada tipo de reactor.

### 2.1.2 Balance de energía

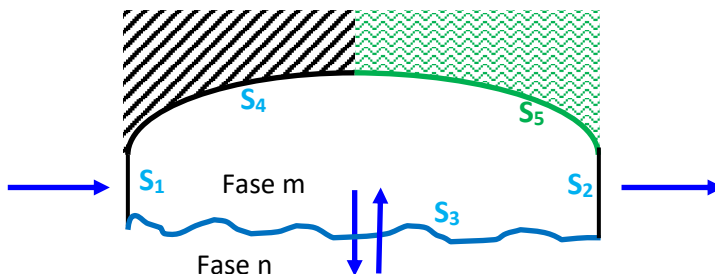
En las ecuaciones de cambio para la materia, planteadas en el apartado anterior, figura la velocidad de generación por reacción química, que depende marcadamente de la temperatura. Esto provocará diferencias de temperatura a lo largo del tiempo y de la posición dentro del reactor, que es necesario conocer para evaluar la velocidad de reacción en cada punto del reactor, salvo que se contara con una transferencia de calor muy eficaz que permita mantener la constancia de la temperatura. Para conocer los perfiles de concentración debe conocerse el perfil de temperatura y este último puede derivarse del balance de energía.

En los sistemas con reacción química, la energía calórica puesta en juego es muy grande, de manera que es posible despreciar las contribuciones de la energía cinética, la energía potencial, etc., salvo casos particulares que no serán tenidos en cuenta en este libro.

Para efectuar el balance de energía, en un recinto elemental atravesado por flujos de materia, debemos considerar el contenido de energía del recinto, los flujos de energía que acompañan a los flujos de materia (convectivo y difusivo) y los flujos de energía intercambiados con el medio exterior independientes de los flujos de materia.

Consideramos el recinto elemental esquematizado en la Figura 2. En él, las superficies  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  y  $S_4$  son similares a las definidas para realizar el balance de materia. El nuevo esquema presenta la posibilidad de que exista una superficie  $S_4$  a

través de la cual no se producen flujos de materia ni de calor y una superficie  $S_5$  impermeable al flujo de materia, pero permeable al flujo de calor (la mezcla reaccionante en el interior del recinto intercambia calor con algún fluido, en el exterior del mismo, que se encuentra a distinta temperatura).



**Figura 2:** Representación esquemática de la fase (m) en la cual ocurre la reacción química y las distintas superficies a tener en cuenta en el balance de energía

El balance de entalpía en el mismo puede escribirse como:

$$\frac{\partial H_V}{\partial t} + \nabla \cdot \varphi_H + \nabla \cdot q = 0 \quad (5)$$

Donde:

$H_V$ : es la entalpía por unidad de volumen

$\varphi_H$ : es la densidad de flujo de entalpía que acompaña a los flujos de materia.

$q$ : es la densidad de flujo de calor debida a gradientes de temperatura.

La ecuación es válida bajo las siguientes condiciones:

- El reactor trabaja a presión constante. No hay modificaciones de la entalpía por variación de la presión con la posición y el tiempo.
- La disipación de energía es despreciable.
- Se supone comportamiento ideal, de manera que las entalpías molares parciales son función de la temperatura y no de la composición.
- No se introduce el término de generación de calor por reacción química debido a que aparece como un cambio de entalpía por modificación de la composición.

Analicemos cada uno de los términos de la ecuación (5).

La entalpía por unidad de volumen puede plantearse como la sumatoria de las concentraciones de las distintas sustancias multiplicada por la entalpía molar:

$$H_V = \sum_i C_i \cdot h_i$$

La densidad de flujo de entalpía acoplada a las densidades de flujo de materia consta de dos aportes, el convectivo y el difusivo:

$$\varphi_H = \sum_i h_i \cdot \phi_i^C + \sum_i h_i \cdot \phi_i^D$$

Donde con  $\phi_i^C$  indicamos la densidad de flujo convectivo de materia, medido en moles por unidad de área y tiempo, que multiplicado por la entalpía molar permite obtener la densidad de flujo de entalpía debido al flujo convectivo de materia.

Con  $\phi_i^D$  indicamos la densidad de flujo difusivo de materia, debido a gradientes de concentración.

$$\phi_i^C = C_i \cdot v$$

Y

$$\phi_i^D = -D_i \cdot \nabla C_i$$

La difusividad  $D_i$  consta a su vez de dos aportes: la difusividad molecular ( $D_{iM}$ ) y la difusividad turbulenta ( $D_{it}$ ), de modo que  $\varphi_H$  resulta:

$$\varphi_H = \sum_i h_i \cdot \phi_i^C + \sum_i h_i \cdot (-(D_{iM} + D_{it}) \cdot \nabla C_i)$$

El término  $q$  también consta de dos aportes, uno molecular y otro turbulento, que pueden escribirse como:

$$q = q_{dif,m} + q_{dif,t} = -k_t \cdot \nabla T - \alpha_t \cdot C_p \cdot \nabla T = -(k_t + \alpha_t \cdot C_p) \cdot \nabla T$$

Donde  $k_t$  es la conductividad térmica y  $\alpha_t$  es la difusividad debida al fenómeno de turbulencia. Esta última depende del estado fluidodinámico del sistema.

Reemplazando todos los términos en la ecuación (5):

$$\frac{\partial H_V}{\partial t} = -\nabla \cdot \left[ \sum_i h_i \cdot \phi_i^C + \sum_i h_i \cdot (-(D_{iM} + D_{it}) \cdot \nabla C_i) \right] - \nabla \cdot (-(k_t + \alpha_t \cdot C_p) \cdot \nabla T) \quad (6)$$

Si analizamos el primer término:

$$\frac{\partial H_V}{\partial t} = \frac{\partial (\sum_i C_i \cdot h_i)}{\partial t} = \sum_i C_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial t} + \sum_i h_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t}$$

Que reemplazando en la ecuación (6) resulta:

$$\begin{aligned} \sum_i C_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial t} + \sum_i h_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} \\ = -\nabla \cdot \sum_i h_i \cdot \phi_i^C + \nabla \cdot \sum_i h_i \cdot (D_{iM} + D_{it}) \cdot \nabla C_i \\ + \nabla \cdot ((k_t + \alpha_t \cdot C_p) \cdot \nabla T) \quad (7) \end{aligned}$$

Se llama ecuación de la temperatura, a la ecuación del balance de entalpía escrita en función de la temperatura. Para obtenerla, debemos integrar la ecuación (7) en todo el volumen del reactor.

Realizamos las mismas simplificaciones que las planteadas para obtener el balance de materia:

- Los flujos difusivos son despreciables frente a los convectivos en las superficies de entrada y salida  $S_1$  y  $S_2$  respectivamente (Figura 1).
- Si el reactor es heterogéneo se deberán tener en cuenta los flujos difusivos a través de la superficie  $S_3$ .
- A través de la superficie  $S_4$  no hay flujos de materia ni de calor.
- A través de  $S_5$ , una pared sólida, puede haber flujo difusivo molecular de calor.

La integración sobre el volumen del reactor, es decir el volumen ocupado por la mezcla reaccionante, conduce a la ecuación (8). Esta ecuación representa el balance de energía en función de la entalpía. La misma será resuelta y aplicada a los casos de reactor TAC, TAD y reactor RT-FP. Para cada tipo de reactor se desarrollará la ecuación de la temperatura. Asimismo, se tendrá en cuenta el tipo de operación que se lleve a cabo, desde el punto de vista energético.

$$\begin{aligned} \int_V \left[ \sum_i C_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial t} \right] dV + \int_V \left[ \sum_i h_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} \right] dV \\ = - \int_V \left[ \nabla \cdot \sum_i h_i \cdot \phi_i^C \right] dV + \int_V \left[ \nabla \cdot \sum_i h_i \cdot (D_{iM} + D_{it}) \cdot \nabla C_i \right] dV \\ + \int_V \left[ \nabla \cdot ((k_t + \alpha_t \cdot C_p) \cdot \nabla T) \right] dV \quad (8) \end{aligned}$$

## 2.2 Reactor Tanque Agitado Continuo

### 2.2.1 Balance de materia

Este reactor posee una corriente de entrada y una corriente de salida, puede trabajar en estado estacionario o no y presenta la característica primordial del mezclado perfecto [1].

A partir de la ecuación (4) y teniendo en cuenta que al existir mezclado perfecto la composición no cambia en ningún punto del reactor, el último término del segundo miembro resulta:

$$\int_V R_i dV = R_i \cdot V$$

Donde la velocidad de producción de la especie i es la misma en cualquier posición del reactor y V es el volumen que ocupa la mezcla reaccionante.

Además:

$$\int_{S3} dW_i^D = W_i^D$$

Dado que las integrales de los flujos difusivos sobre las bocas de entrada y salida pueden despreciarse, tenemos:

$$\frac{dn_i}{dt} = -\Delta W_i^C + W_i^D + R_i \cdot V \quad i = 1, 2, 3 \dots I \quad (9)$$

Esta expresión define el funcionamiento de cada fase de un tanque agitado continuo. Si se trata de un reactor en donde se produce una reacción en fase homogénea, habrá una única fase presente y el término  $W_i^D$  desaparece, con lo cual tendremos:

$$\frac{dn_i}{dt} = -\Delta W_i^C + R_i \cdot V \quad i = 1, 2, 3 \dots I \quad (10)$$

Se presentan a continuación relaciones estequiométricas en función del número de moles, los flujos molares y las concentraciones, que serán útiles para encontrar la ecuación de diseño de un reactor TAC.

#### a) Número de moles

$$n_i = n_i^0 + \alpha_i \cdot \xi$$

Donde:

$n_i$ : Número de moles de la especie i

$n_i^0$ : Número inicial de moles de la especie i

$\alpha_i$ : Coeficiente estequiométrico de la especie i

$\xi$ : Avance de la reacción



Si multiplicamos y dividimos al segundo miembro por  $n_1^0$ , número de moles iniciales del componente guía que, por lo general, es el reactivo en defecto tenemos que:

$$n_i = n_1^0 \left( \frac{n_i^0}{n_1^0} + \alpha_i \cdot \frac{\xi}{n_1^0} \right)$$

Teniendo en cuenta que:

$$\beta_i = \frac{n_i^0}{n_1^0} \quad y \quad X = \frac{\xi}{\xi_{max}} = \frac{\xi}{n_1^0}$$

Donde  $X$  es la conversión de la reacción.

Considerando que  $\xi$  es el avance de la reacción, el grado de avance máximo ( $\xi_{max}$ ) es aquel que corresponde al agotamiento del reactivo guía o reactivo en defecto, que ocurre cuando  $n_1 = 0$ .  $\xi_{max}$  es igual a  $n_1^0$ , considerando que  $\alpha_1$  es igual a -1.

Así, resulta:

$$n_i = n_1^0 (\beta_i + \alpha_i \cdot X) \quad (11)$$

b) Flujos molares

Una relación similar a la anterior, por unidad de tiempo, permite obtener los flujos molares:

$$W_i = W_1^0 (\beta_i + \alpha_i \cdot X) \quad (12)$$

c) Concentraciones

Para definir las concentraciones basta dividir el número de moles  $n_i$  sobre el volumen total, no obstante, deben tenerse en cuenta los cambios en el volumen que ocurren durante el transcurso de la reacción. El cambio de volumen a temperatura constante será función de la composición, la cual a su vez es función de la composición inicial y la conversión. De manera que, las variaciones en el volumen pueden ser representadas por la siguiente ecuación:

$$V = V_0 \cdot \varphi(X) \quad (13)$$

Con lo cual:

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_1^0 (\beta_i + \alpha_i \cdot X)}{V_0 \cdot \varphi(X)}$$

$$c_i = c_1^0 \cdot \frac{(\beta_i + \alpha_i \cdot X)}{\varphi(X)} \quad (14)$$

La función  $\varphi(X)$  es difícil de definir analíticamente. Sin embargo, para la mayoría de las reacciones en fase líquida se mantiene muy próxima a uno, de modo que podemos plantear una aproximación lineal del tipo:

$$\varphi(X) = 1 + \varepsilon \cdot X$$

Donde  $\varepsilon$  es una constante que se debe determinar experimentalmente, para un sistema de composición inicial dada.

Para reacciones en fase gaseosa, la función  $\varphi(X)$  se puede definir analíticamente y es lineal, si consideramos comportamiento ideal de los gases. Aplicando la Ley de los gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Y

$$P \cdot V_0 = n_0 \cdot R \cdot T$$

Donde  $n$  y  $n_0$  son los moles totales actuales y los moles totales iniciales respectivamente, es decir:

$$n = \sum_i n_i$$

Y

$$n_0 = \sum_i n_i^0$$

A presión constante, la función  $\varphi(X)$  tomará la forma:

$$\varphi(X) = \frac{V}{V_0} = \frac{n}{n_0} = \frac{\sum_i n_i}{n_0}$$

$$n_i = n_i^0 + \alpha_i \cdot \xi$$

$$\sum_i n_i = \sum_i n_i^0 + \Delta\alpha \cdot \xi = n_0 + \Delta\alpha \cdot \xi$$

$$\varphi(X) = \frac{n_0 + \Delta\alpha \cdot \xi}{n_0}$$

Considerando al componente 1 como componente guía:

$$X = \frac{\xi}{n_1^0}$$

$$\varphi(X) = 1 + \frac{\Delta\alpha \cdot n_1^0 \cdot X}{n_0} = 1 + x_1^0 \cdot \Delta\alpha \cdot X = 1 + \varepsilon \cdot X$$

$$\varepsilon = x_1^0 \cdot \Delta\alpha$$

El parámetro  $\varepsilon$  se puede calcular como la fracción molar del componente guía en la alimentación ( $x_1^0$ ) multiplicada por  $\Delta\alpha$  que corresponde a la variación del número de moles de los productos gaseosos menos los reactivos gaseosos, acorde a la estequiometría de la reacción.

Si retomamos la ecuación general de balance para un TAC en el cual transcurre una reacción en fase homogénea (ecuación (10)):

$$\frac{dn_i}{dt} = -\Delta W_i^C + R_i \cdot V \quad i = 1, 2, 3 \dots I$$

(1)                      (2)                      (3)

Analizando cada uno de sus términos tenemos:

(1) Término de acumulación: Si ponemos  $n_i$  en función del grado de avance o de la conversión de la reacción, las I ecuaciones se reducen a solo J correspondientes a cada una de las J reacciones linealmente independientes que se llevan a cabo en el sistema. Si existe una única reacción se reducirá a una única ecuación.

$$\frac{dn_i}{dt} = n_1^0 \cdot \alpha_i \cdot \frac{dX}{dt}$$

(2) Término correspondiente a la variación de la densidad de flujo convectivo, en función de la conversión:

$$W_i = W_1^0 (\beta_i + \alpha_i \cdot X) = W_1^0 \cdot \frac{n_i^0}{n_1^0} + W_1^0 \cdot \alpha_i \cdot X = W_i^0 + W_1^0 \cdot \alpha_i \cdot X \quad (15)$$

$$W_i - W_i^0 = \Delta W_i^C = W_1^0 \cdot \alpha_i \cdot X$$

$$-\Delta W_i^C = -W_1^0 \cdot \alpha_i \cdot X$$

(3) Finalmente, el término correspondiente a la generación por reacción química:

$$R_i \cdot V = \alpha_i \cdot r \cdot V$$

Donde la velocidad de producción del componente i (de consumo si se trata de un reactivo y de generación si se trata de un producto) puede escribirse como:

$$R_i = \alpha_i \cdot r$$

Donde r es la velocidad de reacción.

Si existe más de una reacción linealmente independiente se tiene:

$$R_i = \sum_j \alpha_{ij} \cdot r_j$$

Con  $r_j$  igual a la velocidad de cada una de las j reacciones existentes.

Reemplazando los tres términos en la ecuación general de balance se tiene:

$$n_1^0 \cdot \alpha_i \cdot \frac{dX}{dt} = -W_1^0 \cdot \alpha_i \cdot X + \alpha_i \cdot r \cdot V$$

Es factible escribir el flujo molar inicial del componente guía, expresado en moles por unidad de tiempo, en función del caudal inicial y la concentración inicial de reactivo guía como:

$$W_1^0 = F_0 \cdot C_1^0$$

$$\frac{\text{mol}}{t} [=] \frac{\text{vol}}{t} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{vol}}$$

Además, definimos el tiempo de residencia como el tiempo que en promedio permanecen los reactivos en el interior del reactor, como:

$$\tau_0 = \frac{V}{F_0} [=] \frac{\text{vol}}{\text{vol}/t} [=] t \quad (16)$$

Dado que el mismo se define con relación al caudal inicial, lo designamos como  $\tau_0$ .

Reemplazando  $W_1^0$ , simplificando  $\alpha_i$  y dividiendo la expresión sobre el volumen se obtiene:

$$\frac{n_1^0}{V_0 \cdot \varphi(X)} \cdot \frac{dX}{dt} = -\frac{F_0 \cdot C_1^0}{V} \cdot X + r$$

Introduciendo el tiempo de residencia obtenemos:

$$\frac{C_1^0}{\varphi(X)} \cdot \frac{dX}{dt} = -\frac{C_1^0}{\tau_0} \cdot X + r \quad (17)$$

Esta ecuación define el comportamiento de un reactor tanque agitado continuo en estado no estacionario.

Para un reactor TAC en estado estacionario la ecuación de diseño será:

$$\frac{X}{\tau_0} = \frac{r}{C_1^0} \quad (18)$$

### 2.2.2 Balance de energía

Se llama ecuación de la temperatura a la ecuación de balance de entalpía escrita en función de la temperatura [1]. Para obtener la ecuación de la temperatura debemos integrar la ecuación (8) en todo el volumen del reactor. Al tratarse de un reactor tanque, aceptamos la hipótesis de mezcla perfecta, es decir que las propiedades son idénticas en cualquier punto dentro del reactor.

A partir de la ecuación (8), agrupamos los términos correspondientes a la densidad de flujo calórico debido al fenómeno de turbulencia en un único término, ya que es lógico esperar que:

$$D_t = \alpha_t = E$$

Donde  $E$  es la difusividad de materia o térmica, debida al fenómeno de turbulencia. De manera que la ecuación (8) resulta:

$$\begin{aligned} \int_V \left[ \sum_i C_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial t} \right] dV + \int_V \left[ \sum_i h_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} \right] dV \\ = - \int_V \left[ \nabla \cdot \sum_i h_i \cdot \phi_i^c \right] dV + \int_V \left[ \nabla \cdot \sum_i h_i \cdot (D_{iM} + E_t) \cdot \nabla C_i \right] dV \\ + \int_V [\nabla \cdot (k_t \cdot \nabla T)] dV \quad (19) \end{aligned}$$

Analizaremos cada uno de los términos de la ecuación (19). El primer y segundo término del primer miembro, considerando que el volumen no depende del tiempo, resulta:

$$\int_V \left[ \sum_i C_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial t} \right] dV = V \cdot \sum_i C_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial t}$$

$$\int_V \left[ \sum_i h_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} \right] dV = \sum_i h_i \cdot \frac{\partial n_i}{\partial t}$$

Para la resolución de las integrales del segundo miembro, aplicamos el Teorema de la divergencia, de Gauss, obteniendo:

$$-\int_V \left[ \nabla \cdot \sum_i h_i \cdot \phi_i^C \right] dV = -\int_{S1+S2} \sum_i h_i \cdot \phi_i^C \cdot dS$$

$$\int_V \left[ \nabla \cdot \sum_i h_i \cdot (D_{iM} + E) \cdot \nabla C_i \right] dV = -\int_{S3} \sum_i h_i \cdot \phi_i^D \cdot dS$$

$$\int_V [\nabla \cdot (k_t \cdot \nabla T)] dV = \int_{S5} (k_t \cdot \nabla T) \cdot dS$$

Reemplazando los términos en la ecuación (19) se obtiene:

$$\begin{aligned} V \cdot \sum_i C_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial t} + \sum_i h_i \cdot \frac{\partial n_i}{\partial t} \\ = -\int_{S1+S2} \sum_i h_i \cdot \phi_i^C \cdot dS - \int_{S3} \sum_i h_i \cdot \phi_i^D \cdot dS \\ + \int_{S5} (k_t \cdot \nabla T) \cdot dS \quad (20) \end{aligned}$$

Analizamos los términos del segundo miembro de la ecuación (20). El primero de ellos se puede evaluar considerando la variación de la propiedad, que en este caso es el flujo de entalpía, entre la entrada y salida del reactor:

$$\begin{aligned} -\int_{S1+S2} \sum_i h_i \cdot \phi_i^C \cdot dS &= -\left[ \sum_i h_i \cdot W_i^C \right]_{S2} - \left[ \sum_i h_i \cdot W_i^C \right]_{S1} \\ &= -\left[ \sum_i h_i \cdot W_i^C - \sum_i h_i^0 \cdot W_{i0}^C \right] \end{aligned}$$

$$-\int_{S3} \sum_i h_i \cdot \phi_i^D \cdot dS = -\sum_i h_i \cdot \phi_i^D \cdot S_3$$

$$\int_{S5} (k_t \cdot \nabla T) \cdot dS = -q \cdot S_5$$

Reemplazando las integrales evaluadas sobre las superficies  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  y  $S_5$  obtenemos:

$$V \cdot \sum_i C_i \cdot \frac{dh_i}{dt} + \sum_i h_i \cdot \frac{dn_i}{dt} = - \left[ \sum_i h_i \cdot W_i^C - \sum_i h_i^0 \cdot W_{i0}^C \right] - \sum_i h_i \cdot \phi_i^D \cdot S_3 - q \cdot S_5 \quad (21)$$

Si se trata de un reactor en el cuál ocurre una única reacción en fase homogénea, no existe flujo difusivo de materia, de modo que no debemos considerar al flujo de entalpía acoplado al flujo difusivo de materia, y la ecuación (21) resulta:

$$V \cdot \sum_i C_i \cdot \frac{dh_i}{dt} + \sum_i h_i \cdot \frac{dn_i}{dt} = - \left[ \sum_i h_i \cdot W_i^C - \sum_i h_i^0 \cdot W_{i0}^C \right] - q \cdot S_5 \quad (22)$$

Combinando el balance de energía con el balance de materia, ecuación (10), se puede obtener la ecuación de la temperatura. Si a la ecuación de balance de materia la multiplicamos por la entalpía del componente i en cualquier punto del reactor y aplicamos sumatoria en ambos miembros, la ecuación resultante es:

$$\sum_i h_i \cdot \frac{dn_i}{dt} = - \sum_i h_i \cdot \Delta W_i^C + \sum_i (\alpha_i \cdot h_i) \cdot r \cdot V \quad (23)$$

De donde:

$$\sum_i h_i \cdot \frac{dn_i}{dt} = - \sum_i h_i \cdot (W_i^C - W_{i0}^C) + \Delta H_r \cdot r \cdot V \quad (24)$$

Restando miembro a miembro las ecuaciones (22) y (24) resulta:

$$V \cdot \sum_i C_i \cdot \frac{dh_i}{dt} = \sum_i W_{i0}^C \cdot (h_i^0 - h_i) - \Delta H_r \cdot r \cdot V - q \cdot S_5 \quad (25)$$

Analizamos el término  $\sum_i W_{i0}^C \cdot (h_i^0 - h_i)$ :

$$W_{i0}^C = F_0 \cdot C_i^0$$

Poniendo la entalpía en función de la temperatura:

$$h_i^0 - h_{iRef} = C_{pi0} \cdot (T_0 - T_{Ref})$$

$$h_i - h_{iRef} = C_{pi} \cdot (T - T_{Ref})$$

Donde  $T_0$  es la temperatura de entrada y T la temperatura actual.

$$h_i^0 - h_i = C_{p_{i0}} \cdot (T_0 - T_{Ref}) - C_{p_i} \cdot (T - T_{Ref})$$

Donde:

- $h_i^0$ : Entalpía que acompaña al componente i en la alimentación  
 $h_i$ : Entalpía que acompaña al componente i a la salida del reactor  
 $h_{iRef}$ : Entalpía de la especie i a la temperatura de referencia  
 $T_{Ref}$ : Temperatura de referencia

Multiplicamos la expresión por  $C_{i0}$ :

$$C_i^0 \cdot (h_i^0 - h_i) = C_i^0 \cdot C_{p_{i0}} \cdot (T_0 - T_{Ref}) - C_i^0 \cdot C_{p_i} \cdot (T - T_{Ref})$$

Definimos la capacidad calorífica media de la mezcla, que resulta independiente de la temperatura y composición, suposición que introduce errores de pequeña magnitud:

$$C_{p_{Mz}} = \sum_i C_i^0 \cdot C_{p_{i0}} = \sum_i C_i^0 \cdot C_{p_i} = \sum_i C_i \cdot C_{p_i}$$

Donde:

- $C_{p_i}$  : es la capacidad calorífica específica molar del componente i a presión constante.  
 $C_{p_{Mz}}$  : es la capacidad calorífica volumétrica de la mezcla a presión constante.

Reemplazando en la ecuación anterior:

$$C_i^0 \cdot (h_i^0 - h_i) = C_{p_{Mz}} \cdot (T_0 - T_{Ref} - T + T_{Ref}) = C_{p_{Mz}} \cdot (T_0 - T)$$

El primer término del segundo miembro de la ecuación (25) resulta:

$$\sum_i W_{i0}^C \cdot (h_i^0 - h_i) = F_0 \cdot C_{p_{Mz}} \cdot (T_0 - T)$$

El primer miembro de la ecuación (25) resulta:

$$V \cdot \sum_i C_i \cdot \frac{dh_i}{dt} = V \cdot \sum_i C_i \cdot C_{p_i} \cdot \frac{dT}{dt}$$

En tanto que la densidad de flujo calórico (q) puede expresarse en función del coeficiente global de transferencia de calor a través de la pared (U) y la diferencia de temperatura entre la temperatura actual del sistema reaccionante y la temperatura del fluido con el cual intercambia calor el sistema reaccionante ( $T_{fl}$ ):

$$q = U \cdot (T - T_{fl})$$



Reemplazando todos los términos en la ecuación (25) se obtiene:

$$V \cdot C_{p_{Mz}} \cdot \frac{dT}{dt} = F_0 \cdot C_{p_{Mz}} \cdot (T_0 - T) - \Delta H_r \cdot r \cdot V - U \cdot (T - T_{fl}) \cdot S_5 \quad (26)$$

Reemplazando el tiempo de residencia  $\tau_0$  (ecuación (16)) y dividiendo la expresión sobre  $V$  y  $C_{p_{Mz}}$  la ecuación de la temperatura resulta:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{(T - T_0)}{\tau_0} - \frac{\Delta H_r \cdot r}{C_{p_{Mz}}} - \frac{U \cdot (T - T_{fl}) \cdot S_5}{V \cdot C_{p_{Mz}}} \quad (27)$$

El primer miembro indica la variación de la temperatura a lo largo del tiempo. El primer término del segundo miembro representa la variación de la temperatura de la mezcla reaccionante como consecuencia del mezclado con los reactivos que ingresan a la temperatura  $T_0$ , el segundo término representa la variación de la temperatura debido al avance de la reacción. Finalmente, el tercer término da cuenta de la variación de la temperatura debido al intercambio de calor con el fluido externo, que ingresa a la temperatura  $T_{fl}$ .

La ecuación (27) permite obtener el perfil de temperatura para un TAC que funciona en estado no estacionario. Si el reactor se encuentra en estado estacionario la ecuación resultante es:

$$\frac{(T - T_0)}{\tau_0} = -\frac{\Delta H_r \cdot r}{C_{p_{Mz}}} - \frac{U \cdot (T - T_{fl}) \cdot S_5}{V \cdot C_{p_{Mz}}} \quad (28)$$

### 2.2.3 Diseño de un reactor TAC

En este punto se plantean las ecuaciones de diseño para un reactor tanque agitado continuo, que trabaja en estado estacionario. Las ecuaciones son válidas estrictamente para estado estacionario y no así para las operaciones de puesta en marcha y parada del reactor.

El balance de materia puede expresarse de acuerdo a la ecuación (18) como:

$$\tau_0 = \frac{V}{F_0} = \frac{C_1^0 \cdot X}{r} \quad (29)$$

La temperatura de trabajo del reactor, que se obtiene a partir del balance de energía escrito en función de la temperatura, ecuación (28), resulta:

$$T = T_0 - \frac{\tau_0 \cdot \Delta H_r \cdot r}{C_{p_{Mz}}} - \frac{U \cdot S_5 \cdot (T - T_{fl})}{F_0 \cdot C_{p_{Mz}}} \quad (30)$$

Conocemos la estequiometría de la reacción ( $\alpha_i$ ), la composición a la entrada ( $C_i^0$ ), las propiedades térmicas, tales como  $\Delta H_r$  y  $C_{p_i}$  y la cinética de la reacción. De la observación de las ecuaciones de diseño surgen las siguientes variables:  $\tau_0$ ,  $X$ ,  $T$ ,

$T_0$ ,  $(U.S_5)$  y  $T_{fl}$ . El producto  $(U.S_5)$  es función de las propiedades y el caudal del fluido de intercambio, de la superficie de intercambio y del coeficiente global de transferencia [1-2].

Por otra parte, la producción en el reactor TAC,  $P_i$ , deducida a partir de la ecuación 15, está dada por:

$$P_i = W_i - W_i^0 = W_1^0 \cdot \alpha_i \cdot X = F_0 \cdot C_1^0 \cdot \alpha_i \cdot X \quad (31)$$

Generalmente,  $X$  y  $T$  son variables asociadas a la producción que deben ser calculadas. El tiempo de residencia es una variable que puede estar fija o modificarse libremente.  $T_0$  es una variable asociada a la alimentación, que puede o no estar dada. Los parámetros relacionados al intercambio térmico, deben ser calculados en el diseño. Dado que contamos con 2 ecuaciones y 6 variables, existen 4 grados de libertad, vale decir que debemos fijar 4 variables y determinar las restantes a través del cálculo.

Farina y col., en su libro “Introducción al diseño de reactores químicos”, examinan al menos tres casos, que habitualmente se plantean en el diseño de reactores:

El primero de ellos corresponde al caso en el cual la concentración y la temperatura de los productos de reacción se encuentran especificados. De manera que resulta conocida la conversión de la reacción y el tiempo de residencia, calculado este último a partir del Balance de materia. Quedan tres incógnitas ( $T_0$ ,  $(U.S_5)$  y  $T_{fl}$ ), o sea que debemos fijar dos de ellas y calcular la tercera. Las incógnitas a fijar podrían tener como objetivo minimizar el costo de refrigeración.

El segundo caso atañe a uno en el cual la producción y la temperatura se hallan fijadas. De la definición de producción, ecuación (31), puede obtenerse la conversión de la reacción, para lo cual debe tomarse un valor de  $F_0$ . Posteriormente con el balance de materia calculamos  $V$ . Nos restan 3 incógnitas, al igual que en el caso anterior ( $T_0$ ,  $(U.S_5)$  y  $T_{fl}$ ). Si fijamos  $T_0$ , con la ecuación derivada del balance de energía podemos calcular la cantidad de calor a ser extraído:

$$Q = q.S_5 = U.S_5.(T - T_{fl})$$

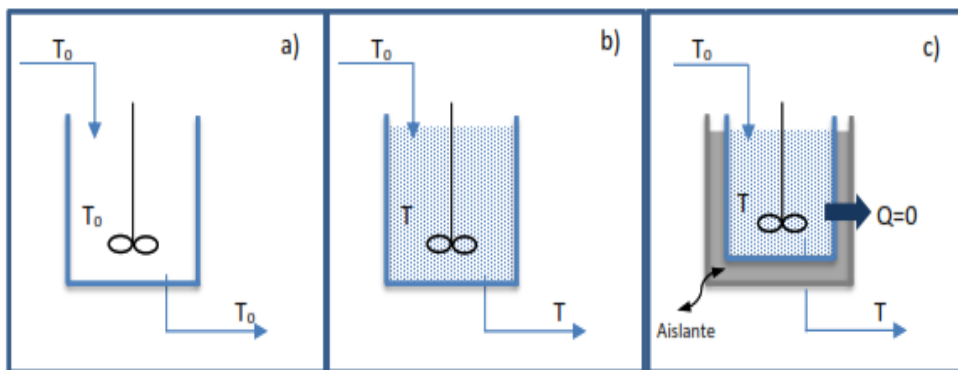
Y a partir de ella el caudal de refrigerante. Si se fija la cantidad de calor a extraer, la temperatura de ingreso puede obtenerse del balance de energía.

El tercer caso se refiere a aquel en el cual las condiciones de alimentación y el tamaño están especificados. Al estar especificado el tamaño, puede tratarse de un reactor preexistente, entonces se conoce su volumen. Si se conocen las condiciones de alimentación son conocidos las concentraciones iniciales  $C_{i0}$ , la temperatura a la entrada  $T_0$  y el caudal inicial  $F_0$ . También pueden considerarse conocidos la temperatura inicial del fluido refrigerante y el coeficiente global de transferencia de calor, de modo que se conoce  $\tau_0$ ,  $T_0$ ,  $U$  y  $T_{fl}$ . Tenemos dos incógnitas  $X$  y  $T$  y

dos ecuaciones (29) y (30) para resolverlas. Estas dos ecuaciones se encuentran acopladas a través de la velocidad de reacción, donde la dependencia con la temperatura es exponencial. Por lo tanto, este caso es el más difícil de resolver desde el punto de vista del cálculo, de manera que la solución debe ser numérica o gráfica.

#### 2.2.4 Efectos térmicos en un TAC

Los diferentes efectos térmicos que pueden presentarse en un reactor tanque agitado continuo se presentan esquemáticamente en la Figura 2.



**Figura 2:** Efectos térmicos en un TAC: a) TAC isotérmico, b) TAC no isotérmico, c) TAC adiabático.

En los casos a y b, existe intercambio de calor entre el reactor TAC y el medio. En el caso a) el calor de reacción debe ser relativamente bajo, de manera tal que el calor generado/consumido por la reacción pueda ser extraído/añadido por el fluido refrigerante/calefactor, de manera tal de mantener la temperatura de la alimentación durante todo el proceso.

En el caso b), el intercambio se produce a fin de mantener la temperatura tanto en el interior del tanque como a la salida igual a  $T$ . Si bien esta temperatura es diferente a la de la alimentación  $T_0$ , debe mantenerse constante en el tiempo y en el espacio, al estar el reactor en estado estacionario y ser válida la hipótesis de mezclado perfecto.

El caso c) corresponde al de un reactor TAC no isotérmico, que se encuentra aislado de su alrededor, por lo cual  $Q=0$ , motivo por el cual se denomina reactor TAC adiabático.

### 2.2.5 Reactor TAC isotérmico

La ecuación de balance de materia (ecuación (18)), en estado estacionario, es:

$$\frac{X}{\tau_0} = \frac{r}{C_1^0}$$

El balance de energía para un TAC en estado estacionario ecuación (28) es:

$$\frac{(T - T_0)}{\tau_0} = -\frac{\Delta H_r \cdot r}{Cp_{Mz}} - \frac{Q}{V \cdot Cp_{Mz}}$$

De donde resulta:

$$T - T_0 = -\frac{\tau_0 \cdot \Delta H_r \cdot r}{Cp_{Mz}} - \frac{Q}{F_0 \cdot Cp_{Mz}}$$

Si el reactor se comporta como isotérmico se obtiene:

$$\frac{Q}{F_0} = -\tau_0 \cdot \Delta H_r \cdot r$$

Reemplazando r a partir del balance de materia y reordenando se tiene:

$$Q = -\Delta H_r \cdot F_0 \cdot C_1^0 \cdot X \quad (32)$$

La ecuación anterior permite determinar la cantidad de calor Q que es necesario extraer o añadir al reactor para que el mismo opere isotérmicamente a una dada temperatura [1-2, 4].

### 2.2.6 Reactor TAC Adiabático

Si no existe intercambio de calor entre el sistema y los alrededores el régimen térmico existente es adiabático [1-2, 4]. En este caso el flujo calórico Q a través de la pared es nulo (Figura 2 c)) y la temperatura puede determinarse a partir de la siguiente ecuación, desarrollada a partir de la ecuación (28):

$$T = T_0 + \frac{\tau_0 \cdot (-\Delta H_r) \cdot r}{Cp_{Mz}} \quad (33)$$

Reemplazando la ecuación (29) en 33:

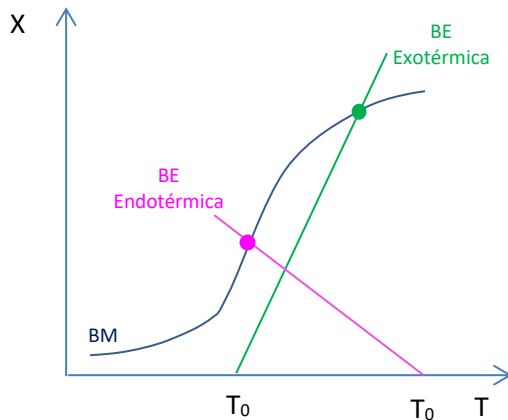
$$T = T_0 + \frac{C_1^0 \cdot X \cdot (-\Delta H_r)}{Cp_{Mz}} \quad (34)$$

La ecuación (34) muestra que existe una relación lineal entre la temperatura y la conversión de la reacción. La recta representada es de pendiente positiva si la reacción es exotérmica y de pendiente negativa si la misma es endotérmica. La

temperatura de trabajo está dada por la solución simultánea de la ecuación (34), con el balance de materia, ecuación (29). De (29) se obtiene:

$$X = \frac{\tau_0 \cdot r}{C_1^0} = \frac{\tau_0}{C_1^0} \cdot f(T, X) \quad (35)$$

En la Figura 3 se representa en un gráfico de X vs T, el balance de materia (ecuación 35), para un valor determinado del tiempo de residencia y la concentración inicial del reactivo guía, y el balance de energía (ecuación 34), este último para reacciones exotérmicas y endotérmicas. La intersección entre ambos balances representa el punto de trabajo del reactor en cada caso.



**Figura 3:** Interpretación gráfica de las ecuaciones de balance de materia (BM) y energía (BE) para un reactor TAC adiabático

Cabe destacar que, a pesar de ser régimen adiabático en estado estacionario, la temperatura de un reactor tanque agitado continuo de mezcla perfecta es única y corresponde a un punto de operación.

### 2.2.6.1 Ejemplo 1

Un sistema de densidad constante, donde ocurre una reacción  $A \rightarrow B$ , de primer orden, se lleva a cabo en fase líquida en un reactor TAC adiabático. La concentración inicial del reactivo es de 3 mol/L con un flujo volumétrico de  $60 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ . La capacidad calorífica volumétrica de la mezcla es constante e igual a  $1 \text{ cal}/(\text{cm}^3 \cdot \text{K})$ . El volumen del reactor es de  $18 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ . El calor de reacción es  $\Delta H_r = -50000 \text{ cal/mol}$  y la velocidad de reacción viene dada por:

$$r = 4,48 \cdot 10^6 \cdot C_A \cdot \exp\left(-\frac{15000}{R \cdot T}\right) \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

Siendo  $C_A$  la concentración en mol/L, T la temperatura en K y 15000 la energía de activación expresada en cal/mol.

Si la alimentación ingresa a 298 K, ¿Cuál será la conversión y la temperatura de operación en estado estacionario del reactor?

**Solución:**

a) Composición del componente A:

La composición del componente A, considerando al mismo el componente guía y que, al llevarse a cabo la reacción en fase líquida, no existen variaciones en el volumen, es:

$$C_A = C_A^0 - \xi_V$$

Y en función de la conversión de la reacción:

$$C_A = C_A^0 \cdot (1 - X)$$

b) Balance de Materia

A partir del Balance de materia:

$$\tau_0 = \frac{C_A^0 \cdot X}{r}$$

De donde  $X/\tau_0$  resulta:

$$\frac{X}{\tau_0} = \frac{r}{C_A^0}$$

Por otra parte, la velocidad de reacción, de primer orden, es:

$$r = k \cdot C_A = k \cdot C_A^0 \cdot (1 - X)$$

De manera  $X/\tau_0$  quedaría:

$$\frac{X}{\tau_0} = k \cdot (1 - X)$$

De donde la conversión resulta:

$$X = \frac{\tau_0 \cdot k}{1 + \tau_0 \cdot k}$$

Calculamos  $\tau_0$ :

$$\tau_0 = \frac{V}{F_0} = \frac{18 \cdot 10^{-3} m^3}{60 \cdot 10^{-6} m^3/s} = 300 \text{ s}$$

El producto de  $\tau_0 \cdot k$  resulta:

$$\tau_0 \cdot k = 300 \text{ s} \cdot 4,48 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{15000}{R \cdot T}\right) \frac{1}{s} = 1,344 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{15000}{R \cdot T}\right)$$

Y finalmente la conversión, obtenida a partir del balance de materia es:

$$X = \frac{1,344 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{15000}{R \cdot T}\right)}{1 + 1,344 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{15000}{R \cdot T}\right)}$$

c) Balance de energía

Aplicando la ecuación de balance de energía correspondiente a una operación adiabática:

$$\frac{(T - T_0)}{\tau_0} = -\frac{\Delta H_r \cdot r}{Cp_{Mz}}$$

Calculamos  $\Delta H_r / Cp_{Mz}$ :

$$\frac{\Delta H_r}{Cp_{Mz}} = \frac{-50000 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{1 \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3 \cdot \text{K}} \cdot \frac{10^3 \text{cm}^3}{1 \text{L}}} = -50 \frac{\text{L} \cdot \text{K}}{\text{mol}}$$

Del balance de materia:

$$r = \frac{C_A^0 \cdot X}{\tau_0}$$

Reemplazando en el balance de energía:

$$T - T_0 = \left(-\frac{\Delta H_r}{Cp_{Mz}}\right) \cdot C_A^0 \cdot X = 50 \frac{\text{L} \cdot \text{K}}{\text{mol}} \cdot 3 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot X = 150 \text{ K} \cdot X$$

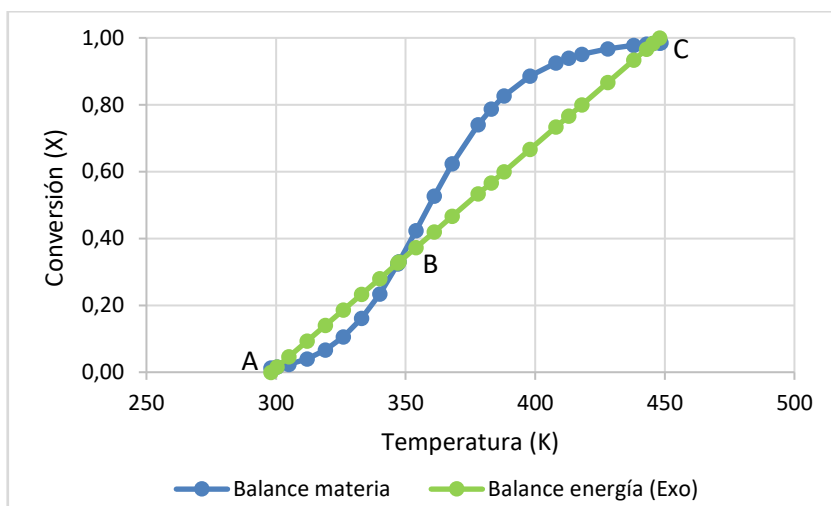
De donde obtenemos la relación lineal conversión – temperatura, a partir del balance de energía:

$$X = \frac{T - T_0}{150 \text{ K}} = \frac{T - 298 \text{ K}}{150 \text{ K}}$$

En la Figura 4 puede verse la representación gráfica de las ecuaciones desarrolladas a partir de los balances de materia y energía.

La representación del balance de entalpía, a través de la ecuación:

$$X = -\frac{(T - T_0) \cdot Cp_{Mz}}{\Delta H_r \cdot C_A^0}$$



**Figura 4:** Interpretación gráfica de las ecuaciones de balance de materia y energía del Ejemplo 1

Es una línea recta, considerando que el  $\Delta H_r$  se mantiene aproximadamente constante en el rango de temperaturas entre  $T_0$  y  $T$ . Según sea la pendiente y la ordenada al origen de esta recta las soluciones pueden ser una, dos o tres. Cada una de ellas corresponde a un estado estacionario del sistema. Si la reacción es exotérmica, la solución puede ser múltiple, mientras que si es endotérmica es única.

Para el ejemplo 1 se obtuvieron los siguientes puntos de intersección de ambas curvas, que nos permite obtener la condición de trabajo del reactor y se mencionan a continuación:

**Tabla 1:** Puntos de intersección de las ecuaciones de balance de materia y energía

Punto	Temperatura (K)	Conversión
A	300,4	0,016
B	347,5	0,330
C	445,5	0,983

Es conveniente que la conversión sea la máxima posible, sin embargo, debe cuidarse que para la misma no se supere la máxima temperatura admisible, en relación con la temperatura de descomposición de las sustancias involucradas en la reacción; también es necesario analizar la estabilidad térmica del sistema.



La ecuación de balance de energía para un reactor TAC adiabático es:

$$\frac{(T - T_0)}{\tau_0} = -\frac{\Delta H_r \cdot r}{Cp_{Mz}}$$

Reordenando se tiene:

$$Cp_{Mz} \cdot (T - T_0) = -\tau_0 \cdot \Delta H_r \cdot r$$

Reemplazando r a partir del balance de materia:

$$r = \frac{C_A^0 \cdot X}{\tau_0}$$

Resulta:

$$Cp_{Mz} \cdot (T - T_0) = -\Delta H_r \cdot C_A^0 \cdot X$$

Multiplicando ambos miembros por el caudal:

$$F_0 \cdot Cp_{Mz} \cdot (T - T_0) = -F_0 \cdot \Delta H_r \cdot C_A^0 \cdot X$$

El primer miembro de la ecuación corresponde a la cantidad de calor consumida por el sistema para llevar la temperatura desde la temperatura de alimentación  $T_0$  hasta la temperatura de reacción:

$$Q_C = F_0 \cdot Cp_{Mz} \cdot (T - T_0)$$

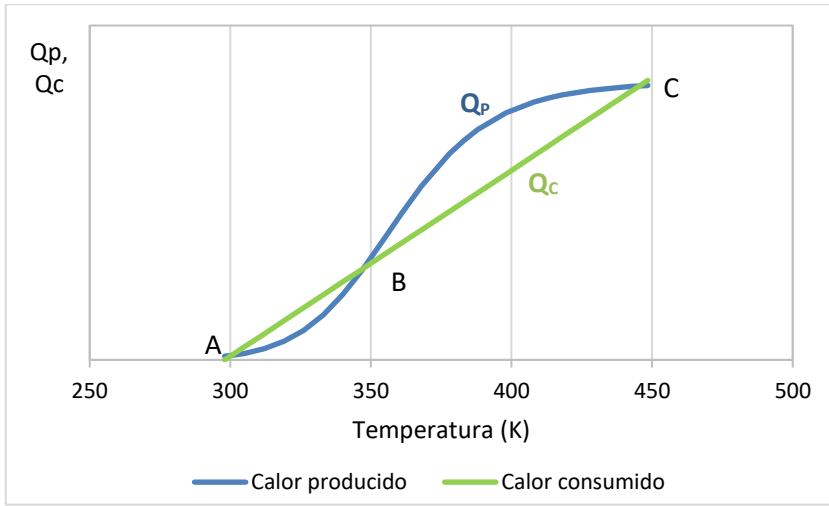
En tanto que el del segundo miembro corresponde al flujo de calor producido por la reacción química:

$$Q_P = -F_0 \cdot \Delta H_r \cdot C_A^0 \cdot X$$

La representación gráfica del flujo calórico producido y consumido por la reacción química (Figura 5) muestra curvas similares a las observadas en la Figura 4.

El punto A es un punto de funcionamiento estable, pero de conversión baja. Entre A y B el calor producido es inferior al consumido, de manera que el sistema evoluciona hacia el punto A. En el punto B  $Q_p$  y  $Q_c$  se igualan, pero sin embargo el sistema es inestable. Ante una pequeña perturbación el sistema evolucionará hacia A o hacia C, dependiendo de que sufra un enfriamiento o calentamiento. Entre B y C el calor producido es superior al consumido de manera tal que el sistema evoluciona hacia el punto C. Los puntos A y C son estables, mientras que el punto B es inestable.

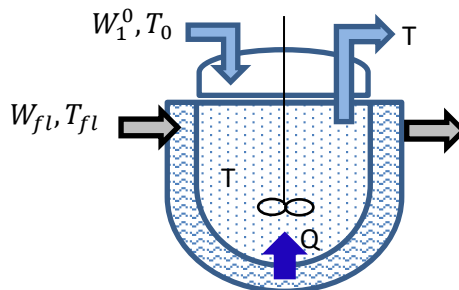
Dado que el punto A es estable pero su conversión es muy baja, la respuesta corresponde al punto C. La conversión y temperatura de operación del reactor en estado estacionario son respectivamente 98,3% y 172,5 °C.



**Figura 5:** Flujo calórico producido y consumido por el sistema, correspondiente al Ejemplo 1

### 2.2.7 Reactor TAC no isotérmico ni adiabático

En la Figura 6 se muestra un reactor TAC que intercambia calor con una camisa, por la cual circula un medio calefactor o refrigerante.



**Figura 6:** Reactor TAC con refrigeración/calentamiento

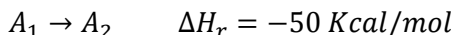
Planteamos el balance de energía para un TAC en estado estacionario ecuación (28):

$$\frac{(T - T_0)}{\tau_0} = -\frac{\Delta H_r \cdot r}{Cp_{Mz}} - \frac{U \cdot (T - T_{fl}) \cdot S_5}{V \cdot Cp_{Mz}}$$

En este caso, al haber intercambio de calor con el medio, debemos emplear todos los términos de la ecuación [1-2, 4]. Si el caudal del medio refrigerante/calefactor es muy grande, se puede considerar que este medio trabaja a temperatura prácticamente constante e igual a  $T_{fi}$ . En tal caso no se requiere la evaluación del delta de T medio logarítmico.

### 2.2.7.1 Ejemplo 2

La siguiente reacción se lleva a cabo en un reactor TAC en estado estacionario:



La expresión cinética de la velocidad de reacción en unidades de mol/(L.s) es:

$$r = 0,9 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{7000}{T}\right) \cdot C_{A_1}$$

La capacidad calorífica volumétrica de la mezcla reaccionante es:

$$Cp_{Mz} = 10^3 \frac{\text{cal}}{\text{L} \cdot ^\circ\text{C}}$$

Se desea alcanzar a la salida una concentración de producto de 8 mol/L a 100°C, partiendo de una mezcla a 20°C y con  $C_{A_1}^0 = 10 \text{ mol/L}$ . El caudal a tratar es de 500 L/h.

Se desea conocer: a) Las dimensiones del reactor tanque, suponiéndolo cilíndrico con diámetro igual a la altura. b) La temperatura del fluido refrigerante que circula por la camisa del reactor, siendo el coeficiente global de transferencia de  $0,5 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}}$ .

#### Solución:

a) La composición del sistema, expresada en función de las concentraciones es:

$$C_{A_1} = C_{A_1}^0 - \xi_V$$

$$C_{A_2} = \xi_V = 8 \text{ mol/l}$$

A partir de la cual:

$$C_{A_1} = 2 \text{ mol/l}$$

La velocidad de reacción a 100°C (373 K) es:

$$r = 0,9 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{7000}{373 \text{ K}}\right) \cdot 2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1,273 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

La ecuación de balance de materia para un reactor TAC en estado estacionario es:

$$\tau_0 = \frac{C_{A_1}^0 \cdot X}{r}$$

$$X = \frac{\xi_V}{C_{A_1}^0}$$

$$\tau_0 = \frac{\xi_V}{r} = 62843,67 \text{ s} = 17,45 \text{ h}$$

$$\tau_0 = \frac{V}{F_0}$$

$$V = 17,45 \text{ h} \cdot \frac{500 \text{ L}}{\text{h}} = 8728,3 \text{ L}$$

Dado que el tanque cilíndrico posee el diámetro igual a la altura:

$$V = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot h = \frac{\pi \cdot D^3}{4}$$

$$D = \left( \frac{4 \cdot V}{\pi} \right)^{1/3} = 2,231 \text{ m}$$

Con V expresado en m<sup>3</sup>.

El diámetro y altura del cilindro son de 2,231 m.

b) A fin de determinar la temperatura del fluido refrigerante, empleamos el balance de energía:

$$\frac{(T - T_0)}{\tau_0} = - \frac{\Delta H_r \cdot r}{Cp_{Mz}} - \frac{U \cdot S_5 (T - T_{fl})}{V \cdot Cp_{Mz}}$$

$$\frac{U \cdot S_5 (T - T_{fl})}{V \cdot Cp_{Mz}} = - \frac{(T - T_0)}{\tau_0} - \frac{\Delta H_r \cdot r}{Cp_{Mz}}$$

$$\frac{(T - T_0)}{\tau_0} = \frac{(100 - 20)^\circ\text{C}}{62843,67 \text{ s}} = 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C/s}$$

$$\frac{\Delta H_r \cdot r}{Cp_{Mz}} = - \frac{50 \cdot 10^3 \cdot 1,273 \cdot 10^{-4}}{10^3} \text{ }^\circ\text{C/s} = -6,365 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C/s}$$

La superficie  $S_5$  a refrigerar es la superficie de la base del cilindro más el área lateral del mismo:

$$S_5 = \frac{\pi \cdot D^2}{4} + \pi \cdot D \cdot L = 195460,51 \text{ cm}^2$$

$$\frac{U \cdot S_5}{V \cdot Cp_{Mz}} = \frac{0,5 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot 195460,51 \text{ cm}^2}{8728,3 \text{ L} \cdot 10^3 \frac{\text{cal}}{\text{L} \cdot ^\circ\text{C}}} = 1,12 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$1,12 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot (T - T_{fl}) = -1,27 \cdot 10^{-3} ^\circ\text{C/s} + 6,365 \cdot 10^{-3} ^\circ\text{C/s}$$

$$(T - T_{fl}) = 45,5 ^\circ\text{C}$$

$$T_{fl} = 100^\circ\text{C} - 45,5^\circ\text{C} = 54,5^\circ\text{C}$$

La temperatura del fluido refrigerante es de  $54,5^\circ\text{C}$ , para extraer calor del reactor y mantenerlo a  $100^\circ\text{C}$ .

### 2.2.8 Reactores TAC en serie

En el apartado 2.2.1 obtuvimos la siguiente ecuación para el diseño de un TAC:

$$\frac{X}{\tau_0} = \frac{r}{C_{A0}}$$

A partir de la misma, podemos obtener el tiempo de residencia:

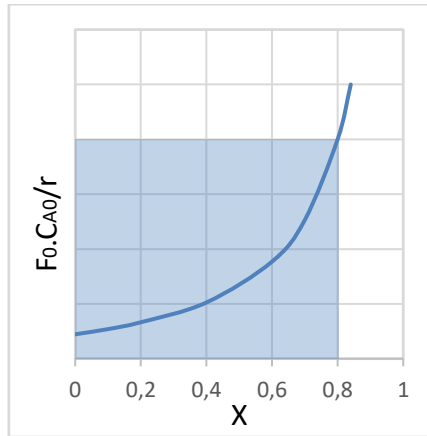
$$\tau_0 = \frac{C_{A0} \cdot X}{r}$$

Y haciendo uso de la definición de tiempo de residencia, la siguiente ecuación nos proporciona el volumen necesario para alcanzar una conversión  $X$ :

$$V = \frac{F_0 \cdot C_{A0}}{r} \cdot X$$

El volumen del reactor es igual al área de un rectángulo de altura  $F_0 \cdot C_{A0}/r$  y base  $X$  (Figura 7). Esta gráfica recibe el nombre de rectángulo de Levenspiel. El volumen sombreado en la figura, de color celeste, representa el necesario para alcanzar una conversión  $X=0,8$ .

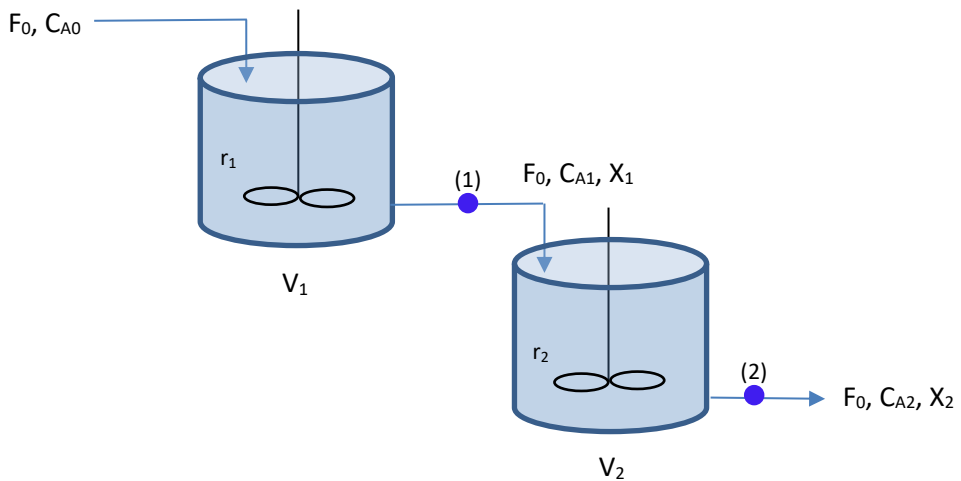
Consideremos una reacción irreversible de 1° orden, que transcurre sin cambio en el caudal volumétrico y se efectúa en dos reactores TAC dispuestos en serie, como muestra la Figura 8.



**Figura 7:** Gráfica de Levenspiel para un reactor TAC

En el primer reactor, la velocidad de reacción es  $r_1$  con la conversión  $X_1$ . El tiempo de residencia, de acuerdo al balance de materia, es:

$$\tau_1 = \frac{V_1}{F_0} = \frac{C_{A0} \cdot X_1}{r_1} \quad (35)$$



**Figura 8:** Dos reactores TAC en serie

Dada la cinética considerada, la expresión de la velocidad de reacción es:

$$r_1 = k_1 \cdot C_{A1}$$

Al no existir cambios de volumen en el curso de la reacción, podemos relacionar la concentración de A con la conversión a través de:

$$C_{A1} = C_{A0} \cdot (1 - X_1)$$

De manera que la expresión de la velocidad de reacción resulta:

$$r_1 = k_1 \cdot C_{A0} \cdot (1 - X_1)$$

Y el tiempo de residencia para el reactor 1:

$$\tau_1 = \frac{X_1}{k_1 \cdot (1 - X_1)}$$

La conversión del primer tanque es:

$$X_1 = \frac{\tau_1 \cdot k_1}{1 + \tau_1 \cdot k_1}$$

Reemplazando  $X_1$  en  $C_{A1}$  y reordenando se obtiene:

$$C_{A1} = \frac{C_{A0}}{1 + \tau_1 \cdot k_1}$$

En una reacción de 1° orden, el producto ( $\tau_1 \cdot k_1$ ) es un número adimensional que me permite obtener información sobre el cociente entre la velocidad de reacción y la velocidad de transporte convectivo de A, a la entrada del reactor. Así:

$$\frac{\text{Velocidad de reacción a la entrada}}{\text{Velocidad de flujo a la entrada}} = \frac{r_0 \cdot V_1}{W_{A0}} = \frac{k_1 \cdot C_{A0} \cdot V_1}{F_0 \cdot C_{A0}} = k_1 \cdot \tau_1$$

De la expresión de  $X_1$  puede inferirse que bajos valores de producto ( $k_1 \cdot \tau_1$ ) conducen a bajas conversiones de la reacción, mientras que valores elevados de este grupo adimensional, conducen a valores de conversión elevados.

Realizando el balance molar para el reactor 2, a partir de la ecuación (10) y considerando estado estacionario:

$$(W_{A1} - W_{A2}) - r_2 \cdot V_2 = 0$$

Teniendo en cuenta que  $X_2$  es la conversión global alcanzada en el punto (2), el flujo molar de A en dicho punto es:

$$W_{A2} = W_{A0} - W_{A0} \cdot X_2$$

A partir del balance molar para el reactor 2 se tiene:

$$V_2 = \frac{W_{A1} - W_{A2}}{r_2} = \frac{F_0 \cdot (C_{A1} - C_{A2})}{k_2 \cdot C_{A2}} \quad (36)$$

Reordenando se obtiene  $C_{A2}$ :

$$C_{A2} = \frac{F_0 \cdot C_{A1}}{F_0 + V_2 \cdot k_2} = \frac{C_{A1}}{1 + \frac{V_2}{F_0} \cdot k_2} = \frac{C_{A1}}{1 + \tau_2 \cdot k_2}$$

Reemplazando  $C_{A1}$ :

$$C_{A2} = \frac{C_{A0}}{(1 + \tau_1 \cdot k_1)(1 + \tau_2 \cdot k_2)}$$

Si ambos reactores operan a la misma temperatura:

$$k_1 = k_2 = k$$

Si ambos tanques fueran de igual tamaño:

$$\tau_1 = \tau_2 = \tau$$

Y la expresión de la concentración de A en el punto (2) deriva en:

$$C_{A2} = \frac{C_{A0}}{(1 + \tau \cdot k)^2}$$

Ahora bien, si en vez de dos reactores TAC tuviéramos n conectados en serie, operando a la misma temperatura y de igual tamaño, la concentración a la salida del último reactor resulta:

$$C_{An} = \frac{C_{A0}}{(1 + \tau \cdot k)^n} \quad (37)$$

Reemplazando  $C_{An}$  en función de la conversión y reordenando:

$$C_{A0} \cdot (1 - X_n) = \frac{C_{A0}}{(1 + \tau \cdot k)^n}$$

La conversión para los n tanques se escribe como:

$$X_n = 1 - \frac{1}{(1 + \tau \cdot k)^n} \quad (38)$$

El volumen global para alcanzar la conversión global de dos TAC colocados en serie, resulta menor que el volumen de un único tanque, para alcanzar la misma conversión [3-4].

Si despejamos de la ecuación (35) el volumen del primer reactor es:

$$V_1 = \frac{F_0 \cdot C_{A0}}{r_1} \cdot X_1$$



A partir de la ecuación (36), podemos obtener el volumen del tanque 2 y reemplazando el flujo molar de A en los puntos (1) y (2) se tiene:

$$V_2 = \frac{W_{A1} - W_{A2}}{r_2} = \frac{W_{A0}((1 - X_1) - (1 - X_2))}{r_2}$$

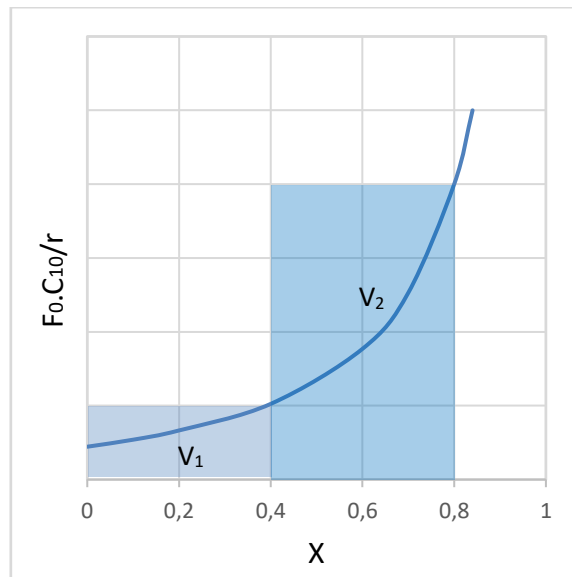
Con lo cual se obtiene  $V_2$ :

$$V_2 = \frac{F_0 \cdot C_{A0}}{r_2} \cdot (X_2 - X_1)$$

Para el segundo TAC, la velocidad de reacción  $r_2$  se evalúa con  $X_2$ , no obstante, se emplea  $(X_2 - X_1)$  para calcular  $V_2$ .

La representación en un gráfico de Levenspiel de ambos volúmenes se presenta en la Figura 9.

En la misma puede observarse que el primer rectángulo representa el volumen del reactor 1,  $V_1$ , mientras que el segundo representa el volumen del reactor 2,  $V_2$ . El volumen total empleado para producir la reacción alcanzando una conversión  $X=0,8$  es menor que el requerido cuando se emplea un único tanque como puede observarse en la Figura 7. El caso ejemplificado en la Figura 9 corresponde a uno en el cual los volúmenes de los dos reactores empleados son diferentes.



**Figura 9:** Gráfica de Levenspiel para dos reactores TAC conectados en serie

### 2.2.8.1 Ejemplo 3

Se desea llevar a cabo la reacción  $A \rightarrow B$ , irreversible, de primer orden y a temperatura constante.

Para ello se dispone de dos reactores tipo tanque agitado continuo cuyos volúmenes son  $V_1$  y  $V_2=2V_1$ . El caudal de la alimentación es  $F_0$ . Indique para cuál de las siguientes disposiciones se obtendría una mayor producción de B.

- Operación en serie, colocando el reactor de mayor volumen en primer lugar (Figura 10).
- Operación en serie, colocando el reactor de menor volumen en primer lugar (Figura 11).

Supóngase que el grupo adimensional  $(k \cdot \tau_1)=1$

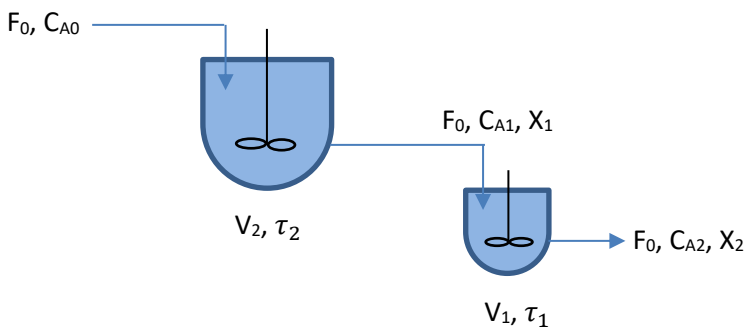
**Solución:**

a)

$$k \cdot \tau_1 = k \cdot \frac{V_1}{F_0} = 1$$

$$V_2 = 2 \cdot V_1, \quad \tau_2 = 2 \cdot \tau_1$$

Para el primer reactor, al tratarse de una reacción irreversible, de 1° orden e isotérmica, es válida la siguiente expresión:



**Figura 10:** Dos reactores TAC en serie. Disposición según Ejemplo 3, inciso a)

$$X_1 = \frac{\tau_2 \cdot k}{1 + \tau_2 \cdot k} = \frac{2 \cdot \tau_1 \cdot k}{1 + 2 \cdot \tau_1 \cdot k} = \frac{2}{3} = 0,67$$

Para el 2° reactor:

$$V_1 = \frac{F_0 \cdot C_{A0}}{r_2} \cdot (X_2 - X_1)$$

Reemplazando el volumen en función del tiempo de residencia y la expresión cinética de la velocidad de reacción, obtenemos:

$$F_0 \cdot \tau_1 = \frac{F_0 \cdot C_{A0}}{k \cdot C_{A2}} \cdot (X_2 - X_1)$$

La concentración de A en el segundo tanque y a la salida del mismo, en función de la conversión global  $X_2$  es:

$$C_{A2} = C_{A0} \cdot (1 - X_2)$$

Reemplazando la concentración  $C_{A2}$  resulta:

$$\tau_1 = \frac{(X_2 - X_1)}{k \cdot (1 - X_2)}$$

Reordenando:

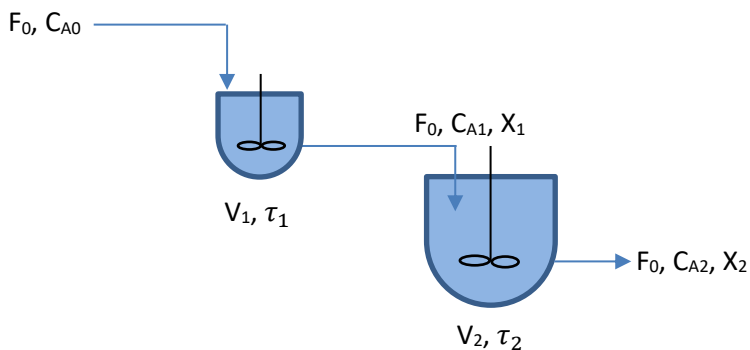
$$k \cdot \tau_1 \cdot (1 - X_2) = (X_2 - X_1)$$

Despejando  $X_2$ , la conversión global, obtenemos:

$$X_2 = \frac{X_1 + k \cdot \tau_1}{1 + k \cdot \tau_1} = \frac{X_1 + 1}{2} = 0,83$$

b) La conversión a la salida del primer reactor resulta:

$$X_1 = \frac{\tau_1 \cdot k}{1 + \tau_1 \cdot k} = \frac{1}{2} = 0,5$$



**Figura 11:** Dos reactores TAC en serie. Disposición según Ejemplo 3, inciso b)

Para el segundo reactor el volumen resulta igual a:

$$V_2 = \frac{F_0 \cdot C_{A0}}{r_2} \cdot (X_2 - X_1)$$

Reemplazando  $V_2$  en función de  $V_1$  y la expresión cinética de la velocidad de reacción resulta:

$$2 \cdot V_1 = \frac{F_0 \cdot C_{A0}}{k \cdot C_{A2}} \cdot (X_2 - X_1)$$

Reemplazando  $V_1$  en función de  $\tau_1$  y la concentración  $C_{A2}$ , se tiene:

$$2 \cdot \tau_1 = \frac{(X_2 - X_1)}{k \cdot (1 - X_2)}$$

Despejando  $X_2$  resulta:

$$X_2 = \frac{X_1 + 2 \cdot k \cdot \tau_1}{1 + 2 \cdot k \cdot \tau_1} = \frac{X_1 + 2}{3} = 0,83$$

Observamos que se obtiene la misma conversión global, independientemente de la disposición empleada para ambos reactores tanque agitado continuo [5].

## 2.3 Reactor Tanque Agitado Discontinuo

### 2.3.1 Balance de materia

Este es un reactor agitado, donde la composición es la misma en cualquier punto, de modo que es aplicable la ecuación (9):

$$\frac{dn_i}{dt} = -\Delta W_i^C + W_i^D + R_i \cdot V \quad i = 1, 2, 3 \dots I$$

Si además hay una sola fase presente será aplicable la ecuación (10):

$$\frac{dn_i}{dt} = -\Delta W_i^C + R_i \cdot V \quad i = 1, 2, 3 \dots I$$

Al ser un reactor discontinuo (cerrado), no hay flujos de entrada y salida de materia, es decir que  $\Delta W_i^C$  es nulo:

$$\frac{dn_i}{dt} = R_i \cdot V \quad i = 1, 2, 3 \dots I \quad (39)$$

A partir de la ecuación (11), reemplazamos  $\frac{dn_i}{dt}$  en función de la conversión, bajo el supuesto que existe una sola reacción:

$$n_1^0 \cdot \alpha_i \cdot \frac{dX}{dt} = \alpha_i \cdot r \cdot V$$

Teniendo en cuenta la variación del volumen a través de la ecuación (13) y reordenando se obtiene:

$$\frac{n_1^0}{V_0 \cdot \varphi(X)} \cdot \frac{dX}{dt} = r$$

Incorporando  $C_1^0$  se tiene:

$$\frac{C_1^0}{\varphi(X)} \cdot \frac{dX}{dt} = r$$

Finalmente, reordenando la ecuación se obtiene:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\varphi(X)}{C_1^0} \cdot r \quad (40)$$

La ecuación (40) se emplea para el diseño de un tanque agitado discontinuo. La misma muestra que el funcionamiento de un tanque de estas características es eminentemente NO estacionario.

En la utilización de la ecuación de diseño pueden presentarse los siguientes casos:

- Volumen constante, situación que se presenta en sistemas de reacción líquidos, de densidad constante, o para gases a presión constante o sin variación en el número de moles de la reacción ( $\Delta\alpha=0$ ):

$$\frac{V}{V_0} = \varphi(X) = 1 + x_1^0 \cdot \Delta\alpha \cdot X = 1$$

- Volumen variable, de manera proporcional a la conversión, en sistemas de reacción en fase gaseosa, en los que hay variación del número de moles y/o de la presión y/o de la temperatura:

$$V = V_0 \cdot \left(\frac{P_0}{P}\right) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right) \cdot (1 + x_1^0 \cdot \Delta\alpha \cdot X)$$

Se considera comportamiento ideal (factor de compresibilidad igual a 1) o bien que los factores de compresibilidad prácticamente no varían con la presión y la temperatura ( $Z_0 \approx Z$ ).

### 2.3.2 Producción en un reactor TAD

En la determinación de la producción, deben tenerse en cuenta las relaciones estequiométricas, tal como la que provee la ecuación (11):

$$n_i = n_1^0(\beta_i + \alpha_i \cdot X) = n_i^0 + n_1^0 \cdot \alpha_i \cdot X$$

Esta relación nos da la cantidad de moles  $\Delta n_i$  que se obtienen en el reactor discontinuo en el ciclo de reacción. El ciclo incluye, además del tiempo de reacción  $t_R$ , un tiempo muerto  $t_M$  en el cual debe tenerse en cuenta el tiempo de carga, descarga y limpieza del reactor y alguna otra pérdida de tiempo sin objetivos específicos, de manera que el tiempo total está dado por:

$$t_{Total} = t_R + t_M$$

Así, la producción, se expresa en moles por unidad de tiempo, como [1]:

$$P_i = \frac{\Delta n_i}{t_{Total}} = \frac{n_i - n_i^0}{t_{Total}} = \frac{\alpha_i \cdot \xi}{t_{Total}} = \frac{n_1^0 \cdot \alpha_i \cdot X}{t_{Total}}$$

En el caso de trabajar con el grado de avance a volumen constante, la expresión se transforma en:

$$P_i = \frac{\alpha_i \cdot \xi_V \cdot V}{t_{Total}}$$

Expresada en masa por unidad de tiempo resulta:

$$P_i = \frac{\alpha_i \cdot \xi_V \cdot PM_i \cdot V}{t_{Total}}$$

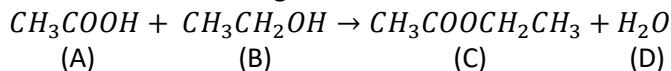
O bien, en función de la concentración como:

$$P_i = \frac{\Delta(C_i \cdot V)}{t_{Total}}$$

### 2.3.2.1 Ejemplo 4

Se desea producir 70 Kg/h de acetato de etilo a partir de ácido acético y alcohol etílico puros en cantidades estequiométricas. La reacción se lleva a cabo isotérmicamente a 75°C, en fase líquida. La constante de equilibrio es  $K_C=4$ .

La estequiometría de la reacción es la siguiente:



La expresión de la velocidad de reacción es:

$$r = k \left( C_A \cdot C_B - \frac{C_C \cdot C_D}{K_C} \right) \quad \frac{mol}{L \cdot s}$$

Con la constante de velocidad de reacción igual a:

$$k = 4,6 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{13800}{R \cdot T}\right)$$

Donde la energía de activación se expresa en cal/mol.

Calcular el volumen del reactor TAD que permita obtener la producción deseada a una conversión de alcohol etílico del 95% de la de equilibrio.

La densidad de alcohol y del ácido acético son respectivamente 0,789 y 1,04 g/cm<sup>3</sup>.

Considerar mezcla ideal.

**Solución:**

1) Cálculo de las concentraciones molares de los reactivos

$$C_B = \frac{0,789 \cdot 10^3 \text{ g/L}}{46 \text{ g/mol}} = 17,15 \text{ mol/L}$$

$$C_A = \frac{1,04 \cdot 10^3 \text{ g/L}}{60 \text{ g/mol}} = 17,33 \text{ mol/L}$$

Dado que la mezcla es estequiométrica, la relación molar de los reactivos es 1:1. Si se mezcla 1L de cada uno de los reactivos las concentraciones en la alimentación serán:

$$C_B^0 = \frac{17,15}{2} = 8,575 \text{ mol/l}$$

$$C_A^0 = \frac{17,33}{2} = 8,665 \text{ mol/l}$$

De modo que:

$$C_B^0 \approx C_A^0$$

2) Cálculo del grado de avance a volumen constante en el equilibrio

$$K_C = 4 = \frac{\xi_V \cdot \xi_V}{(C_A^0 - \xi_V) \cdot (C_B^0 - \xi_V)} = \frac{\xi_V^2}{(C_B^0 - \xi_V)^2}$$

$$2 = \frac{\xi_V}{(C_B^0 - \xi_V)}$$

De donde resulta:

$$\xi_{V, \text{equilibrio}} = \frac{2}{3} \cdot C_B^0 = 5,72 \text{ mol/l}$$

La producción debe corresponder a un 95% de la del equilibrio:

$$\xi_{V,operación} = (0,95) \cdot 5,72 \frac{mol}{L} = 5,434 \text{ mol/L}$$

3) Cálculo del tiempo de reacción a partir del balance de materia

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\varphi(X)}{C_B^0} \cdot r$$

Dado que se trata de una reacción en fase líquida:

$$\varphi(X) = 1$$

Expresado en función del avance a volumen constante:

$$\frac{d\xi_V}{dt} = r$$

Reemplazando la expresión cinética de la velocidad de reacción:

$$\frac{d\xi_V}{dt} = k \left( C_A \cdot C_B - \frac{C_C \cdot C_D}{K_C} \right)$$

$$\frac{d\xi_V}{dt} = k \left( (C_A^0 - \xi_V) \cdot (C_B^0 - \xi_V) - \frac{\xi_V^2}{K_C} \right)$$

$$\int_0^t dt = \frac{1}{k} \int_0^{5,434} \frac{d\xi_V}{\left( (8,665 - \xi_V) \cdot (8,575 - \xi_V) - \frac{\xi_V^2}{4} \right)}$$

El valor de la constante cinética a 75°C es:

$$k = 9,89 \cdot 10^{-6} \frac{L}{mol \cdot s}$$

La integración fue realizada con una calculadora de integrales (<https://www.calculadora-de-integrales.com/>) [6], obteniéndose:

$$t = \frac{0,29387}{9,89 \cdot 10^{-6}} s = 8,254 \text{ h}$$

4) Cálculo del volumen del reactor

A partir de la producción y el tiempo calculado podemos obtener la masa de acetato de etilo ( $m_C$ ) producida:

$$m_C = P_C \cdot t_R = \frac{70Kg}{h} \cdot 8,254h = 577,78 \text{ Kg}$$



$$m_C = \alpha_C \cdot \xi_{V,operación} \cdot PM_C \cdot V$$

Donde  $PM_C$  es el peso molecular del acetato de etilo.

De manera que V resulta igual a:

$$V = \frac{577,78 \text{ Kg}}{5,434 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 88 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Kg}}{\text{mol}}} = 1208,26 \text{ L}$$

El volumen del reactor TAD es de 1208,26 L.

Se empleó para el cálculo del volumen el tiempo de reacción, considerando despreciable la influencia del tiempo de carga/descarga sobre el volumen del reactor.

### 2.3.2.2 Ejemplo 5

Cuando la reacción en fase gaseosa de 1° orden  $A \rightarrow 2,5 R$  se lleva a cabo en un reactor TAD isotérmico a 2 atm de presión, con un 20% de inertes presentes, el volumen se incrementa un 60% en 20 minutos. Si se operase en un TAD a volumen constante, ¿qué tiempo se requerirá para alcanzar 8 atm de presión, si la inicial es 5 atm, de las cuales 2 atm corresponden a inertes?

#### Solución:

a) Cálculo de la conversión

$$V = V_0 + 0,6 \cdot V_0 = 1,6 \cdot V_0$$

$$\frac{V}{V_0} = 1,6$$

$$\frac{V}{V_0} = \varphi(X) = 1 + x_A^0 \cdot \Delta\alpha \cdot X$$

$$x_A^0 = \frac{80\%}{100\%} = 0,8$$

$$\Delta\alpha = 2,5 - 1 = 1,5$$

$$1,6 \cdot V_0 = V_0 \cdot (1 + 0,8 \cdot 1,5 \cdot X)$$

De donde X resulta:

$$X = 0,5$$

b) Cálculo de la constante de velocidad de reacción

Para el reactor TAD a presión constante, despejamos t de la ecuación (40):

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\varphi(X)}{C_A^0} \cdot r$$

$$dt = \frac{C_A^0}{r(X) \cdot \varphi(X)} dX$$

$$t = C_A^0 \cdot \int_0^X \frac{dX}{r(X) \cdot \varphi(X)} \quad (41)$$

$$\varphi(X) = 1 + 1,2 \cdot X$$

$$r(X) = k \cdot C_A = k \cdot \frac{n_A^0 \cdot (1 - X)}{V} = k \cdot \frac{n_A^0 \cdot (1 - X)}{V_0 \cdot \varphi(X)}$$

$$r(X) = k \cdot \frac{C_A^0 \cdot (1 - X)}{\varphi(X)}$$

$$t = \frac{1}{k} \cdot \int_0^X \frac{dX}{(1 - X)}$$

$$k \cdot t = \int_0^{0,5} \frac{dX}{(1 - X)} = -\ln(1 - x)|_0^{0,5}$$

$$k = \frac{0,693}{20} = 0,0346 \text{ min}^{-1}$$

c) Cálculo del tiempo de reacción para volumen constante

$$t = C_A^0 \cdot \int_0^X \frac{dX}{r(X) \cdot \varphi(X)}$$

$$\varphi(X) = 1$$

$$r(X) = k \cdot C_A^0 \cdot (1 - X)$$

$$t = \int_0^X \frac{dX}{k \cdot (1 - X)} \quad (42)$$

La integral debe colocarse en función de la presión de A.

Al inicio, la presión total es de 5 atm, de las cuales 2 atm corresponden a inertes, de manera que 3 atm corresponden a la presión parcial de A inicial.

$$P_A^0 = 3 \text{ atm}$$

Al finalizar la reacción la presión total es de 8 atm.

$$P_A^0 \cdot V = n_A^0 \cdot R \cdot T$$

$$P_A \cdot V = n_A \cdot R \cdot T = n_A^0 \cdot (1 - X) \cdot R \cdot T$$

$$\frac{P_A^0}{P_A} = \frac{1}{(1 - X)}$$

$$P_A = P_A^0 \cdot (1 - X) = 3 \cdot (1 - X)$$

$$dP_A = -3 \cdot dX$$

$$dX = -\frac{dP_A}{3}$$

Reemplazando en la ecuación (42) se tiene:

$$t = -\frac{1}{k} \cdot \int_{P_A^0}^{P_A} \frac{dP_A}{P_A}$$

Los límites de la integral son:

$$t = 0, \quad P_{total} = 5 \text{ atm}, \quad P_A = P_A^0 = 3 \text{ atm}$$

$$t = t, \quad P_{total} = 8 \text{ atm}, \quad P_A = x_A \cdot 8$$

$$n_A = n_A^0 \cdot (1 - X)$$

$$n_{total} = n_A^0 \cdot \left(1 + \frac{n_I}{n_A^0} + \Delta\alpha \cdot X\right)$$

$$\frac{n_I}{n_A^0} = \frac{P_I}{P_A^0} = \frac{2}{3}$$

$$P_A = 8 \cdot \frac{n_A}{n_{total}} = 8 \cdot \frac{n_A^0 \cdot (1 - X)}{n_A^0 \cdot \left(1 + \frac{n_I}{n_A^0} + \Delta\alpha \cdot X\right)}$$

$$P_A = 8 \cdot \frac{(1 - X)}{\left(1 + \frac{2}{3} + 1,5 \cdot X\right)} = 8 \cdot \frac{(1 - X)}{\left(\frac{5}{3} + 1,5 \cdot X\right)}$$

Además:

$$P_A = P_A^0 \cdot (1 - X)$$

Igualando las dos últimas ecuaciones:

$$3 \cdot (1 - X) = 8 \cdot \frac{(1 - X)}{\left(\frac{5}{3} + 1,5 \cdot X\right)}$$

$$\left(\frac{5}{3} + 1,5 \cdot X\right) = \frac{8}{3}$$

De donde se obtiene la conversión:

$$X = \frac{2}{3}$$

Obtenemos así el límite superior de la integral,  $P_A$ :

$$P_A = 3 \cdot (1 - X) = 1 \text{ atm}$$

$$t = -\frac{1}{k} \cdot \int_{P_A^0}^{P_A} \frac{dP_A}{P_A} = -\frac{1}{k} \cdot \int_3^1 \frac{dP_A}{P_A}$$

$$t = \frac{1}{k} \cdot \int_1^3 \frac{dP_A}{P_A} = \frac{1}{0,0346 \text{ min}^{-1}} \cdot \ln(P_A)|_1^3 = 31,75 \text{ min}$$

El tiempo requerido será de 31,75 min.

### 2.3.3 Balance de energía

Para un reactor TAD se anula el término concerniente al flujo de calor que acompaña al flujo convectivo de materia, que corresponde al primer término del segundo miembro en el balance de energía, ecuación (20). El tratamiento de los

restantes términos es idéntico, dado que se trata de un tanque completamente agitado, de manera que la ecuación de la temperatura (ecuación (27)) resulta:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\Delta H_r \cdot r}{Cp_{Mz}} - \frac{U \cdot (T - T_{fl}) \cdot S_5}{V \cdot Cp_{Mz}} \quad (43)$$

Esta ecuación muestra que la temperatura varía en el tiempo como consecuencia del cambio de temperatura producido por el avance de la reacción y del intercambio de calor con el medio exterior.

Para reactores en los cuales hay más de un tipo de transferencia, corresponde aclarar que deberán ser tenidas en cuenta todas las superficies a través de las cuales exista transferencia térmica, tales como camisa, serpentín, intercambiador externo, etc.

#### 2.3.4 Diseño Isotérmico

Este tipo de operación puede lograrse cuando el calor de reacción es muy chico. Los reactores TAD isotérmicos son muy empleados a escala de laboratorio para encontrar las expresiones cinéticas de velocidad de reacción [1-2, 4].

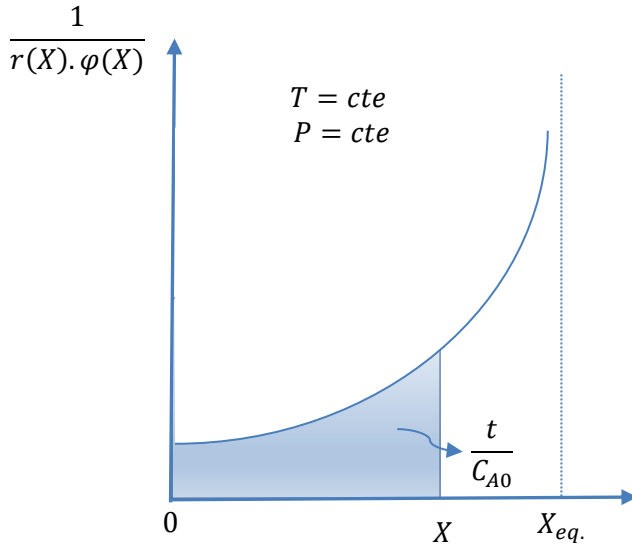
A partir del balance de materia para un TAD (ecuación (40)), integrando, se puede obtener el tiempo de reacción (ecuación (41)):

$$t = C_A^0 \cdot \int_0^X \frac{dX}{r(X) \cdot \varphi(X)}$$

Esta integral puede resolverse en forma gráfica, como se muestra en la Figura 12. Para ello se grafica el integrando  $1/(r(X) \cdot \varphi(X))$  en función de la conversión. El área bajo la curva dará el tiempo de reacción dividido sobre la concentración inicial del componente guía,  $t/C_A^0$ . Dado que la velocidad de reacción disminuye con la conversión de la reacción, hasta anularse en el equilibrio, la inversa de  $r$  aumentará, tendiendo a infinito a medida que la conversión tienda a la correspondiente al equilibrio químico, a la temperatura de trabajo.

Las expresiones integradas del tiempo de reacción dependerán de la cinética de la misma.

En ocasiones resulta conveniente mantener el reactor en condiciones isotérmicas, ya sea la reacción exotérmica o endotérmica, ya que, en ausencia de control de la temperatura, ésta puede ser lo suficientemente elevada como para afectar la estabilidad del producto de reacción o excesivamente baja para que la reacción proceda. El control de esta variable puede realizarse mediante un serpentín o una camisa de intercambio de calor.



**Figura 12:** Interpretación gráfica de la ecuación (41).  
Volumen variable; presión y temperatura constantes.

Si el reactor es isotérmico y la temperatura es conocida, el balance de materia puede resolverse de manera independiente y el balance de energía se encuentra desacoplado del balance de materia.

A partir del balance de entalpía, a presión constante (ecuación (43)), si el reactor opera a temperatura constante el balance queda reducido a:

$$-\Delta H_r \cdot r \cdot V = U \cdot (T - T_{fl}) \cdot S_5$$

Esta ecuación indica que el flujo calórico que debemos extraer o adicionar debe compensar la generación o consumo de calor por reacción química. Si bien en esta ecuación no figura el tiempo, debe tenerse en cuenta que la cantidad de calor a extraer o añadir al sistema depende de los cambios que sufra la velocidad de reacción.

### 2.3.5 Diseño Adiabático

En un reactor TAD que opera adiabáticamente la temperatura variará con el tiempo, dado que no existe intercambio de calor con el medio (1-2, 4]. El balance de materia debe ser resuelto simultáneamente con el balance de entalpía (ecuaciones 40 y 43), considerando a  $Q = 0$ :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\varphi(X)}{C_1^0} \cdot r(X, T)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\Delta H_r \cdot r(X, T)}{Cp_{Mz}} \quad (44)$$

Combinando ambos balances y suponiendo volumen constante ( $\varphi(X) = 1$ ):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\Delta H_r}{Cp_{Mz}} \cdot C_1^0 \cdot \frac{\partial X}{\partial t}$$

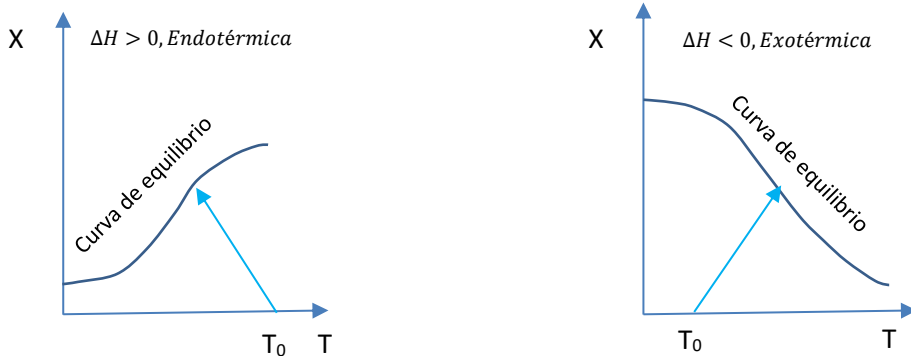
Cancelando las derivadas con respecto al tiempo se obtiene:

$$dT = -\frac{\Delta H_r}{Cp_{Mz}} \cdot C_1^0 \cdot dX$$

Integrando entre 0 y X y entre  $T_0$  y T y suponiendo que la entalpía es constante en el rango de temperaturas de trabajo, obtenemos:

$$T = T_0 + \frac{(-\Delta H_r)}{Cp_{Mz}} \cdot C_1^0 \cdot X \quad (45)$$

La ecuación (45) nos dice que, operando adiabáticamente, la temperatura irá variando linealmente con la conversión de la reacción. La pendiente de la recta será positiva si la reacción es exotérmica y negativa si la reacción es endotérmica. En la figura 13 se representan estas rectas en un gráfico de conversión en función de la temperatura para ambos tipos de reacciones.



**Figura 13:** Representación gráfica de la ecuación (45).

Al integrar la ecuación (40), considerando volumen constante, podemos encontrar el tiempo de reacción, ya que ahora la velocidad de reacción es solo función de la conversión:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{C_1^0} \cdot r \left( X, T_0 + \frac{(-\Delta H_r)}{Cp_{Mz}} \cdot C_1^0 \cdot X \right)$$

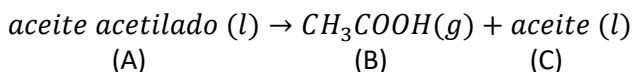
$$t = C_1^0 \cdot \int_0^X \frac{dX}{r \left( X, T_0 + \frac{(-\Delta H_r)}{Cp_{Mz}} \cdot C_1^0 \cdot X \right)}$$

Esta integral se resuelve gráficamente o por métodos numéricos, puesto que solo tiene solución analítica para reacciones irreversibles, con una sola constante de velocidad de reacción.

En el caso de reacciones endotérmicas no resulta conveniente la operación adiabática, ya que la disminución de temperatura frena el avance de la reacción.

### 2.3.5.1 Ejemplo 6

Se estudió la producción de aceite mediante la descomposición de un aceite acetilado; los datos obtenidos fueron correlacionados con una cinética de 1° orden.



$$r = k \cdot C_A$$

Donde r es la velocidad de descomposición medida en g ácido acético producido por min y mL y  $C_A$  es la concentración en g/mL de ácido acético equivalente al aceite acetilado presente al tiempo t.

Los datos obtenidos en un rango de temperaturas entre 295 y 340°C indican una energía de activación de 44500 cal/mol, siendo la expresión de la constante de velocidad de reacción:

$$\ln(k) = -\frac{44500}{R \cdot T} + 35,2$$

Con T expresada en K.

Si el reactor TAD contiene inicialmente 226,5 Kg de aceite acetilado a 340°C (densidad 0,9 g/mL) y la operación es adiabática, graficar las curvas de conversión y temperatura en función del tiempo, en el rango de temperaturas estudiado.

La reacción es endotérmica, con un  $\Delta H_r$  de 15000 cal/mol de ácido acético vapor producido durante la descomposición.

Datos:



La descomposición completa de 1 g de aceite acetilado produciría 0,156 g de ácido acético.

El calor específico de la mezcla líquida reaccionante se supone constante e igual a 0,6 cal/(g.°C).

**Solución:**

a) Balance de materia (ecuación (40)):

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\varphi(X)}{C_A^0} \cdot r(X, T)$$

Considerando que el volumen se mantiene constante:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{C_A^0} \cdot r(X, T)$$

La velocidad de reacción es:

$$r = k \cdot C_A$$

Donde  $C_A$  es la concentración de B equivalente a la cantidad de A presente al tiempo t.

La concentración de aceite acetilado es:

$$C_A = C_A^0 \cdot (1 - X)$$

Reemplazando  $C_A$  en  $r$  y la velocidad de reacción en el balance de materia se obtiene:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k \cdot (1 - X) \quad (46)$$

b) Balance de energía para un TAD adiabático (ecuación (44)):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\Delta H_r \cdot r(X, T)}{Cp_{Mz}}$$

Combinando ambos balances e integrando, se obtiene (ecuación (45)):

$$T = T_0 + \frac{(-\Delta H_r)}{Cp_{Mz}} \cdot C_A^0 \cdot X$$

c) Cálculo del volumen

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{226,5 \cdot 10^3 \text{ g}}{0,9 \text{ g/mL}} = 251666,7 \text{ mL}$$

d) Cálculo de la concentración de ácido acético equivalente al aceite acetilado inicial

$$C_A^0 = 226,5 \cdot 10^3 \text{ gA} \cdot \frac{0,156 \text{ gB eq.}}{\text{gA}} \cdot \frac{\text{mol}}{60 \text{ gB eq.}} \cdot \frac{1}{251666,7 \text{ mL}} = 2,34 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{mL}}$$

e) Determinación de la expresión de temperatura (ecuación (45)) en función de la conversión

$$\frac{(-\Delta H_r)}{Cp_{Mz}} \cdot C_A^0 = - \frac{\frac{15000 \text{ cal}}{\text{mol}} \cdot 2,34 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{mL}}}{0,6 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot 0,9 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = -65^\circ\text{C}$$

$$T = T_0 - 65 \cdot X$$

$$T = 613 - 65 \cdot X \quad (47)$$

f) Determinación del tiempo de reacción

Con la expresión de T en función de X, es posible integrar la ecuación (46) para obtener el tiempo de reacción:

$$t = \int_0^X \frac{dX}{k \cdot (1 - X)} = \int_0^X \frac{dX}{\exp\left(-\frac{44500}{R \cdot T} + 35,2\right) \cdot (1 - X)}$$

Reemplazando la temperatura en función de la conversión, empleando la relación lineal obtenida entre ambas variables se tiene:

$$t = \int_0^X \frac{dX}{\exp\left(-\frac{44500}{1,987 \cdot (613 - 65 \cdot X)} + 35,2\right) \cdot (1 - X)} \quad (48)$$

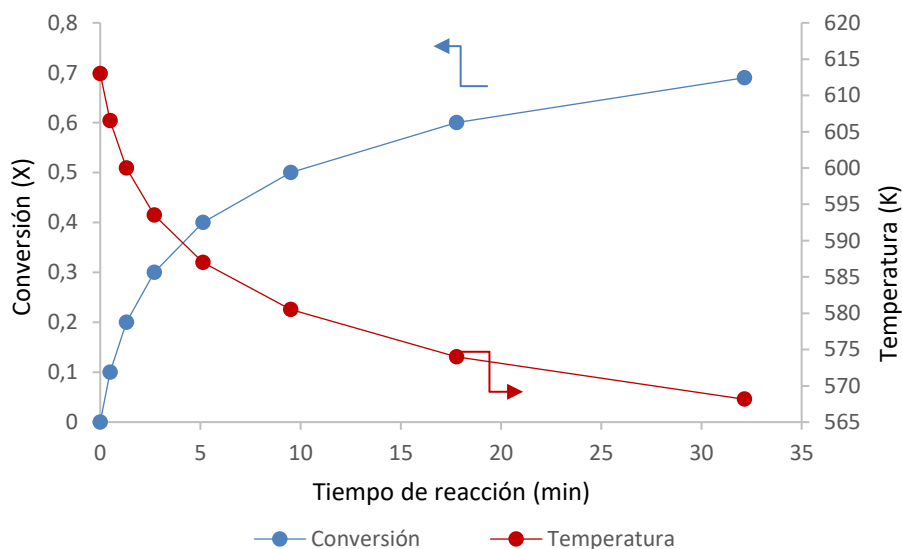
A partir de las ecuaciones (47) y (48) y empleando un método de integración numérico, podemos obtener para valores de conversión dados, la temperatura y el tiempo de reacción. En la Tabla 2 se presenta la evolución de ambas variables, conversión y temperatura, durante el transcurso de la reacción.

**Tabla 2:** Evolución de la conversión y temperatura en función del tiempo de reacción

<b>X</b>	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,69
<b>T (K)</b>	613	606,5	600	593,5	587	580,5	574	568,15
<b>t (min)</b>	0	0,49	1,31	2,69	5,12	9,50	17,78	32,15

Los cálculos del tiempo fueron realizados con una calculadora de integrales en: <https://www.calculadora-de-integrales.com/> [6].

En la Figura 14 se presenta el progreso de la reacción, expresado en función de la conversión y la temperatura, observándose la disminución de esta última con el curso del tiempo, como consecuencia del carácter endotérmico de la reacción, llevada a cabo a través de una operación adiabática.



**Figura 14:** Variación de X y T en función del tiempo de reacción. Ejemplo 6.

### 2.3.6 Diseño no Isotérmico ni Adiabático

En este tipo de operación el sistema intercambiará calor por medio de un sistema refrigerante o calefactor [1-2, 4]. Los balances de materia (ecuación (40)) y energía (ecuación (43)) deben resolverse en forma simultánea:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\varphi(X)}{C_1^0} \cdot r(X, T)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\Delta H_r \cdot r(X, T)}{Cp_{Mz}} - \frac{U \cdot (T - T_{fl}) \cdot S_5}{V \cdot Cp_{Mz}}$$

Con relación al calor transferido  $Q$  pueden considerarse distintos casos. Si se calienta el sistema por condensación de un vapor o se enfría por ebullición de un líquido, entonces  $T_{fi}$  se podrá suponer constante:

$$Q = U \cdot (T - T_{fi}) \cdot S_5$$

En caso contrario se deberá emplear una camisa o serpentín para el intercambio de calor, casos en los cuales la resolución del problema es muy compleja.

Podrá asimismo considerarse el caso límite en el cual el caudal de fluido refrigerante / calefactor es muy grande, en el cual  $T_{fi}$  se mantiene prácticamente constante.

En general no existe solución analítica, sin embargo, el sistema de ecuaciones diferenciales involucrado podrá integrarse empleando un software de cálculo, tal como Polymath, que permite, entre otras alternativas, la resolución de este tipo de sistemas.

En algunos casos se suele definir una temperatura media del fluido de intercambio y suponer un coeficiente de transferencia de calor constante.

## 2.4 Reactor Tubular de Flujo Pistón

### 2.4.1 Balance de materia

Para deducir la ecuación de balance de materia para el reactor tubular partimos de la ecuación (3):

$$\int_V \frac{\partial C_i}{\partial t} dV = - \int_S (C_i v) dS + \int_S (D_i \nabla C_i) dS + \int_V R_i dV \quad i = 1, 2, 3 \dots I$$

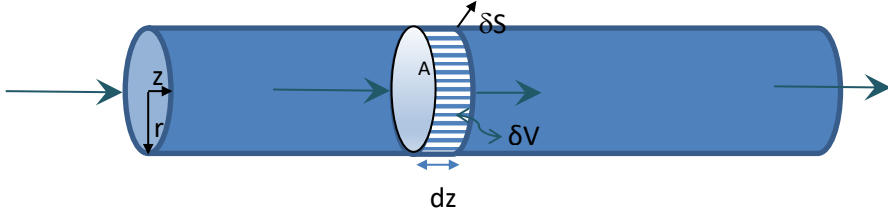
(1)
(2)
(3)
(4)

Una de las características del reactor tubular es que la composición va variando a lo largo del mismo, pero es constante en una sección transversal, es decir, hay variaciones según el eje longitudinal  $z$ , pero no según el radio del tubo. Además, consideramos despreciables los aportes de los flujos difusivos en las bocas de entrada y salida.

Si consideramos una porción diferencial del reactor de sección transversal  $A$  y de longitud  $dz$ , es decir un diferencial de volumen de primer orden  $\delta V$  y consideramos además que este elemento de volumen está rodeado por un elemento de superficie  $\delta S$ , podemos aceptar que la composición cambia muy poco en este elemento de volumen (Figura 15). Donde:

$$\delta V = A \cdot dz$$

Con lo que podemos realizar las integrales de la ecuación (3) en el elemento de volumen  $\delta V$ .



**Figura 15:** Representación esquemática de un elemento de volumen  $\delta V$ , en el interior de un RT-FP

Si llamamos  $\delta n_i$  al número total de moles de la sustancia  $i$  que se encuentra en el elemento de volumen  $\delta V$ , el término (1) de la ecuación (3) puede escribirse (tomando un elemento de volumen fijo que no depende del tiempo) como:

$$\int_{\delta V} \frac{\partial C_i}{\partial t} dV = \frac{\partial(\delta n_i)}{\partial t}$$

Llamando  $-\delta W_i^C$  al cambio elemental de los flujos convectivos de entrada y salida del elemento de volumen, el primer término del segundo miembro (2) de la ecuación (3) resulta:

$$-\int_A (C_i v) dS = -\delta W_i^C$$

Además, si  $\delta S$  es la porción de interfase del elemento de volumen a través de la cual se transmiten los flujos difusivos, el segundo término del segundo miembro (3) será:

$$\int_{\delta S} (D_i \nabla C_i) dS = -\int_{\delta S} dW_i^D = -\int_{\delta S} \Phi_i^D|_{\delta S} \cdot dS = -\Phi_i^D \cdot \delta S$$

Siendo  $\Phi_i^D$  la densidad de flujo a través de la interfase.

Finalmente, el último término del segundo miembro (4) es:

$$\int_{\delta V} R_i dV = R_i \cdot \delta V$$

Reemplazando los términos en la ecuación 3 obtenemos:

$$\frac{\partial(\delta n_i)}{\partial t} = -\delta W_i^C - \Phi_i^D \cdot \delta S + R_i \cdot \delta V$$

Y dividiendo por  $\delta V$ :

$$\frac{\partial(\delta n_i / \delta V)}{\partial t} = -\frac{\delta W_i^C}{\delta V} - \Phi_i^D \cdot \frac{\delta S}{\delta V} + R_i$$

Haciendo tender el diferencial de volumen a cero:

$$\delta V \rightarrow 0$$

Con lo cual:

$$\frac{\delta n_i}{\delta V} = C_i$$

E introduciendo el tiempo de residencia:

$$\delta \tau_0 = \frac{\delta V}{F_0}$$

Se obtiene:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{1}{F_0} \cdot \frac{\partial W_i^C}{\partial \tau_0} - \Phi_i^D \cdot \frac{\delta S}{\delta V} + R_i \quad (49)$$

Y considerando reacción en fase homogénea:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{1}{F_0} \cdot \frac{\partial W_i^C}{\partial \tau_0} + R_i$$

Colocando la ecuación en función de la conversión se obtiene:

$$\frac{C_1^0}{\varphi(X)} \alpha_i \cdot \frac{\partial X}{\partial t} = -\frac{W_1^0 \cdot \alpha_i}{F_0} \cdot \frac{\partial X}{\partial \tau_0} + \alpha_i \cdot r$$

Simplificando  $\alpha_i$  y reemplazando  $W_1^0$  en función del caudal:

$$W_1^0 = F_0 \cdot C_{10}$$

$$\frac{C_1^0}{\varphi(X)} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} = -C_1^0 \cdot \frac{\partial X}{\partial \tau_0} + r \quad (50)$$

Ecuación que describe el funcionamiento de un reactor tubular en estado no estacionario.

Para el caso de funcionamiento en estado estacionario, la ecuación queda reducida a:

$$\frac{dX}{d\tau_0} = \frac{r}{C_1^0} \quad (51)$$

Dada las condiciones de entrada y salida, nos permite calcular el tiempo de residencia necesario para alcanzar las condiciones de salida. Con el tiempo de residencia es posible calcular el volumen del reactor para su dimensionamiento.

### 2.4.2 Balance de energía: Ecuación de la temperatura para un reactor tubular de flujo pistón

Siguiendo un procedimiento similar al empleado para el balance de materia, realizaremos la integración de la ecuación (7) en el elemento de volumen  $\delta V$  (Figura 15):

$$\delta V = A \cdot dz$$

$$\begin{aligned} \int_{\delta V} \left[ \sum_i C_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial t} \right] dV + \int_{\delta V} \left[ \sum_i h_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} \right] dV \\ = - \int_{\delta V} \left[ \nabla \cdot \sum_i h_i \cdot \phi_i^C \right] dV + \int_{\delta V} \left[ \nabla \cdot \sum_i h_i \cdot (D_{iM} + E) \cdot \nabla C_i \right] dV \\ + \int_{\delta V} [\nabla \cdot (k_t \cdot \nabla T)] dV \quad (52) \end{aligned}$$

El primer y segundo términos del primer miembro, considerando que el volumen no depende del tiempo, resultan:

$$\begin{aligned} \int_{\delta V} \left[ \sum_i C_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial t} \right] dV &= \sum_i \delta n_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial t} \\ \int_{\delta V} \left[ \sum_i h_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} \right] dV &= \sum_i h_i \cdot \frac{\partial (\delta n_i)}{\partial t} \end{aligned}$$

Reemplazando en la ecuación (52) se obtiene:

$$\begin{aligned} \sum_i \delta n_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial t} + \sum_i h_i \cdot \frac{\partial (\delta n_i)}{\partial t} = \\ = - \int_{\delta V} \left[ \nabla \cdot \sum_i h_i \cdot \phi_i^C \right] dV + \int_{\delta V} \left[ \nabla \cdot \sum_i h_i \cdot (D_{iM} + E) \cdot \nabla C_i \right] dV \\ + \int_{\delta V} [\nabla \cdot (k_t \cdot \nabla T)] dV \quad (53) \end{aligned}$$

Aplicando el teorema de la divergencia a los términos del segundo miembro:

$$\begin{aligned}
\sum_i \delta n_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial t} + \sum_i h_i \cdot \frac{\partial(\delta n_i)}{\partial t} = \\
= - \int_{\delta S_{total}} \left[ \sum_i h_i \cdot \phi_i^C \right] dS + \int_{\delta S_{total}} \left[ \sum_i h_i \cdot (D_{iM} + E) \cdot \nabla C_i \right] dS \\
+ \int_{\delta S_{total}} [(k_t) \cdot \nabla T] dS \quad (54)
\end{aligned}$$

Donde  $\delta S_{total}$  es la superficie que encierra al volumen  $\delta V$ , que para un reactor cilíndrico es:

$$\delta S_{total} = A|_z + \pi \cdot D \cdot dz + A|_{z+dz}$$

Donde:

$$\delta S = \pi \cdot D \cdot dz$$

De manera que:

$$\delta S_{total} = A|_z + \delta S + A|_{z+dz}$$

Siendo A la sección transversal del tubo.

El flujo convectivo de materia atraviesa la sección transversal del tubo, de manera que la primera integral del segundo miembro se resuelve considerando sólo la sección A. La densidad de flujo de entalpía que acompaña al flujo difusivo de materia se transmite a través del elemento de superficie  $\delta S$ . Finalmente, la transferencia de calor se realiza solo a través de la pared del tubo, así la superficie a considerar es  $\delta S = \pi \cdot D \cdot dz$ .

Resolviendo las integrales del segundo miembro, la ecuación (54) puede escribirse como:

$$\begin{aligned}
\sum_i \delta n_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial t} + \sum_i h_i \cdot \frac{\partial(\delta n_i)}{\partial t} = \\
= -\delta \left[ \left( \sum_i h_i \cdot \phi_i^C \right) \cdot A \right] + \left( \sum_i h_i \cdot (D_{iM} + E) \cdot \nabla C_i \right) \cdot \delta S \\
- q \cdot \pi \cdot D \cdot dz \quad (55)
\end{aligned}$$

Dividiendo sobre  $\delta V$  y haciendo tender  $\delta V \rightarrow 0$  se tiene:



$$\begin{aligned}
\sum_i C_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial t} + \sum_i h_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} &= \\
&= -\frac{\delta[(\sum_i h_i \cdot \phi_i^C) \cdot A]}{\delta V} + \left( \sum_i h_i \cdot (D_{iM} + E) \cdot \nabla C_i \right) \cdot \frac{\delta S}{\delta V} \\
&\quad - q \cdot \frac{\pi \cdot D \cdot dz}{A \cdot dz}
\end{aligned}$$

Poniendo el elemento de volumen  $\delta V$  en función del tiempo de residencia:

$$\delta V = F_0 \cdot \delta \tau_0$$

$$\begin{aligned}
\sum_i C_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial t} + \sum_i h_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} &= -\frac{1}{F_0} \left[ \sum_i h_i \cdot \frac{\partial W_i^C}{\partial \tau_0} + \sum_i W_i^C \cdot \frac{\partial h_i}{\partial \tau_0} \right] - \left( \sum_i h_i \cdot \phi_i^D \right) \cdot \frac{\delta S}{\delta V} \\
&\quad - q \cdot \frac{\pi \cdot D \cdot dz}{A \cdot dz} \quad (56)
\end{aligned}$$

Si multiplicamos la ecuación de balance de materia (ecuación (49)) por la entalpía de la especie  $i$  y aplicamos sumatoria, se obtiene:

$$\sum_i h_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{1}{F_0} \sum_i h_i \cdot \frac{\partial W_i^C}{\partial \tau_0} - \sum_i (h_i \cdot \phi_i^D) \cdot \frac{\delta S}{\delta V} + \Delta H_r \cdot r \quad (57)$$

Restando la ecuación (57) de la (56) se tiene:

$$\sum_i C_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial t} = -\frac{1}{F_0} \cdot \sum_i W_i^C \cdot \frac{\partial h_i}{\partial \tau_0} - q \cdot \frac{\pi \cdot D \cdot dz}{A \cdot dz} + (-\Delta H_r) \cdot r \quad (58)$$

Definimos el radio hidráulico como el área transversal al flujo sobre el perímetro mojado ( $R_h$ ) como:

$$R_h = \frac{A}{\pi \cdot D} \cdot \frac{dz}{dz}$$

Teniendo en cuenta además que:

$$W_i^C = F \cdot C_i$$

Y que tratándose de un sistema de flujo en el cual existen variaciones en el volumen, el caudal puede expresarse de acuerdo a:

$$F = F_0 \cdot \varphi(X)$$

Reemplazando  $R_h$ ,  $W_i^C$  y  $F$  en la ecuación (58) se obtiene:

$$\sum_i C_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial t} = -\varphi(X) \cdot \sum_i C_i \cdot \frac{\partial h_i}{\partial \tau_0} - q \cdot \frac{1}{R_h} + (-\Delta H_r) \cdot r \quad (59)$$

Teniendo en cuenta que en un proceso a presión constante:

$$dh_i = C_{pi} \cdot dT$$

$$\sum_i C_i \cdot C_{pi} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = -\varphi(X) \cdot \sum_i C_i \cdot C_{pi} \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau_0} - q \cdot \frac{1}{R_h} + (-\Delta H_r) \cdot r \quad (60)$$

Y que la capacidad calorífica media de la mezcla puede suponerse igual a:

$$Cp_{Mz} = \sum_i C_i \cdot Cp_i$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\varphi(X) \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau_0} - \frac{q}{R_h \cdot Cp_{Mz}} + \frac{(-)\Delta H_r}{Cp_{Mz}} \cdot r \quad (61)$$

Reemplazando la densidad de flujo calórico, expresada en función del coeficiente global de transferencia de calor y la temperatura del fluido refrigerante/calefactor, se tiene:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\varphi(X) \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau_0} - \frac{U \cdot (T - T_{fl})}{R_h \cdot Cp_{Mz}} + \frac{(-)\Delta H_r}{Cp_{Mz}} \cdot r \quad (62)$$

El primer miembro es la variación de la temperatura en el tiempo, que será nulo para un reactor que funcione en estado estacionario, caso en el cual se tiene la siguiente ecuación:

$$\frac{dT}{d\tau_0} = -\frac{U \cdot (T - T_{fl})}{R_h \cdot Cp_{Mz} \cdot \varphi(X)} + \frac{(-)\Delta H_r}{Cp_{Mz} \cdot \varphi(X)} \cdot r \quad (63)$$

Esta ecuación indica que la variación de temperatura a lo largo del reactor se debe por un lado al calor generado/consumido por la reacción química y, por otra parte, a la transferencia de calor con el medio. Así, para una reacción exotérmica, la temperatura aumentará debido a la reacción y disminuirá por el efecto refrigerante del intercambio con el fluido refrigerante. En tanto que, para una reacción endotérmica, la temperatura disminuirá por efecto de la reacción química y aumentará como consecuencia del intercambio con el fluido calefactor.

### 2.4.3 Diseño del reactor tubular

Los reactores tubulares que veremos en este capítulo se ajustan al modelo de flujo conocido como flujo pistón, según el cual la mezcla reaccionante circula de un extremo al otro del reactor sin que se produzca mezclado del fluido en la dirección axial ni en la dirección radial, tal como se vio en el Capítulo 1.

La caída de presión vinculada con el desplazamiento del fluido en este tipo de reactores se considera, por razones de simplicidad, despreciable. No obstante, para caudales grandes y tubos de pequeños diámetros y gran longitud, como así también para lechos rellenos, las variaciones de presión, denominadas también como pérdida de carga, deben ser consideradas. Esto se realiza a través del balance de energía mecánica. Si el reactor es un tubo vacío, es decir la reacción que se produce es en fase gaseosa homogénea, se emplea el factor de fricción de Fanning, que es función del número de Reynolds. Si el reactor es de lecho relleno, la caída de presión resulta más apreciable, ya que debe tenerse en cuenta además de la fricción del fluido con las paredes del tubo, la fricción con la superficie de las partículas catalíticas. Se emplea en este caso la correlación de Ergun para la determinación del factor de fricción, que depende del número de Reynolds y de la porosidad del lecho. Este último punto se analizará en el Capítulo 4, en el diseño de reactores catalíticos de lecho fijo.

Por lo expuesto, solo deberán tenerse en cuenta las ecuaciones de balance de materia y energía desarrolladas en los apartados anteriores.

El nivel de dificultad en el diseño de reactores tubulares resulta simple en el caso de llevarse a cabo una operación isotérmica, aunque se incrementa para la operación adiabática alcanzándose un elevado grado de complejidad en el diseño de reactores con intercambio de calor.

En los balances de reactores tubulares en estado estacionario pueden emplearse alternativamente como variables independientes el tiempo de residencia  $\tau_0$ , el volumen del reactor  $V$  y la longitud del reactor  $z$ .

La integración de la ecuación (51), para el funcionamiento en estado estacionario:

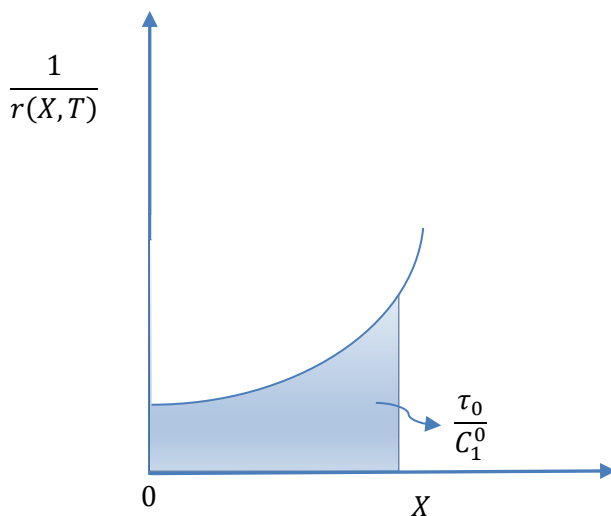
$$\frac{dX}{d\tau_0} = \frac{r}{C_1^0}$$

Nos da:

$$\tau_0 = C_1^0 \int_0^X \frac{dX}{r(X, T)} \quad (64)$$

La ecuación de diseño (64) del reactor continuo de flujo pistón es válida para casos en los cuales la densidad del sistema reaccionante es constante o variable. Su validez se extiende a cualquier régimen térmico.

La interpretación gráfica de la ecuación de diseño se muestra en la Figura 16 [2].



**Figura 16:** Interpretación gráfica de la ecuación (64)

#### 2.4.4 Operación Isotérmica

Si el reactor es isotérmico,  $T = T_0$  a lo largo del eje axial del mismo. La ecuación del balance de energía para estado estacionario (ecuación (63)) se transforma en [1-2, 4]:

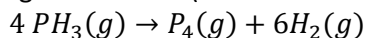
$$\frac{U \cdot (T - T_{fl})}{R_h} = (-)\Delta H_r \cdot r \quad (65)$$

En este caso la ecuación del balance de energía no es necesaria y empleamos solo el balance de materia. La integración de la ecuación de balance de materia nos dará el tiempo de residencia, o el volumen de reactor o la longitud de reactor necesaria para obtener una dada conversión  $X$ .

La operación isotérmica es muy difícil de lograr, salvo que la misma se llevara a cabo a escala de laboratorio. Esto se debe a que, la cantidad de calor consumida o producida por la reacción, dependiendo de que se trate de una reacción endotérmica o exotérmica respectivamente, es función de la posición axial en el reactor. De manera que, resulta difícil producir un sistema de intercambio de calor que posibilite añadir o eliminar, en cada punto, dicha cantidad de calor con exactitud.

### 2.3.5.2 Ejemplo 7

La descomposición en fase gas de fosfina (nombre IUPAC fosfano) a 650 °C es:



La reacción posee una cinética de primer orden y su expresión es:

$$r = 10 \text{ h}^{-1} \cdot C_{PH_3}$$

¿Cuál será el tamaño de un reactor de flujo pistón que opere a 650°C y 4,6 atm que pueda producir 80% de conversión de la alimentación, que consiste en 160 mol/h de fosfina pura?

#### Solución:

La operación es isotérmica, de manera que debemos resolver solo el balance de materia (ecuación (51)):

$$\frac{dX}{d\tau_0} = \frac{r}{C_{PH_3}^0} = \frac{10 \text{ h}^{-1} \cdot C_{PH_3}}{C_{PH_3}^0}$$

Por estequiometría:

$$n_{PH_3} = n_{PH_3}^0 - 4 \cdot \xi$$

$$\xi = \frac{n_{PH_3}^0}{4} \cdot X$$

$$n_{PH_3} = n_{PH_3}^0 \cdot (1 - X)$$

Dado que existe variación del volumen:

$$V = V_0 \cdot \varphi(X)$$

Donde  $\varphi(X)$  es:

$$\varphi(X) = 1 + x_{PH_3}^0 \cdot \Delta\alpha \cdot X$$

Donde:

$$x_{PH_3}^0 = 1 \quad y \quad \Delta\alpha = 3$$

$$\varphi(X) = 1 + 3 \cdot X$$

$$C_{PH_3} = C_{PH_3}^0 \cdot \frac{(1 - X)}{(1 + 3 \cdot X)}$$

$$\frac{dX}{d\tau_0} = 10 \text{ h}^{-1} \cdot \frac{(1 - X)}{(1 + 3 \cdot X)}$$

Reordenando términos e integrando:

$$10 \text{ h}^{-1} \cdot \tau_0 = \int_0^{0,8} \frac{(1 + 3 \cdot X)}{(1 - X)} \cdot dX$$

Se resuelve la integral con una calculadora de integrales disponible en:

<https://www.calculadora-de-integrales.com/> [6].

$$10 \text{ h}^{-1} \cdot \tau_0 = 4,04$$

$$\tau_0 = 0,404 \text{ h}$$

Cálculo del caudal:

$$P \cdot F_0 = W_{PH_3}^0 \cdot R \cdot T$$

$$F_0 = 160 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \cdot 0,08205 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot \frac{923\text{K}}{4,6\text{atm}} = 2634 \frac{\text{L}}{\text{h}}$$

Y el volumen resulta:

$$V = \tau_0 \cdot F_0 = 1064,14 \text{ L}$$

## 2.4.5 Operación Adiabática

El modo de operación adiabática es el más comúnmente empleado en la práctica. Si bien en el aspecto termodinámico ambos tipos de reacciones, exotérmicas y endotérmicas, no se ven favorecidas, desde el punto de vista operativo no se requiere un sistema de intercambio de calor en el reactor.

El diseño del reactor adiabático se realiza resolviendo de manera simultánea el balance de materia y energía, siendo conocida la expresión cinética de la velocidad de reacción [1-2, 4]. Si la pérdida de carga es importante, se deberá incluir el balance de energía mecánica.

Si el reactor es adiabático,  $Q = 0$  y de la ecuación (63) se obtiene:

$$\frac{dT}{d\tau_0} = \frac{(-)\Delta H_r}{C_{p_{Mz}} \cdot \varphi(X)} \cdot r \quad (66)$$

Reemplazando  $r$  del balance de materia, ecuación (51):

$$r = C_1^0 \cdot \frac{dX}{d\tau_0}$$

Se tiene:

$$dT = \frac{(-)\Delta H_r \cdot C_1^0}{Cp_{Mz} \cdot \varphi(X)} \cdot dX$$

La magnitud  $[(-)\Delta H_r / Cp_{Mz}]$  es prácticamente independiente de la temperatura, ya que, si bien el calor de reacción y la capacidad calorífica media de la mezcla a presión constante varían con la temperatura, lo hacen de manera similar y el cociente resulta prácticamente constante. Este cociente, multiplicado por  $C_1^0$ , recibe el nombre de delta de T adiabático ( $\Delta T_{ad}$ ), que es una magnitud que indica el incremento/disminución de temperatura que sufriría la mezcla reaccionante si la operación se llevara a cabo en forma adiabática.

$$\Delta T_{ad} = \frac{(-)\Delta H_r \cdot C_1^0}{Cp_{Mz}} [=]K$$

Si suponemos  $\varphi(X) = 1$ , integrando entre el estado inicial  $(T_0, 0)$  y  $(T, X)$  se obtiene:

$$T = T_0 + \frac{(-)\Delta H_r \cdot C_1^0}{Cp_{Mz}} \cdot X \quad (67)$$

En caso contrario se deberá tener en cuenta la funcionalidad de  $\varphi(X)$  con  $X$  al realizar la integración.

La expresión obtenida (ecuación (67)) es semejante a la obtenida para un reactor TAC adiabático, sin embargo, su interpretación es diferente. En el TAC, la temperatura es única y uniforme en el reactor. En el RT-FP se obtiene un perfil de temperatura en función del incremento de conversión producida en el reactor, como consecuencia, la variación de temperatura debe ser introducida en la ecuación de diseño para poder resolverse.

Reemplazando la ecuación (67) en el balance de materia (ecuación (64)), es posible calcular el tiempo de residencia y a partir del mismo el volumen y/o la longitud del reactor:

$$\tau_0 = C_1^0 \int_0^X \frac{dX}{r\left(X, T_0 + \frac{(-)\Delta H_r \cdot C_1^0}{Cp_{Mz}} \cdot X\right)} \quad (68)$$

Es conveniente resolver esta ecuación por integración numérica, ya que existe solución analítica en casos puntuales y poco frecuentes. Otra alternativa es emplear un software como Polymath para resolver las ecuaciones diferenciales acopladas de balance de materia y balance de energía más fácilmente.

### 2.4.5.1 Ejemplo 8

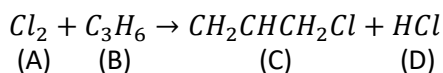
Se desea diseñar un reactor a escala planta piloto para la producción de cloruro de alilo. La alimentación consiste en 4 moles de propileno por mol de  $\text{Cl}_2$  y entra en el reactor a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$ . El reactor es un tubo vertical de 10 cm de diámetro interno. Si la velocidad de alimentación combinada es de 0,85 mol/h, determine la longitud del tubo necesaria para una conversión del 60%. Grafique la conversión y la temperatura en función de la longitud del reactor.

La presión se supone constante e igual a 29,4 psia y la operación es adiabática, con el reactor operando en estado estacionario.

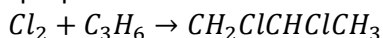
Datos adicionales:

Se llevan a cabo tres reacciones principales que se plantean a continuación:

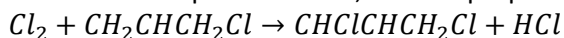
a) Formación de cloruro de alilo:



b) Sustitución a 1,2 dicloropropano:



c) Clorinación del cloruro de alilo producido a 1,3 dicloropropeno:



Con el objeto de simplificar el tratamiento cinético del problema, se considera solamente la primera reacción.

El calor de reacción correspondiente a la primera reacción es:  $\Delta H_r = -26700 \text{ cal/mol}$ .

Las capacidades caloríficas se suponen constantes e iguales a:

Propileno (g)                      25,3 BTU/mol-lb  $^\circ\text{R}$

Cloro (g)                              8,6 BTU/mol-lb  $^\circ\text{R}$

Se propone para la reacción a) la siguiente expresión cinética de la velocidad de reacción:

$$r = 206000 \cdot \exp\left(-\frac{27200}{R \cdot T}\right) \cdot P_A \cdot P_B$$

Donde:

r se expresa en mol-lb de  $\text{Cl}_2$  convertido sobre h y pie<sup>3</sup>.

T es la temperatura en  $^\circ\text{R}$ .

$P_A$  la presión parcial de  $\text{Cl}_2$  en atm.

$P_B$  la presión parcial de propileno en atm.



**Solución:**

1) Balance de materia:

$$\frac{dX}{d\tau_0} = \frac{r}{C_A^0} \quad (51)$$

$$F_0 \cdot \frac{dX}{dV} = \frac{r}{C_A^0}$$

$$F_0 \cdot C_A^0 \cdot dX = r \cdot dV = r \cdot A \cdot dz \quad (69)$$

$$dz = \frac{F_0 \cdot C_A^0}{A \cdot r} \cdot dX$$

$$z = \frac{F_0 \cdot C_A^0}{A} \cdot \int_0^X \frac{1}{r} \cdot dX \quad (70)$$

2) Balance de Energía:

$$\frac{dT}{d\tau_0} = \frac{(-)\Delta H_r}{Cp_{Mz} \cdot \varphi(X)} \cdot r \quad (66)$$

$$F_0 \cdot \frac{dT}{dV} = \frac{(-)\Delta H_r}{Cp_{Mz} \cdot \varphi(X)} \cdot r$$

$\varphi(X) = 1$  porque  $\Delta\alpha = 0$ , encontrándose reactivos y productos en fase gaseosa.

$$F_0 \cdot Cp_{Mz} \cdot dT = (-)\Delta H_r \cdot r \cdot dV \quad (71)$$

3) Combinamos el balance de materia y energía:

Reemplazamos  $r \cdot dV$  de la ecuación (69) en la ecuación (71) y se obtiene:

$$Cp_{Mz} \cdot dT = (-)\Delta H_r \cdot C_A^0 \cdot dX$$

Despejando  $dT$  se tiene:

$$dT = \frac{(-)\Delta H_r \cdot C_A^0}{Cp_{Mz}} \cdot dX$$

Integrando entre  $T = T_0, X = 0$  y  $(T, X)$  se tiene:

$$T = T_0 + \frac{(-)\Delta H_r \cdot C_A^0}{Cp_{Mz}} \cdot X \quad (72)$$

4) Cálculo de la capacidad calorífica media de la mezcla:

$$Cp_{Mz} = \sum_i C_i^0 \cdot Cp_i$$

Relación molar inicial: 1 mol de A por cada 4 moles de B

$$x_A^0 = 0,2 \quad y \quad x_B^0 = 0,8$$

$$C_i^0 = \frac{P_i^0}{R \cdot T} = \frac{x_i^0 \cdot P}{R \cdot T}$$

$$P = \frac{29,4 \text{ psia}}{14,6959 \text{ psia/atm}} = 2 \text{ atm}$$

$$C_A^0 = \frac{0,2 \cdot 2 \text{ atm}}{0,08205 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 473 \text{ K}} = 0,0103 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$C_B^0 = 0,0412 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Considerando que:

$$1 \frac{\text{BTU}}{\text{mol} - \text{lb} \cdot ^\circ \text{R}} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{mol} - \text{g} \cdot \text{K}}$$

$$Cp_{Mz} = 0,0103 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 8,6 \frac{\text{cal}}{\text{mol} - \text{g} \cdot \text{K}} + 0,0412 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 25,3 \frac{\text{cal}}{\text{mol} - \text{g} \cdot \text{K}}$$

$$Cp_{Mz} = 1,131 \frac{\text{cal}}{\text{L} \cdot \text{K}}$$

Reemplazando  $Cp_{Mz}$  en la ecuación (72):

$$T = T_0 + \frac{26700 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \cdot 0,0103 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1,131 \frac{\text{cal}}{\text{L} \cdot \text{K}}} \cdot X$$

$$T = 473 \text{ K} + 243,16 \text{ K} \cdot X$$

5) Estequiometría de la reacción:

$$X = \frac{\xi}{n_A^0} = \frac{\xi}{1 \text{ mol}}$$

Los moles de las especies que participan de la reacción son:

$$n_A = n_A^0 - \xi = n_A^0(1 - X) = 1 - X$$

$$n_B = n_B^0 - \xi = n_B^0 - n_A^0 X = 4 - X$$

$$n_C = \xi = n_A^0 X = X$$

$$n_D = \xi = n_A^0 X = X$$

$$n_T = n_A^0 + n_B^0 = 5 \text{ moles}$$

Las fracciones molares de A y B son:

$$x_A = \frac{1 - X}{5} \quad y \quad x_B = \frac{4 - X}{5}$$

Las presiones parciales de A y B involucradas en la expresión cinética de la velocidad de reacción son:

$$P_A = 2 \cdot \frac{1 - X}{5} \quad y \quad P_B = 2 \cdot \frac{4 - X}{5}$$

6) Expresión cinética de velocidad de reacción en función de la conversión y la temperatura:

$$r = 206000 \cdot \exp\left(-\frac{27200}{R \cdot T}\right) \cdot P_A \cdot P_B [=] \frac{\text{mol} - \text{lb}}{\text{h} \cdot \text{pie}^3}$$

$$r = 206000 \cdot \exp\left(-\frac{27200 \frac{\text{BTU}}{\text{mol} - \text{lb}}}{1,986 \frac{\text{BTU}}{\text{mol} - \text{lb} \cdot ^\circ\text{R}} \cdot T(^{\circ}\text{R})}\right) \cdot 2^2 \cdot \frac{(1 - X)(4 - X)}{5^2}$$

$$r = 32960 \cdot \exp\left(-\frac{13696}{T(^{\circ}\text{R})}\right) \cdot (1 - X)(4 - X)$$

La temperatura en °R es:

$$T = (473 + 243,16 \cdot X) \cdot 1,8$$

Reemplazando en la expresión cinética de velocidad de reacción tenemos:

$$r = 32960 \cdot \exp\left(-\frac{13696}{(473 + 243,16 \cdot X) \cdot 1,8}\right) \cdot (1 - X)(4 - X)$$

7) Cálculo del caudal  $F_0$ :

$$W_{Total}^0 = W_A^0 + W_B^0 = (C_A^0 + C_B^0) \cdot F_0 = C_T^0 \cdot F_0$$

De modo que el caudal resulta:

$$F_0 = \frac{W_{Total}^0}{C_T^0} = \frac{0,85 \frac{\text{mol} - \text{lb}}{\text{h}} \cdot 453 \frac{\text{mol} - \text{g}}{\text{mol} - \text{lb}}}{(0,0103 + 0,0412) \frac{\text{mol} - \text{g}}{\text{L}}} = 7477 \frac{\text{L}}{\text{h}}$$

8) Resolución:

Para la resolución retomamos la ecuación (70):

$$z = \frac{F_0 \cdot C_A^0}{A} \cdot \int_0^X \frac{1}{r} \cdot dX \quad (70)$$

La sección transversal del tubo es:

$$A = \frac{\pi \cdot D^2}{4} = \frac{\pi \cdot (10)^2}{4} = 78,54 \text{ cm}^2$$

$$\frac{F_0 \cdot C_A^0}{A} = \frac{7477 \frac{\text{L}}{\text{h}} \cdot 0,0103 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{78,54 \text{ cm}^2} = 0,98 \frac{\text{mol}}{\text{h} \cdot \text{cm}^2}$$

Debemos pasar  $r$  de (mol-lb)/(h.pie<sup>3</sup>) a (mol-g/h.cm<sup>3</sup>), para lo cual:

$$r = \frac{32960 \cdot 453}{28,32 \cdot 10^3} \cdot \exp\left(-\frac{13696}{(473 + 243,16 \cdot X) \cdot 1,8}\right) \cdot (1 - X)(4 - X)$$

$$r = 527,22 \cdot \exp\left(-\frac{13696}{(473 + 243,16 \cdot X) \cdot 1,8}\right) \cdot (1 - X)(4 - X)$$

$$z = 0,98 \cdot \int_0^X \frac{dX}{527,22 \cdot \exp\left(-\frac{13696}{(473 + 243,16 \cdot X) \cdot 1,8}\right) \cdot (1 - X)(4 - X)}$$

Con  $z$  expresado en cm.

$$z = 1,86 \cdot 10^{-3} \cdot \int_0^X \frac{\exp\left(\frac{7609}{473 + 243,16 \cdot X}\right)}{(1 - X)(4 - X)} \cdot dX$$

Se resuelve la integral con una calculadora de integrales disponible en:

<https://www.calculadora-de-integrales.com/> [6].

La resolución de la integral para un valor de  $X=0,6$  provee un valor de la longitud

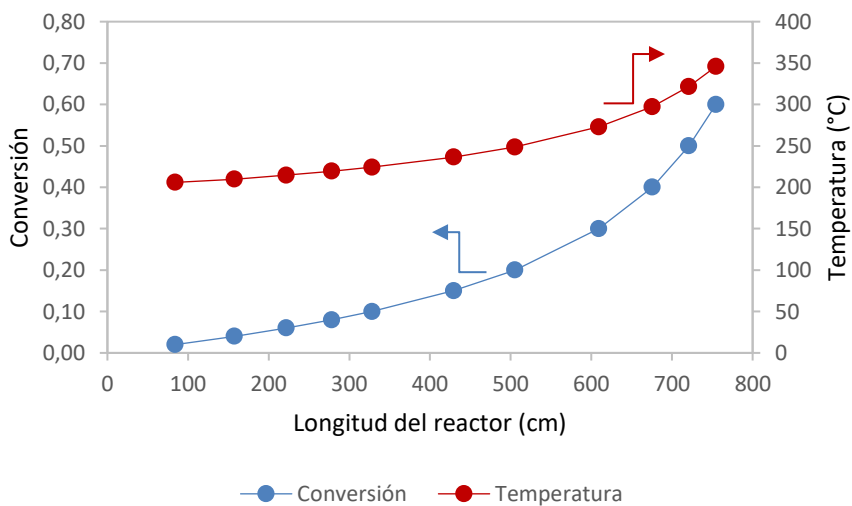
del reactor de 755 cm.

La modificación de la conversión y temperatura a lo largo del eje axial se presenta en la Tabla 3.

**Tabla 3:** Evolución de la conversión y temperatura en función de la longitud  $z$

X	T (°C)	z (cm)
0,02	205,9	84,1
0,04	209,7	157,5
0,06	214,6	221,7
0,08	219,5	278,3
0,1	224,3	328,1
0,15	236,5	429,3
0,2	248,6	505,4
0,3	272,9	609,3
0,4	297,3	675,6
0,5	321,6	720,9
0,6	345,9	754,6

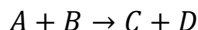
En la Figura 17 se presenta la variación de la conversión y la temperatura en función de la longitud del reactor tubular, observándose el incremento de la última variable a lo largo del eje axial, como consecuencia del carácter exotérmico de la reacción llevada a cabo a través de una operación adiabática.



**Figura 17:** Variación de X y T a lo largo del eje axial del reactor. Ejemplo 8.

### 2.4.5.2 Ejemplo 9

Se desea diseñar una planta piloto para la producción de C, según la siguiente reacción irreversible en fase gas:



La alimentación al reactor consiste en una mezcla de 4 moles de B por cada mol de A, a 200°C. El flujo molar total de la alimentación es  $0,17 \cdot 10^{-3}$  Kmol/h. El reactor está constituido por un tubo de 5 pulg de diámetro interno y perfectamente aislado del interior para que su comportamiento pueda considerarse adiabático. Teniendo en cuenta que el producto C se descompone a una temperatura superior a los 546 K, calcular la máxima longitud posible del reactor a fin de evitar la descomposición de C [7].

Información adicional:

La presión total es constante e igual a 2 atm.

$$\Delta H_r^0(T_{ref}) = -26800 \text{ Kcal/Kmol}$$

$$Cp_A = 8,6 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol} \cdot \text{K}}$$

$$Cp_B = 25,3 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol} \cdot \text{K}}$$

$$Cp_C = 28 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol} \cdot \text{K}}$$

$$Cp_D = 7,2 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol} \cdot \text{K}}$$

La expresión de la velocidad de reacción es:

$$r = 206 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{14233}{T}\right) \cdot P_A \cdot P_B$$

Expresada Kmol/(m<sup>3</sup>·h), si las presiones parciales se expresan en atmósferas.

**Solución:**

1) Balance de materia:

De la ecuación (51) se obtiene:

$$\frac{dX}{dV} = \frac{r}{F_0 \cdot C_A^0} = \frac{r}{W_A^0} \quad (73)$$

Y reemplazando dV en función de la longitud del reactor:

$$\frac{dX}{dz} = \frac{A \cdot r}{W_A^0} \quad (74)$$

2) Balance de energía:

De la ecuación (66) tenemos:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-)\Delta H_r}{F_0 \cdot C_{p_{Mz}} \cdot \varphi(X)} \cdot r$$

Y reemplazando dV en función de la longitud del reactor:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{A \cdot (-)\Delta H_r}{F_0 \cdot C_{p_{Mz}} \cdot \varphi(X)} \cdot r \quad (75)$$

3) Cálculo de las concentraciones iniciales de A y B:

$$x_A^0 = 0,2 \quad y \quad x_B^0 = 0,8$$

$$C_i^0 = \frac{x_i^0 \cdot P_T}{R \cdot T}$$

$$C_A^0 = 0,0103 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,0103 \frac{\text{Kmol}}{\text{m}^3}$$

$$C_B^0 = 0,0412 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,0412 \frac{\text{Kmol}}{\text{m}^3}$$

4) Cálculo del caudal inicial y del flujo molar inicial de A:

$$W_{Total}^0 = W_A^0 + W_B^0 = (C_A^0 + C_B^0) \cdot F_0$$

De modo que el caudal resulta:

$$F_0 = \frac{W_{Total}^0}{C_A^0 + C_B^0} = \frac{0,17 \cdot 10^{-3} \text{Kmol/h}}{(0,0103 + 0,0412) \text{Kmol/m}^3} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$$

$$W_A^0 = F_0 \cdot C_A^0 = 3,34 \cdot 10^{-5} \text{Kmol/h}$$

5) Determinación de  $\varphi(X)$ :

$$\Delta\alpha = 0, \quad \varepsilon = 0, \quad \varphi(X) = 1$$

6) Estequiometría de la reacción:

Los moles de las especies que participan de la reacción son:

$$n_A = n_A^0 - \xi = n_A^0(1 - X) = 1 - X$$

$$n_B = n_B^0 - \xi = n_B^0 - n_A^0 X = 4 - X$$

$$n_C = \xi = n_A^0 X = X$$

$$n_D = \xi = n_A^0 X = X$$

$$n_T = n_A^0 + n_B^0 = 5 \text{ moles}$$

Los flujos molares de las especies son:

$$W_A = W_A^0(1 - X)$$

$$W_B = W_B^0 - W_A^0 X$$

$$W_C = W_A^0 \cdot X$$

$$W_D = W_A^0 \cdot X$$

Las concentraciones de las especies que intervienen en la reacción son:

$$C_i = \frac{W_i}{F}$$

$$W_{Total} = \sum_i W_i = W_{Total}^0$$

Para obtener el caudal, multiplicamos ambos miembros por R.T/P:

$$W_{Total} \frac{R \cdot T}{P} = W_{Total}^0 \cdot \frac{R \cdot T}{P} \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{P_0}{P}$$

$$F = F_0 \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P}$$

Si el reactor es isobárico:

$$F = F_0 \cdot \frac{T}{T_0}$$

Finalmente, las concentraciones de las sustancias vienen dadas por:



$$C_A = \frac{W_A}{F} = \frac{W_A^0 \cdot (1 - X)}{F_0 \cdot \frac{T}{T_0}} = \frac{C_A^0 \cdot T_0}{T} \cdot (1 - X)$$

$$C_B = (C_B^0 - C_A^0 \cdot X) \cdot \frac{T_0}{T}$$

$$C_C = C_A^0 \cdot X \cdot \frac{T_0}{T}$$

$$C_D = C_A^0 \cdot X \cdot \frac{T_0}{T}$$

Las fracciones molares de A y B son:

$$x_A = \frac{1 - X}{5} \quad y \quad x_B = \frac{4 - X}{5}$$

Las presiones parciales de A y B involucradas en la expresión cinética de la velocidad de reacción son:

$$P_A = 2 \cdot \frac{1 - X}{5} \quad y \quad P_B = 2 \cdot \frac{4 - X}{5}$$

7) Cálculo de la capacidad calorífica media de la mezcla:

$$Cp_{Mz} = \sum_i C_i \cdot \bar{C}_{p_i}$$

$$Cp_{Mz} = \sum_i C_i \cdot 8,6 + C_B \cdot 25,3 + C_C \cdot 28 + C_D \cdot 7,2$$

8) Determinación del Calor de reacción:

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r^0(T_{ref}) + \Delta C_p \cdot (T - T_{ref})$$

$$\Delta C_p = \sum_i \alpha_i \cdot \bar{C}_{p_i} = 1,3 \text{ Kcal}/(\text{Kmol} \cdot \text{K})$$

$$\Delta H_r(T) = -26800 + 1,3 \cdot (T - 298)$$

9) Resolución en Polymath:

La solución se realiza a través de Polymath, con la opción correspondiente a resolución de ecuaciones diferenciales ordinarias. Se plantean las ecuaciones

diferenciales de balance de materia y energía y luego las ecuaciones explícitas, que incluyen datos numéricos, de acuerdo al siguiente listado:

- ✓ Ecuación diferencial de balance de materia y energía.
- ✓ Datos: Temperatura inicial, concentración inicial de A y B, Flujo molar inicial de A, caudal inicial y diámetro del tubo.
- ✓ Secuencia de ecuaciones explícitas: Concentraciones de las sustancias, presiones parciales, capacidad calorífica media de la mezcla, calor de reacción, sección transversal del reactor y velocidad de reacción.

#### 10) Resultados de Polymath

Debe colocarse el valor inicial y final de la variable independiente (longitud del reactor), este último se modifica hasta obtener una temperatura de salida igual o menor a 546 K, temperatura de descomposición del producto C. Debe indicarse también el paso y el error de truncamiento.

#### POLYMATH Report

Ordinary Differential Equations

#### Calculated values of DEQ variables

	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1	z	0	0	17.185	17.185
2	x	0	0	0.2867606	0.2867606
3	T	473.	473.	546.084	546.084
4	Ca	0.0103	0.0063632	0.0103	0.0063632
5	Cb	0.0412	0.0331277	0.0412	0.0331277
6	Cc	0	0	0.0025583	0.0025583
7	Cd	0	0	0.0025583	0.0025583
8	Pa	0.4	0.2852957	0.4	0.2852957
9	Pb	1.6	1.485296	1.6	1.485296
10	r	1.127E-05	1.127E-05	0.0004184	0.0004184

#### Differential equations

1  $d(x)/d(z) = A * r / (Wa0)$

Ecuación diferencial de balance de materia RT-FP, adiabático

2  $d(T)/d(z) = A * (-\Delta H) * r / (F0 * Cpmz)$

Ecuación diferencial de balance de energía, RT-FP, adiabático

## Explicit equations

1  $T_0 = 473$

Temperatura inicial en K

2  $Ca_0 = 0.0103$

Concentración inicial de A1 en Kmol/m<sup>3</sup>

3  $Cb_0 = 0.0412$

Concentración inicial de A2 en Kmol/m<sup>3</sup>

4  $Wa_0 = 3.34E-05$

Flujo molar del componente A1 en Kmol/h

5  $F_0 = 3.3E-03$

Caudal inicial en m<sup>3</sup>/h

6  $D = 0.127$

Diámetro del reactor en m

7  $Ca = Ca_0 * (1 - x) * T_0 / T$

Concentración del componente Ca1 en Kmol/m<sup>3</sup>

8  $Cb = (Cb_0 - Ca_0 * x) * T_0 / T$

Concentración del componente A2 en Kmol/m<sup>3</sup>

9  $Cc = Ca_0 * x * T_0 / T$

Concentración del componente A3 en Kmol/m<sup>3</sup>

10  $Cd = Ca_0 * x * T_0 / T$

Concentración del componente A4 en Kmol/m<sup>3</sup>

11  $Pa = 2 * (1 - x) / 5$

Presión parcial de A1 en atm

12  $Pb = 2 * (4 - x) / 5$

Presión parcial de A2 en atm

13  $C_{pmz} = 8.6 * Ca + 25.3 * Cb + 28 * Cc + 7.2 * Cd$

Capacidad calorífica media de la mezcla en (Kcal/m<sup>3</sup>.K)

14  $\Delta H = -26800 + 1.3 * (T - 298)$

Calor de reacción a la temperatura T, en Kcal/Kmol

15  $A = 3.1416 * D^2 / 4$

Sección transversal del reactor en m<sup>2</sup>

16  $r = 206E+06 * \exp(-14233 / T) * Pa * Pb$

Velocidad de reacción en Kmol/(m<sup>3</sup>.h)

## General

Total number of equations	18
Number of differential equations	2
Number of explicit equations	16
Elapsed time	0.000 sec
Solution method	RKF_45
Step size guess. h	0.000001
Truncation error tolerance. eps	0.000001

Respuesta:

De los resultados obtenidos puede apreciarse que la longitud del reactor necesaria para no superar la temperatura de descomposición de C, de 546 K, es de 17 m (ver tabla con datos del reporte de Polymath).

### 2.4.6 Operación no Isotérmica ni Adiabática

En estos reactores, al igual que en los adiabáticos, la temperatura se modifica con la conversión, pero a diferencia de ellos, se produce un intercambio con el medio ambiente y/o el fluido refrigerante/calefactor [1-2, 4].

En la transferencia de calor, el fluido será un refrigerante si la reacción es exotérmica y un calefactor si la reacción es endotérmica. Si el flujo del fluido es suficientemente elevado con respecto al calor liberado o adsorbido por el sistema reaccionante, entonces la temperatura del fluido de intercambio podrá considerarse constante a lo largo del reactor.

En este caso las ecuaciones a tener en cuenta son el balance de materia (ecuación (51)), el balance de energía (ecuación (63)) y la ecuación de transferencia de calor, por unidad de tiempo, en un elemento diferencial del tubo (ecuación (76)):

$$\frac{dX}{d\tau_0} = \frac{r}{C_1^0} \quad (51)$$

$$\frac{dT}{d\tau_0} = -\frac{U \cdot (T - T_{fl})}{R_h \cdot C_{p_{Mz}} \cdot \varphi(X)} + \frac{(-)\Delta H_r}{C_{p_{Mz}} \cdot \varphi(X)} \cdot r \quad (63)$$

$$dQ = U \cdot (T - T_{fl}) \cdot \pi \cdot D \cdot dz \quad (76)$$

La ecuación de transferencia de calor por unidad de volumen y tiempo es:

$$Q_V = \frac{U \cdot (T - T_{fl})}{R_h} = \frac{4}{D} \cdot U \cdot (T - T_{fl})$$

Donde D es el diámetro del reactor tubular.

La resolución de este sistema de ecuaciones puede realizarse por métodos numéricos, o bien, empleando Polymath para la resolución de las ecuaciones diferenciales.

Si la temperatura del fluido de intercambio es variable a lo largo del reactor, es necesario agregar a las ecuaciones de balance de materia y energía, la ecuación de balance del fluido de intercambio.

Tal como se expresó en el apartado 2.4.3 es posible emplear como variables independientes el tiempo de residencia  $\tau_0$ , el volumen del reactor  $V$  y la longitud del reactor  $z$ . De manera que, si empleamos como variable independiente la longitud del reactor  $z$ , las ecuaciones de balance quedarían:

Balance de materia:

$$\frac{dX}{dz} = \frac{r \cdot A}{F_0 \cdot C_1^0}$$

Balance de energía para el reactor:

$$\frac{dT}{dz} = - \frac{A \cdot U \cdot (T - T_{fl})}{R_h \cdot F_0 \cdot C_{p_{Mz}} \cdot \varphi(X)} + \frac{A \cdot (-)\Delta H_r}{F_0 \cdot C_{p_{Mz}} \cdot \varphi(X)} \cdot r$$

Ecuación de balance de energía para el fluido de intercambio:

$$\frac{dT_{fl}}{dz} = \frac{A \cdot U \cdot (T - T_{fl})}{R_h \cdot \dot{m}_{fl} \cdot C_{p_{fl}}}$$

Reemplazando la sección transversal y el radio hidráulico:

$$\frac{dT_{fl}}{dz} = \frac{(\pi \cdot D) \cdot U \cdot (T - T_{fl})}{\dot{m}_{fl} \cdot C_{p_{fl}}} \quad (77)$$

Donde:

$\pi \cdot D$ : Perímetro del área de intercambio.

$\dot{m}_{fl}$ : Caudal másico del fluido refrigerante/calefactor.

$C_{p_{fl}}$ : Capacidad calorífica másica del enfriador/calefactor a presión constante.

Esta ecuación es válida para cuando el reactivo y el fluido de intercambio fluyen en la misma dirección (flujo a co-corriente). Cuando la mezcla y el fluido de intercambio fluyen en direcciones opuestas (esto es a contracorriente), la ecuación es similar, a menos de un signo:

$$\frac{dT_{fl}}{dz} = \frac{(\pi \cdot D) \cdot U \cdot (T_{fl} - T)}{\dot{m}_{fl} \cdot C_{p_{fl}}} \quad (78)$$

Las ecuaciones planteadas son válidas para un enfriador empleado para eliminar

calor de reacciones exotérmicas y para un calefactor, para suministrar calor a las reacciones endotérmicas.

Existen también reactores que operan en condiciones autotérmicas. En ellos el calor de reacción se emplea para precalentar la alimentación; se calienta hasta una dada temperatura con medios externos y posteriormente logran auto mantenerse. Se emplean ampliamente en la industria y poseen diversos modos de operación entre los que pueden mencionarse a los reactores adiabáticos con intercambio externo y los autotérmicos con intercambiador interno en contracorriente y en co-corriente. El desarrollo de este tema se encuentra fuera del alcance de este libro.

## **2.5 Verificación del comportamiento ideal de los reactores**

### **2.5.1 Tanque agitado continuo**

La verificación experimental de que un reactor tanque agitado continuo cumple con la hipótesis de mezclado perfecto, se puede realizar a través de una prueba empleando un trazador. Esta metodología permite observar cómo fluye y se mezcla un fluido dentro del reactor.

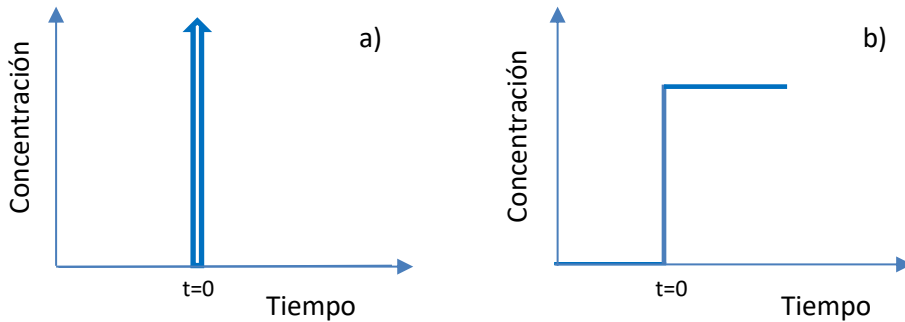
Diversos aspectos deben tenerse en cuenta para la realización de este ensayo. Uno de ellos es la elección del trazador, el cual debe cumplir con las características de ser inerte, fácilmente detectable, no interferir en la reacción y no desaparecer durante la experiencia. Pueden mencionarse como ejemplos las sales (NaCl) o bien colorantes, tales como el azul de metileno, colorantes alimentarios y marcadores isotópicos.

Existen dos pruebas factibles de realizar que se diferencian por la forma en la que se introduce el trazador que son: la señal tipo impulso y la señal tipo escalón, en ambos casos en muy bajas concentraciones, del orden de las ppm. En la primera se inyecta una cantidad muy pequeña y en un corto período de tiempo del trazador en la alimentación (Fig. 18 a), en tanto que, en la segunda, se cambia la alimentación del solvente empleado por una solución con trazador y se mantiene el agregado a una velocidad constante (Fig. 18 b) [8].

Una vez introducida la perturbación, se mide la concentración del trazador en el efluente de salida empleando alguna técnica apropiada, sencilla de aplicar y de gran sensibilidad, puesto que las concentraciones del trazador son extremadamente bajas. Entre estas técnicas podemos mencionar: conductimetría, espectrofotometría UV-Vis, fluorescencia, cromatografía gaseosa y líquida (HPLC), entre otras.

Para un tanque con mezclado perfecto, la curva de respuesta frente a una señal tipo impulso se obtiene a partir del balance de masa para el trazador y resulta una exponencial decreciente como se indica a continuación:

$$C(t) = \frac{n_0}{V} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\bar{\tau}}\right)$$



**Figura 18:** Formas de introducir el trazador: a) Señal tipo impulso.  
b) Señal tipo escalón.

Donde:

$C(t)$ : concentración del trazador en la salida

$t$ : tiempo real

$n_0$ : cantidad de trazador inyectado

$V$ : volumen del reactor

$\bar{t}$ : tiempo de residencia medio

$F_0$ : caudal volumétrico a la entrada

La función de respuesta normalizada del trazador en la corriente de salida ( $C_{norm}$ ) es:

$$C_{norm} = \frac{F_0 \cdot C(t)}{n_0} = \frac{1}{\bar{t}} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right)$$

Si el estímulo es una señal escalón, la curva de respuesta obtenida planteando el balance de masa para el trazador, sube gradualmente hasta alcanzar el valor del trazador asintóticamente, según:

$$C(t) = C_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right)\right)$$

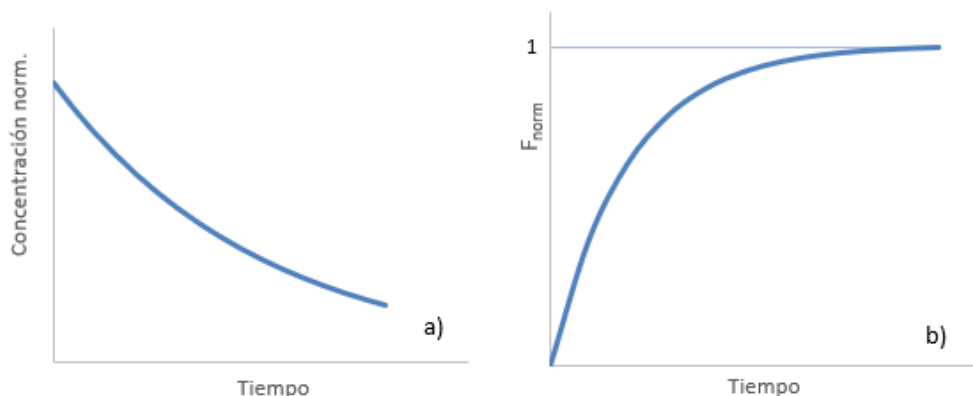
Donde:

$C_0$ : concentración inicial del trazador

Se define la función  $F_{norm}$  como el cociente entre la concentración a la salida  $C(t)$  y la concentración a la entrada  $C_0$ :

$$F_{norm} = \frac{C(t)}{C_0} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right)$$

La Figura 19 muestra las respuestas a ambos tipos de perturbaciones (impulso y escalón) para un tanque agitado continuo [1, 4, 9].



**Figura 19:** Respuestas a entradas tipo: a) Impulso y b) Escalón, en un TAC

Finalmente, se comparan los datos experimentales con la respuesta teórica. Si los datos coinciden razonablemente bien, puede afirmarse que el reactor se comporta como un tanque de mezclado perfecto. En caso de existir desviaciones de la idealidad, tales como una zona muerta, donde no hay intercambio de materia con las regiones bien mezcladas, el trazador tardará más en salir, es decir tendrá un tiempo de residencia muy grande o nunca saldrá completamente. Podría existir también una porción de fluido que entra y sale inmediatamente, por lo tanto, poseerá un tiempo de residencia muy chico o despreciable. En estos casos es de utilidad la determinación de la distribución de tiempos de residencia del fluido en la corriente de salida. Esta puede ser determinada a partir de las respuestas encontradas para cada una de las perturbaciones analizadas, el planteo de lo cual se encuentra fuera del alcance de este libro. Sin embargo, la temática se desarrolla en forma detallada en Castro A. et al. (2020) [1], Levenspiel O. (1976) [9] y Fogler (2008) [4].

Deben tomarse una serie de precauciones cuando se efectúa una prueba de trazador en un reactor industrial en operación; el principal desafío es no comprometer la calidad del producto ni la continuidad del proceso. Para esto se debe usar un trazador compatible con el proceso o ya presente en el mismo, en cantidades mínimas y suficientes para ser detectadas, pero sin alterar la composición del producto.

Otra alternativa es derivar el flujo de salida temporalmente a un tanque de descarte mientras se realiza la prueba. Así se evita que el producto con trazador llegue a envases o etapas finales.



### 2.5.2 Flujo pistón

Para corroborar experimentalmente que un reactor cumple con la hipótesis de flujo pistón, se utiliza también una prueba de trazador, pero el análisis y los criterios son distintos a los del TAC.

Se introduce un trazador inerte en la corriente de entrada, ya sea con una señal en impulso o en escalón, teniendo en cuenta las mismas consideraciones que las mencionadas en el caso del TAC.

Posteriormente, se mide la concentración del trazador en función del tiempo en la corriente de salida.

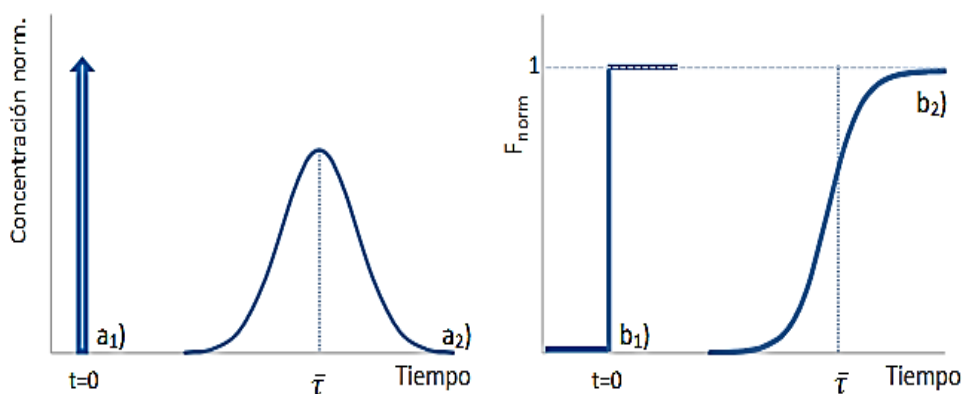
Para un flujo pistón ideal, la respuesta a un impulso será un pico estrecho y simétrico, con muy poca dispersión y la respuesta a un escalón será una subida rápida y casi vertical, similares a las perturbaciones realizadas, pero desplazadas en el tiempo en un valor igual al tiempo de residencia medio.

En particular, para la segunda perturbación mencionada,  $(C(t)/C_0)$  es cero para todo valor de  $t$  menor que el tiempo medio de residencia y luego 1 a partir de ese valor. Es decir:

$$F_{norm}(t) = 0; \quad t < \bar{t} \quad y \quad F_{norm}(t) = 1; \quad t > \bar{t}$$

Un indicador clave del comportamiento de flujo pistón es la desviación estándar pequeña que muestra que la mayoría del fluido pasa en el mismo tiempo.

La desviación de la idealidad se debe a la existencia dispersión axial ocasionada por la mezcla por difusión y la presencia de remolinos, lo que da lugar a que no todo el fluido permanezca el mismo tiempo de residencia en el reactor, observándose un pulso más ancho (Figura 20 a<sub>2</sub>) y un escalón suavizado (Figura 20 b<sub>2</sub>), dependiendo de si la señal de entrada fue un impulso o un escalón respectivamente [1, 4, 9-10].



**Figura 20:** a<sub>1</sub>) Señal de entrada en impulso, a<sub>2</sub>) Señal de salida para flujo disperso, b<sub>1</sub>) Señal de entrada en escalón y b<sub>2</sub>) Señal de salida para flujo disperso (curva F)

Además de los trazadores mencionados en el apartado anterior, si las reacciones que se llevan a cabo en los reactores son en fase gaseosa, pueden emplearse gases inertes como helio y argón.

### **2.5.3 Tanque agitado discontinuo**

Para corroborar experimentalmente que un reactor tanque agitado discontinuo cumple con la hipótesis de mezclado perfecto, se puede realizar una prueba sencilla basada en la uniformidad de concentración en el tiempo y el espacio dentro del reactor.

En una prueba de trazador con muestreo espacial se introduce rápidamente un trazador inerte en el reactor lleno con líquido. Se agita a la velocidad normal de operación y se toman muestras de varios puntos del reactor (centro, esquinas, cerca del fondo y superficie) a tiempos cortos 5 s, 10 s, 30 s, 1 min, etc. Se mide la concentración del trazador en cada muestra. Si las concentraciones se igualan rápidamente en todos los puntos (p. ej., en menos del 5% del tiempo total de operación), el mezclado se considera perfecto.

Para el seguimiento temporal de la concentración (homogeneización), se toma una única muestra fija, por ejemplo, en el centro del reactor. Se registra la concentración en función del tiempo. Si la concentración alcanza rápidamente un valor constante, puede asegurarse que la mezcla es homogénea.

El análisis del cumplimiento de la hipótesis es diferente en un TAD puesto que no hay flujo de entrada ni salida de materia durante la operación. No se define una distribución de tiempos de residencia porque todas las partículas permanecen el mismo tiempo dentro del reactor, desde la carga hasta que termina la operación. Por este motivo no tiene sentido aplicar una prueba de trazador tipo impulso o escalón.

En general, no es habitual ni recomendable hacer pruebas experimentales de mezclado en un TAD mientras está en funcionamiento dentro de una planta industrial, salvo en condiciones muy específicas.

El agregado de un trazador puede contaminar el lote si no se elige uno compatible. Así, la validación del comportamiento de mezcla perfecta requiere interrumpir el ciclo normal de producción para tomar muestras en diferentes tiempos y lugares. Las pruebas con trazadores se realizan específicamente durante la puesta en marcha, o bien para validación o resolución de problemas específicos tales como la sospecha de zonas muertas o mezcla deficiente. Pueden realizarse también en estudios piloto o de desarrollo de proceso a fin de validar el escalado.

En conclusión, aunque es técnicamente posible hacer pruebas experimentales de mezclado en un TAD en planta, no se hace normalmente durante la operación industrial sino en condiciones controladas de validación, desarrollo o simulación.

# Bibliografía

1. **Castro, A.; de Miguel, S.; Garetto, T.; Sad, M.;** “Reactores Químicos: Curso Introductorio”. Ediciones UNL, Santa Fe, Argentina (2020).
2. **Farina, I.; Ferretti, O.; Barreto G.;** “Introducción al Diseño de Reactores Químicos”, Nueva Librería, Buenos Aires, Argentina (1997).
3. <https://docplayer.es/44970714-Capitulo-9-diseno-de-reactores-no-isotermicos.html>  
**Cunill García, F., Iborra Urios, M.; Tejero Salvador, X.;** “Reactores Químicos. Apuntes”. Repositorio Digital de la Universidad de Barcelona, Barcelona, España (2010).
4. **Fogler, H. S.;** “Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas”. Pearson Education, México (2008).
5. <https://es.slideshare.net/JessRodrigues1/problemas-resueltosdereactoresquimico>
6. <https://www.calculadora-de-integrales.com/>
7. **Barba Juan, A.; Clausell Terol, C.;** “Problemas Resueltos de Reactores Químicos y Bioquímicos”. Repositorio de la Universitat Jaume I, Castellón de la Plana, España (2015). [www.sapientia.uji.es|99](http://www.sapientia.uji.es|99)
8. **Adam, E. J.;** “Instrumentación y Control de Procesos. Notas de clase”, EdicionesUNL, Santa Fe, Argentina, (2028).
9. **Levenspiel, O.;** “Ingeniería de las Reacciones Químicas”, Editorial Reverté, S. A., Buenos Aires, Argentina (1976).
10. **Dahl, C. D., Gely, M. C., Pagano, A. M.;** “Patrones de Flujo en Reactores Químicos: Desarrollo de modelos matemáticos y numéricos basados en CFD”, Asociación Argentina de Mecánica Computacional, Vol. XXXI, Salta, Argentina (2012).

# Capítulo 3

## Reactores Experimentales de Laboratorio

### 3.1 Introducción

En el capítulo 2 hemos visto que es necesario conocer la expresión cinética de la velocidad de reacción para el diseño de los reactores químicos. Dado que la velocidad de reacción no puede predecirse teóricamente, es necesario determinar su funcionalidad con las concentraciones de manera experimental.

A tal fin, se emplean los reactores experimentales de laboratorio. La valoración de parámetros cinéticos, tales como constantes de velocidad y órdenes de reacción con relación a reactivos y productos, se realiza únicamente a partir de resultados experimentales.

La característica más importante de los reactores experimentales es la de asegurar el carácter isotérmico del proceso, dado que la temperatura afecta exponencialmente al valor de la velocidad de reacción. La constancia de la temperatura en el reactor nos permite obtener datos cinéticos precisos.

En el caso de reacciones homogéneas se emplea fundamentalmente el reactor tanque agitado discontinuo y para reacciones heterogéneas sólido catalítico – fluido se utiliza con frecuencia el reactor diferencial; pudiendo emplearse también reactores de características de tipo integral, los que se describen en los apartados siguientes.

### 3.2 Velocidad de reacciones homogéneas

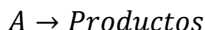
Los reactores del tipo tanque agitado discontinuo (o intermitentes) se emplean principalmente para determinar parámetros cinéticos de reacciones homogéneas. Esta determinación se lleva a cabo, por lo general, midiendo la concentración en función del tiempo y a continuación, evaluando los datos obtenidos por el método diferencial o integral para determinar el orden de reacción y la constante de velocidad de reacción. Si se sigue experimentalmente alguna variable de la reacción diferente de la concentración, tal como la presión, el balance molar debe plantearse en términos de la variable medida [1-2].

Si en la reacción participan dos reactivos (A y B), la reacción podría efectuarse primero en exceso de B, a fin de que su concentración permanezca prácticamente constante durante el curso de la reacción y así poder determinar el orden con respecto a A. Luego, la reacción se llevará a cabo en exceso de A para determinar el orden con respecto a B.

Otros métodos empleados son el de las velocidades iniciales de reacción y el del tiempo de vida media [1-2].

#### 3.2.1 Método Diferencial de Análisis

Consideramos una reacción que se lleva a cabo isotérmicamente, en un reactor TAD de volumen constante y registrando la concentración en función del tiempo. La reacción es:



Con una Ley de velocidad:

$$r = k \cdot C_A^\alpha$$

Al combinar el balance molar con la Ley de velocidad obtenemos:

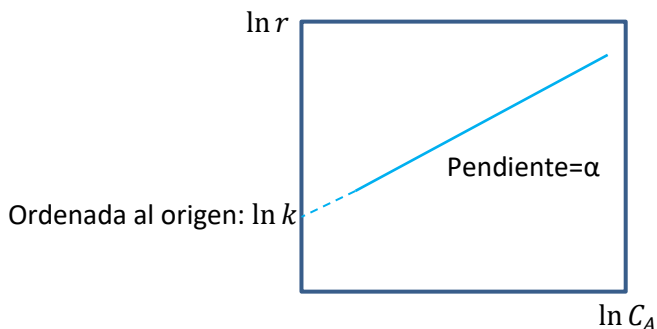
$$R_A = \alpha_A \cdot r = -r = -k \cdot C_A^\alpha = \frac{dC_A}{dt}$$

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = k \cdot C_A^\alpha \quad (1)$$

Tomando logaritmo natural a ambos lados de la ecuación:

$$\ln r = \ln k + \alpha \cdot \ln C_A \quad (2)$$

Graficando  $\ln r$  versus  $\ln C_A$  vemos que la pendiente de la recta es el orden de reacción  $\alpha$ . La constante de velocidad de reacción  $k$  puede obtenerse a partir de la ordenada al origen.



**Figura 1:** Método diferencial para determinar el orden y la constante de velocidad de reacción

El desafío consiste en obtener  $(dC_A/dt)$  a partir de los datos de  $C_A$  en función del tiempo determinados en el laboratorio. Una forma de obtener la derivada es aplicando diferencias finitas entre dos datos consecutivos; pudiendo emplearse fórmulas de diferencias finitas de mayor grado para minimizar los errores, los cuales podrían ser importantes si se cuenta con pocos datos experimentales. También podría realizarse la diferenciación gráficamente.

### 3.2.2 Método Integral de Análisis

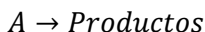
Si utilizamos este método de análisis, es necesario proponer el orden de reacción, integrar la ecuación de diseño y corroborar si los datos experimentales coinciden con los predichos por el modelo.

Si el orden que asumimos es correcto, la gráfica de la función de la concentración de A o de la conversión, determinada a partir de la integración y representada en función del tiempo empleando los datos experimentales obtenidos, debería ser lineal.

El método integral se emplea preferentemente cuando el orden es conocido y se desea evaluar las constantes de velocidad de reacción a diferentes temperaturas para determinar, acorde al modelo de Arrhenius, la energía de activación y factor pre-exponencial.

Analicemos cómo obtener gráficas lineales para reacciones de orden cero, primero y segundo.

Para la reacción:



Que se lleva a cabo en un reactor intermitente a volumen constante, el balance en moles es:

$$R_A = \frac{dC_A}{dt}$$

Para una reacción de orden cero:

$$R_A = \alpha_A \cdot r = -r = -k \cdot (C_A)^0 = -k$$

Combinando el balance en moles con la Ley de velocidad tenemos:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \quad (3)$$

E integrando con  $C_A = C_A^0$  para  $t = 0$ , tenemos:

$$C_A = C_A^0 - k \cdot t \quad (4)$$

La gráfica de la concentración de A versus el tiempo será lineal, con pendiente (-k), para una reacción de orden cero en un reactor intermitente de volumen constante (Figura 2).

Si suponemos una reacción de primer orden y un reactor TAD que opera a volumen constante, la combinación del balance en moles y la Ley de velocidad dan:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \quad (5)$$

Y teniendo en cuenta la condición  $C_A = C_A^0$  para  $t = 0$ , tenemos:

$$\ln \frac{C_A^0}{C_A} = k \cdot t \quad (6)$$

Por lo tanto, la gráfica de  $\ln(C_A^0/C_A)$  versus el tiempo será lineal con pendiente k (Figura 2).

Si la reacción es de segundo orden entonces:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^2 \quad (7)$$

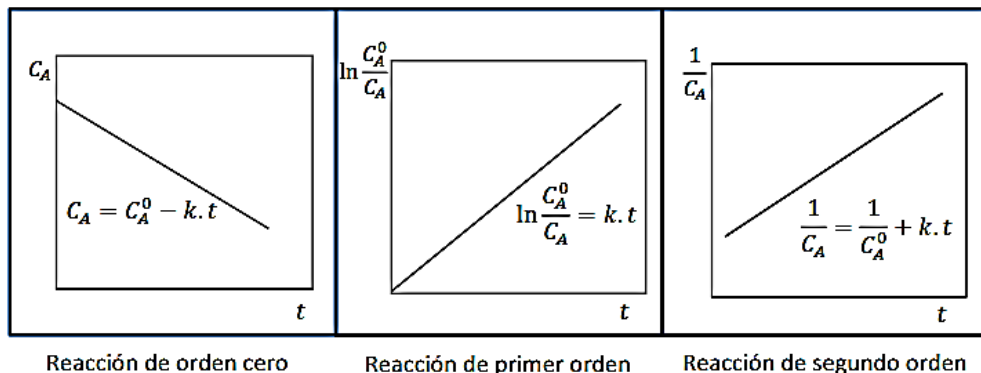
Integrando con  $C_A = C_A^0$  para  $t = 0$ , se obtiene:

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_A^0} + k \cdot t \quad (8)$$

Si a partir de los datos experimentales evaluamos la expresión  $1/C_A$  y la graficamos vs el tiempo, el hecho que los datos se ajusten a una línea recta indica que la propuesta de segundo orden es correcta (Figura 2).

Si los gráficos de la función de la concentración versus el tiempo no fueran lineales, significa que el orden de reacción propuesto no se ajusta a los datos

experimentales. En este caso, deberá proponerse un nuevo orden, verificar la linealidad y así sucesivamente hasta su ajuste. La gráfica podría corresponder, asimismo, a una función de la conversión vs el tiempo.



**Figura 2:** Método integral para determinar el orden de reacción

### 3.2.3 Método de las velocidades iniciales

El método diferencial de análisis es uno de los más sencillos desde el punto de vista que requiere de un único experimento. No obstante, cuando las reacciones son reversibles, el efecto de la reacción inversa puede complicar la determinación de los órdenes de reacción individuales. Por este motivo deben llevarse a cabo una serie de experimentos, con distintas concentraciones iniciales de reactivo, a fin de determinar la velocidad inicial de reacción en condiciones donde la reacción inversa no ejerce influencia.

Para una reacción:



$$r = k \cdot C_A^\alpha - k' \cdot C_B^\beta$$

Al inicio de la reacción:

$$r_0 = k \cdot C_{A0}^\alpha$$

Linealizando la expresión:

$$\ln r_0 = \ln k + \alpha \cdot \ln C_{A0} \quad (9)$$

La representación gráfica de  $\ln r_0$  en función de  $\ln C_{A0}$  es una línea recta cuya pendiente es el orden de reacción y el valor de k puede obtenerse de la ordenada al origen.



### 3.2.4 Método de vida media

Para indicar la rapidez de los procesos cinéticos se emplea el concepto de vida media de una reacción, denominado como  $t_{1/2}$  y definido como el tiempo que tarda la concentración de reactivo en disminuir a la mitad de su valor inicial. Determinando el tiempo de vida media de una reacción, en función de la concentración inicial, se puede calcular el orden de reacción y la constante de velocidad.

Así, para una reacción de primer orden:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A$$

Si integramos entre  $t=0$  (donde  $C_A = C_A^0$ ) y  $t = t_{1/2}$  (donde  $C_A = C_A^0/2$ ) tendremos:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (10)$$

Por lo tanto, para una cinética de primer orden, el tiempo de vida media depende sólo de la constante de velocidad de reacción y no de la concentración inicial.

Para obtener una expresión general del tiempo de vida media, para un orden genérico  $\alpha$ , partimos de la ecuación:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^\alpha$$

Integrando, con las condiciones planteadas anteriormente:

$$-\left[ \frac{C_A^{1-\alpha}}{(1-\alpha)} \right]_{C_A^0}^{C_A^0/2} = k \cdot t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{k \cdot (\alpha - 1)} \cdot (C_A^0)^{(1-\alpha)} \quad (11)$$

Esta ecuación demuestra que, para una reacción cualquiera de un orden distinto de la unidad, el tiempo de vida media es proporcional a la concentración inicial elevada a la  $(1-\alpha)$ . Si  $\alpha$  es mayor que 1,  $t_{1/2}$  se hace menor cuanto mayor sea la concentración inicial; mientras que para  $\alpha$  inferior a 1 sucede justo lo opuesto.

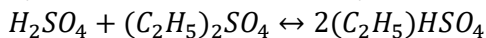
Linealizando la ecuación (11) se tiene:

$$\ln(t_{1/2}) = \ln\left(\frac{2^{\alpha-1} - 1}{k \cdot (\alpha - 1)}\right) + (1 - \alpha) \cdot \ln(C_A^0) \quad (12)$$

Graficando  $\ln(t_{1/2})$  versus  $\ln(C_A^0)$  se obtiene una línea recta cuya pendiente es  $(1-\alpha)$ . De la ordenada al origen puede obtenerse el valor de  $k$ .

### 3.2.4.1 Ejemplo 1

Se experimentó a 23°C, en un reactor intermitente, la reacción:



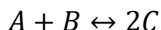
Las concentraciones iniciales de ácido sulfúrico y sulfato de etilo fueron ambas 5,5 mol/L. Se determinó experimentalmente la concentración del producto de reacción (sulfato ácido de etilo (C)) a diferentes tiempos, los que se reportan en la tabla. Se verificó que el volumen de reacción se mantiene constante durante el transcurso de la misma.

t (min)	0	41	48	55	75	96	127	162	194	267	379	$\infty$
C (mol/L)	0	1,18	1,38	1,63	2,24	2,76	3,31	3,81	4,31	4,86	5,35	5,80

A partir de estos datos se propone encontrar la expresión de la velocidad de reacción y el valor de la constante de velocidad.

#### Solución:

La reacción es del tipo:



La tabla de datos experimentales permite observar que, si la cantidad de A y B colocados inicialmente se convirtieran totalmente, la concentración de C debería alcanzar los 11 mol/L suponiendo que no existe cambio de la densidad como consecuencia de la reacción química. Al alcanzar la concentración de C un valor constante de 5,8 mol/L, a tiempos largos de reacción, puede deducirse que la reacción se encuentra limitada por el equilibrio químico.

Consecuentemente se propone la siguiente expresión cinética:

$$r = k \cdot C_A \cdot C_B - k' \cdot C_C^2$$

O bien, reemplazando por la constante de equilibrio:

$$r = k \left( C_A \cdot C_B - \frac{1}{K_C} \cdot C_C^2 \right)$$

Donde:

$$K_C = \frac{k}{k'} = \frac{C_{C,eq}^2}{C_{A,eq} \cdot C_{B,eq}}$$

El balance de materia, expresado en función de las concentraciones y considerando que no existe variación del volumen, resulta:

$$C_A = C_A^0(1 - X)$$

$$C_B = C_A^0(1 - X)$$

$$C_C = 2 \cdot C_A^0 \cdot X$$

De donde:

$$X = \frac{C_C}{2 \cdot C_A^0}$$

Y, en el equilibrio:

$$X_{eq} = \frac{C_{C,eq}}{2 \cdot C_A^0} = 0,53$$

Con lo cual, la constante de equilibrio resulta:

$$K_C = \frac{(2 \cdot C_A^0 \cdot X_{eq})^2}{C_A^0(1 - X_{eq}) \cdot C_A^0(1 - X_{eq})} = \frac{4 \cdot X_{eq}^2}{(1 - X_{eq})^2} = 5,09$$

La velocidad de producción de C resulta:

$$R_C = \frac{dC_C}{dt} = 2 \cdot r$$

Y en función de la conversión:

$$2 \cdot C_A^0 \cdot \frac{dX}{dt} = 2 \cdot k \cdot \left( (C_A^0)^2 (1 - X)^2 - \frac{4 \cdot (C_A^0)^2}{5,09} \cdot X^2 \right)$$

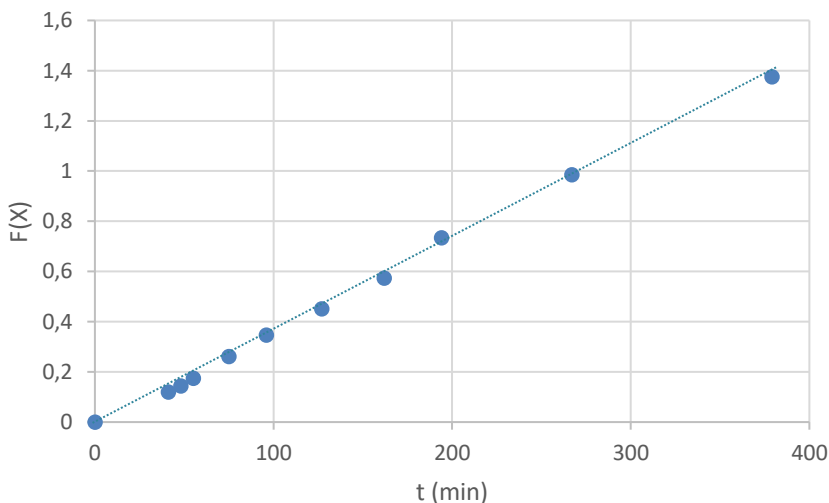
$$\frac{dX}{dt} = k \cdot C_A^0 \cdot (1 - 2 \cdot X + 0,21 \cdot X^2)$$

$$F(X) = \int_0^X \frac{dX}{(1 - 2 \cdot X + 0,21 \cdot X^2)} = k \cdot C_A^0 \cdot \int_0^t dt = k \cdot C_A^0 \cdot t$$

Las integrales fueron resueltas numéricamente utilizando un programa denominado Calculadora de integrales, que se encuentra disponible en: <https://www.calculadora-de-integrales.com/>, y los resultados se muestran en la Tabla:

t (min)	$C_c$ (mol/L)	X	F(X)
0	0	0	0
41	1,18	0,107	0,120
48	1,38	0,125	0,144
55	1,63	0,148	0,175
75	2,24	0,204	0,261
96	2,76	0,251	0,346
127	3,31	0,300	0,451
162	3,81	0,346	0,574
194	4,31	0,392	0,734
267	4,86	0,442	0,985
379	5,35	0,486	1,375
$\infty$	5,80	0,527	2,994

La representación gráfica de F(X) en función del tiempo permite ver que los resultados se ajustan al modelo planteado, presentando una respuesta lineal, de manera que la cinética propuesta es correcta:



**Figura 3:** Aplicación del método integral para la resolución del Ejemplo 1.

La pendiente de la recta es:

$$k \cdot C_A^0 = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

De donde  $k$  y  $k'$  son:

$$k = 6,73 \cdot 10^{-4} \frac{L}{mol \cdot min} \quad y \quad k' = 1,32 \cdot 10^{-4} \frac{L}{mol \cdot min}$$

### 3.3 Velocidad de reacciones heterogéneas sólido catalítico – fluido

#### 3.3.1 Dispositivos experimentales empleados

Para realizar la determinación experimental de la velocidad de una reacción catalítica pueden utilizarse dispositivos experimentales tales como el reactor diferencial y el reactor integral.

Un reactor diferencial es aquel en el que la conversión global es muy baja, de forma tal que la concentración de reactivos y productos no cambian considerablemente en el reactor. Por lo tanto, se supone que la velocidad de reacción es constante en todo el volumen de reacción. Estas condiciones se dan en un reactor continuo, tal como el TAC. En este tipo de reactor, debido a la hipótesis de mezclado perfecto, la concentración y temperatura no varían con la posición y el tiempo, y se puede suponer que opera en estado estacionario. También se logran estas condiciones en un reactor tubular que se opera de modo tal que la conversión sea pequeña (<5%). En estos reactores la velocidad de reacción puede obtenerse en forma directa.

El reactor integral es aquel en el que la velocidad de reacción varía, debido a diferencias de composición y/o presión y temperatura, en función del tiempo (en reactores TAD) o de la posición (en reactores continuos). Tal es el caso del RT-FP, donde la variable a medir es el tiempo de residencia  $\tau_0$ . En ellos se obtiene una velocidad de reacción promedio, y sólo es posible obtener el valor numérico de la velocidad de reacción en forma indirecta por derivación numérica de los datos obtenidos experimentalmente. El reactor tubular continuo y el reactor TAD responden a las características que representan a un reactor integral.

En el apartado 3.3.3 se presenta una descripción más detallada de estos reactores.

#### 3.3.2 Balance de materia para un reactor tubular catalítico

Consideremos un reactor tubular, en el cual se lleva a cabo una reacción catalítica, donde el lecho de catalizador puede ser diferencial o bien de mayor magnitud. En este último caso, tomaremos un elemento diferencial del mismo para resolver la ecuación de balance de materia.

La ecuación de balance de materia para un reactor tubular de flujo pistón, ecuación 49, capítulo 2, plantea:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\delta W_i^C}{\delta V} - \Phi_i^D \cdot \frac{\delta S}{\delta V} + R_i$$

La velocidad de acumulación de la propiedad extensiva  $C_i$  viene dada por el aporte del flujo convectivo, del flujo difusivo y de la generación por reacción química.

Teniendo en cuenta que las condiciones experimentales bajo las cuales se llevan a cabo las determinaciones son:

- Estado estacionario
- Ausencia de limitaciones de difusión por transporte externo (desde el seno de la fase fluida a la superficie externa de la partícula catalítica) y por difusión interna (en el interior de la estructura porosa). Se debe evitar la existencia de estas limitaciones cuando el objetivo es determinar la velocidad de reacción. Ahora bien, si el objetivo fuese el diseño de reactores, de existir estas limitaciones, se las tiene en cuenta, a través del factor de efectividad (difusión interna) o el factor de efectividad global (difusión interna y transporte externo).

Es posible realizar las siguientes simplificaciones:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad y \quad \Phi_i^D \cdot \frac{\delta S}{\delta V} = 0$$

La ecuación de balance queda reducida a:

$$\frac{1}{F_0} \cdot \frac{dW_i^C}{d\tau_0} = R_i \quad (13)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (15) planteada en el capítulo 2, que expresa el flujo molar del componente i, en función de la conversión:

$$W_i^C = W_i^0 + W_1^0 \cdot \alpha_i \cdot X$$

Reemplazando en la ecuación (13) se tiene:

$$\frac{W_1^0 \cdot \alpha_i}{F_0} \cdot \frac{dX}{d\tau_0} = \alpha_i \cdot r \quad (14)$$

Cabe aclarar que, para una reacción catalítica, el tiempo de residencia se define en función de la masa de catalizador, según:

$$\tau_0 = \frac{w_{cat}}{F_0}$$

Donde  $w_{cat}$  es la masa de catalizador y  $F_0$  el caudal inicial. Las unidades del tiempo de residencia son:

$$\tau_0 [=] \frac{\text{masa catalizador} \cdot \text{tiempo}}{\text{volumen}}$$

Y su diferencial:

$$d\tau_0 = \frac{dw_{cat}}{F_0}$$

Reemplazando en la ecuación (14) obtenemos:

$$W_1^0 \cdot \frac{dX}{dw_{cat}} = r_{wcat} \quad (15)$$

Obtenida la ecuación de balance del reactor catalítico debemos distinguir su comportamiento de acuerdo a que se trate de un reactor diferencial o un reactor integral.

Si el reactor es diferencial, la concentración es constante en el lecho diferencial de catalizador empleado. Entonces, pueden tomarse las derivadas en forma de incrementos sin cometer errores significativos o bien, colocar el cociente entre el valor de la conversión (que es único) y la masa de catalizador empleada. Esto permite obtener el valor de la velocidad de reacción en forma directa.

Si el reactor es integral, las variaciones de la concentración son grandes en el lecho catalítico empleado y la velocidad de reacción, que depende de la conversión, varía punto a punto. La velocidad de reacción, a una dada conversión, corresponderá al valor de la tangente de la curva de X versus  $\tau_0$  multiplicada por  $C_1^0$ :

$$C_1^0 \cdot \frac{dX}{d\tau_0} = r \quad (16)$$

Se presentan a continuación la descripción y las ventajas y desventajas para la utilización de cada uno de los reactores experimentales de laboratorio mencionados.

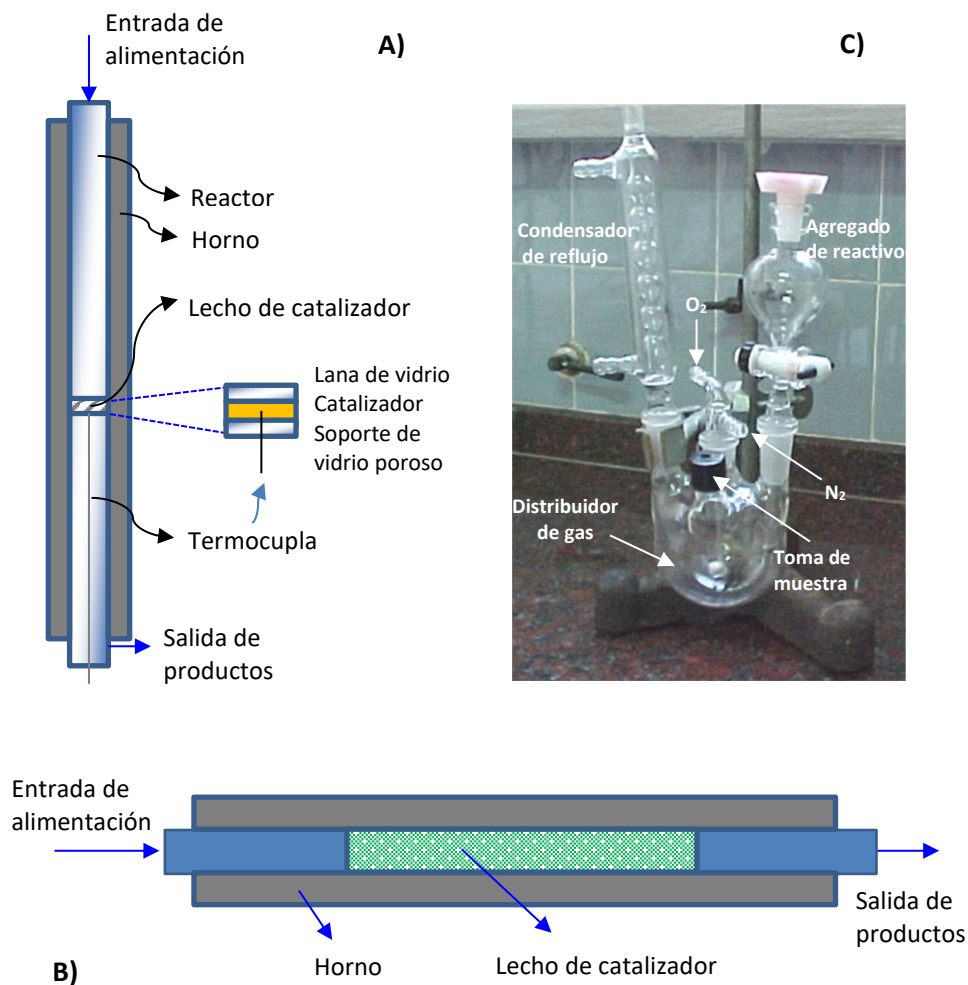
### 3.3.3 Reactor diferencial versus reactor integral

En el reactor diferencial se utiliza una cantidad diferencial de catalizador, obteniéndose una conversión tan baja que la composición de entrada y salida será prácticamente la misma (Figura 3, A). Bajo estas condiciones, se obtendrá directamente el valor de la velocidad de reacción correspondiente a la composición y temperatura del sistema en el lecho diferencial. Dadas las características del lecho, resulta sencillo mantener la isothermicidad en el mismo; contándose, asimismo, con una zona de precalentamiento antes de que los reactivos entren en contacto con el catalizador [1-5].

Bajo las condiciones mencionadas, el reactor tubular se comportará como un TAC en lo que al perfil de concentración tipo escalón se refiere. De la ecuación (15):

$$r = W_1^0 \cdot \frac{dX}{dw_{cat}} = W_1^0 \cdot \frac{\Delta X}{\Delta w_{cat}} = W_1^0 \cdot \frac{X}{w_{cat}} \quad (17)$$

Se obtiene así un valor numérico, que es la velocidad de reacción para una composición y temperatura dadas, sin necesidad de conocer la forma de la expresión cinética. Para conocer la velocidad de reacción a otras concentraciones deberán programarse nuevos experimentos.



**Figura 3:** Reactores experimentales de laboratorio para reacciones catalíticas:  
 A) Representación esquemática de un reactor diferencial.  
 B) Representación esquemática de un reactor integral tubular.  
 C) Reactor integral tipo tanque agitado (semicontinuo).



Debe evitarse la existencia de pérdida de carga en el lecho, ocasionada por la utilización de partículas catalíticas de pequeño tamaño.

Debido a la conversión diferencial que se obtiene se necesita un método de análisis químico de alta precisión como, por ejemplo, el análisis cromatográfico.

Puede emplearse también un reactor tanque agitado continuo (TAC); aunque estos reactores se consideran como pseudo diferenciales, ya que proveen la velocidad de reacción con niveles de conversión de un reactor integral.

En los reactores integrales existe una modificación grande de la concentración [1-5], por lo que la velocidad de reacción varía a lo largo del lecho catalítico (Figura 3, B). Por este motivo la ecuación (15), deducida en el apartado 3.3.2, debe ser integrada considerando  $r = r(X)$ .

Es posible medir el caudal y la composición a la salida, a temperatura constante, pero no se conoce la forma de la expresión cinética.

Si se conociera la velocidad de reacción en función de la conversión, el cociente ( $w_{cat}/W_1^0$ ) podría ser determinado por integración de la ecuación (15):

$$\int_0^X \frac{dX}{r(X)} = \int_0^{w_{cat}} \frac{dw_{cat}}{W_1^0} = \frac{w_{cat}}{W_1^0}$$

Pero nos encontramos frente al problema inverso, es decir, necesitamos determinar la velocidad de reacción a distintas conversiones.

Los reactores tubulares (RT) (Figura 3 B) y tanque agitado discontinuo (TAD) o semicontinuos (Figura 3 C) se comportan como un reactor integral. En los primeros el tiempo es el tiempo de residencia  $\tau_0$ , mientras que en los últimos se trata del tiempo real  $t$ .

A partir de las medidas determinadas experimentalmente se obtiene la concentración del reactivo (o bien la conversión) en función del tiempo de residencia o del tiempo real, dependiendo del tipo de reactor (Figura 4).

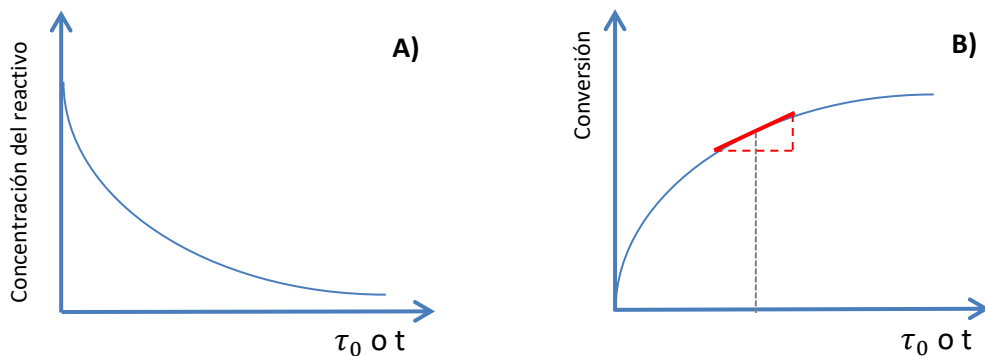
Las pendientes de la curva en los distintos puntos representan la velocidad de consumo del reactivo (Figura 4 A) o la velocidad de reacción (Figura 4 B), respectivamente, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \text{A)} \quad R_1 &= \frac{dC_1}{dt} & o & \quad R_1 = \frac{dC_1}{d\tau_0} \\ \text{B)} \quad r &= C_1^0 \cdot \frac{dX}{dt} & o & \quad r = C_1^0 \cdot \frac{dX}{d\tau_0} \end{aligned}$$

Siempre considerando que no existen variaciones en el volumen por la reacción.

En la Figura 4 puede verse que es posible obtener la velocidad de reacción, a distintas concentraciones/conversiones en función del tiempo, en un único

experimento. Al ser la concentración de los productos elevada, es posible emplear métodos convencionales de análisis químico para determinarlas.



**Figura 4:** A) Concentración en función de  $\tau_0$  o tiempo.  
B) Conversión en función de  $\tau_0$  o tiempo.

Los parámetros del modelo cinético se obtienen aplicando algún método numérico a los datos de conversión versus tiempo de residencia (o bien versus tiempo real en el caso de los TAD).

Para obtener la velocidad de reacción a distintos tiempos se puede derivar gráficamente (como lo muestra en la Figura 4 B la pendiente en color rojo); o bien, una vez encontrado el modelo (ya sea  $X = X(t)$ , o,  $X = X(\tau_0)$ ), realizar una derivación analítica de la ecuación que correlaciona los datos.

En los reactores integrales resulta difícil controlar la temperatura, en particular si las reacciones son muy exotérmicas o endotérmicas. En las primeras, este efecto puede disminuirse diluyendo el lecho catalítico con un material inerte.

En la Figura 3 C se muestra un reactor experimental tanque agitado semicontinuo. En este caso, el reactivo A se encuentra en la fase líquida, apropiadamente diluido en un solvente, en tanto que el reactivo B en fase gas fluye a través del sistema con un caudal determinado. Este tipo de reactores son frecuentemente empleados en reacciones gas-líquido, en presencia de un sólido catalítico.

En la Tabla 1 se resumen las ventajas y desventajas, en forma comparativa, de los reactores diferenciales e integrales.

### 3.3.3.1 Ejemplo 2

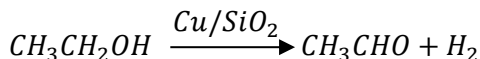
Parentis y colaboradores [6-7] realizaron el estudio cinético de la reacción de deshidrogenación de etanol sobre catalizadores de cobre soportado en sílice ( $\text{Cu}/\text{SiO}_2$ ). Las determinaciones de la velocidad de reacción se llevaron a cabo en un

**Tabla 1:** Reactor Diferencial versus Reactor Integral

Aspectos a considerar	Reactor Diferencial	Reactor Integral
Constancia de la temperatura	Resulta sencillo mantener la temperatura constante.	Resulta difícil controlar la temperatura.
Expresión cinética de velocidad de reacción	No es necesario conocer la forma de la expresión cinética.	Es necesario conocer la cinética para poder integrar la expresión. Por otra parte, la diferenciación de datos experimentales conduce a errores muy grandes.
Número de experimentos	Dado que se obtienen velocidades iniciales, la variación de la velocidad de reacción con la concentración implica la realización de diversos experimentos, uno para cada valor de $C_A^0$ .	Puedo registrar como varía la composición en función del tiempo y obtener datos de velocidad de reacción a distintas concentraciones en un único experimento.
Métodos de análisis químico	Métodos de alta precisión.	Métodos convencionales.
Influencia de la concentración de productos	Se deberá ingresar el producto de reacción a estudiar, en la alimentación.	A elevados conversiones es posible analizar la influencia de la concentración de los productos sobre la velocidad de reacción (altas conversiones, Figura 4 B).
Pérdida de carga	Dado que el lecho es diferencial, se emplean partículas de pequeños tamaños, que pueden conducir a la caída de presión.	Si bien pueden emplearse partículas de mayor tamaño que en el reactor diferencial, el diámetro máximo de las mismas está determinado por la existencia de limitaciones difusionales, que deben ser evitadas. De manera que podría existir pérdida de carga.
Canalizaciones	Frecuentemente, no se encuentra presentes en un lecho diferencial.	Debe evitarse la presencia de canalizaciones, por lo general presentes en un reactor tubular relleno.

sistema de flujo, con un reactor diferencial de 5 mm de diámetro interno, que permite determinar el valor numérico de la velocidad de reacción inicial en forma

directa. Se empleó como gas de transporte  $N_2$  con un caudal de 180 mL/min y la cantidad de catalizador fue de 50 mg. Los efluentes del reactor se analizaron por cromatografía de gases. Se verificó que las medidas experimentales no se encuentren afectadas por fenómenos difusivos. La reacción es:



En una primera etapa se realizó el estudio en ausencia de productos de reacción en la alimentación.

En la Tabla 2 se reportan las velocidades de reacción, expresadas en mol acetaldehído/(segundo.mol Cu), en función de la presión parcial de etanol a distintas temperaturas:

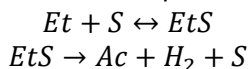
**Tabla 2:** Velocidad de reacción en función de la presión parcial de etanol y la temperatura

$P_{ET}$ (atm)	T=190°C	T=200°C	T=210°C	T=220°C	T=230°C
0,016	$0,75 \cdot 10^{-2}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$3,50 \cdot 10^{-2}$
0,029	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
0,065	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$7,88 \cdot 10^{-2}$
0,090	$2,13 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$4,63 \cdot 10^{-2}$	$6,63 \cdot 10^{-2}$	$9,75 \cdot 10^{-2}$
0,124	$2,38 \cdot 10^{-2}$	$3,13 \cdot 10^{-2}$	$5,25 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$10,75 \cdot 10^{-2}$

Proponga un modelo que permita ajustar los datos obtenidos experimentalmente.

**Solución:**

En catálisis heterogénea son muy comunes los mecanismos de tipo Langmuir que presentan una primera etapa de adsorción del reactivo, etanol en este caso, y posteriormente, la etapa de reacción superficial en la que se generan los productos de reacción. El mecanismo de reacción se representa esquemáticamente como:



Donde:

$Et$ : Etanol

$Ac$ : Acetaldehído

$H_2$ : Hidrógeno

$EtS$ : Etanol adsorbido en el catalizador

$S$ : Sitios libres del catalizador

Con la constante de equilibrio de adsorción de etanol  $K_{Et}$  igual a:

$$K_{Et} = \frac{(EtS)}{(Et) \cdot (S)}$$

Que da lugar al siguiente modelo:

$$r = \frac{k_2 \cdot K_{Et} \cdot P_{Et}}{1 + K_{Et} \cdot P_{Et}} \quad (18)$$

Expresado en función de la presión parcial de etanol, como es habitual trabajar en reacciones en fase gas, donde  $k_2$  es la constante cinética de velocidad de reacción de la segunda etapa.

Agrupando constantes y denominando  $k$  al producto de la constante cinética por la constante de equilibrio:

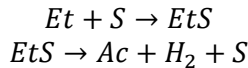
$$k = k_2 \cdot K_{Et}$$

La linealización de la expresión de Langmuir conduce a la expresión:

$$\frac{P_{Et}}{r} = \frac{1}{k} + \frac{K_{Et}}{k} \cdot P_{Et} \quad (19)$$

Graficando  $(P_{Et}/r)$  versus  $P_{Et}$  se obtienen líneas rectas, para cada temperatura, donde la pendiente es igual a  $(K_{Et}/k)$  y la ordenada al origen es  $1/k$ . Analizando las constantes de equilibrio de adsorción de etanol así obtenidas, en el rango de temperaturas entre 190 y 210 °C, se determina un  $\Delta H_{ad}$  positivo; con lo cual estaríamos frente a un modelo que no posee consistencia termodinámica.

Considerando un mecanismo alternativo consistente en una etapa de adsorción y otra de reacción superficial, ambas irreversibles, se obtiene una expresión cinética formalmente idéntica, pero con un cociente de constantes de velocidad de reacción  $(k_1/k_2)$  en el denominador que tiene un significado diferente:



Lo que nos conduce al modelo:

$$r = \frac{k_1 \cdot P_{Et}}{1 + \frac{k_1}{k_2} \cdot P_{Et}} \quad (20)$$

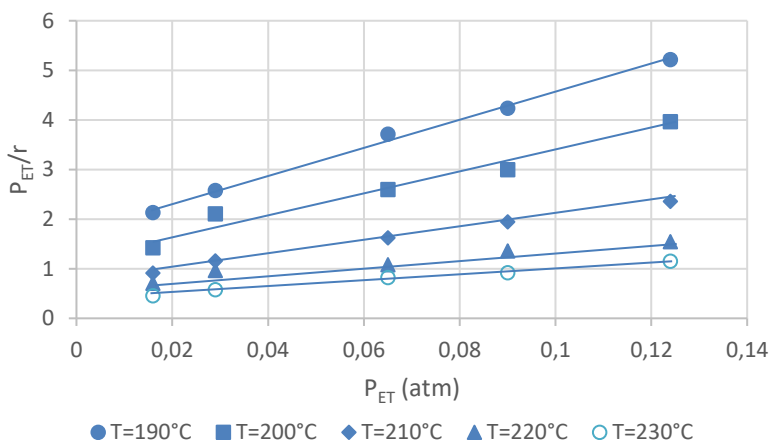
Donde  $k_1$  y  $k_2$  son, respectivamente, las constantes cinéticas de la velocidad de reacción de las etapas 1 y 2 del mecanismo propuesto.

La linealización del modelo conduce a:

$$\frac{P_{Et}}{r} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \cdot P_{Et} \quad (21)$$

Graficando  $(P_{Et}/r)$  versus  $P_{Et}$  se obtienen líneas rectas para cada temperatura. A partir de las pendientes es posible obtener  $k_2$  y a partir de las ordenadas al origen determinar  $k_1$ . Estas representaciones se muestran en la Figura 5.

Los valores de  $k_1$  y  $k_2$  obtenidos, para cada temperatura, se presentan en la Tabla 3.



**Figura 5:** Linealización del modelo propuesto (ecuación (20))

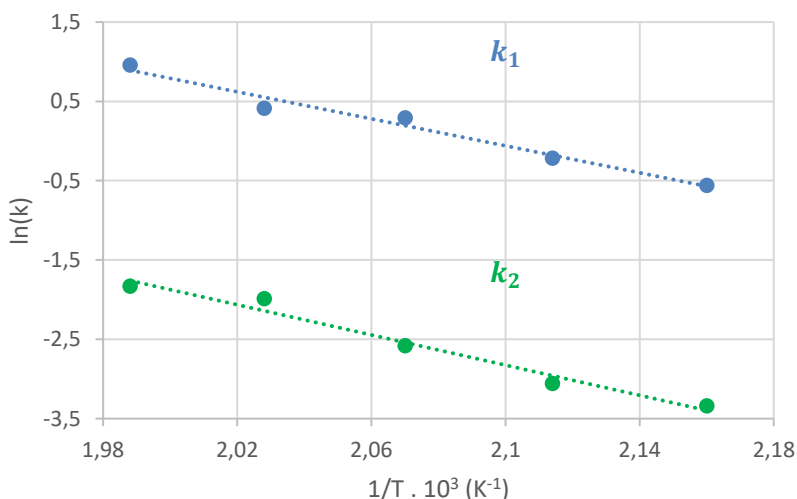
**Tabla 3:** Constantes cinéticas de velocidad de reacción en función de la temperatura

T (°C)	$k_1 \left( \frac{\text{mol ald.}}{\text{s. mol Cu. atm}} \right)$	$k_2 \left( \frac{\text{mol ald}}{\text{s. mol Cu}} \right)$
190	0,572	0,035
200	0,806	0,047
210	1,341	0,076
220	1,512	0,137
230	2,605	0,160

A partir de los gráficos de Arrhenius, Figura 6, se obtienen los valores de las energías de activación de las dos etapas; siendo para la primera de 16,89 Kcal/mol y para la segunda de 18,91 Kcal/mol. La primera de ellas resulta coincidente con la energía de activación aparente determinada experimentalmente, de manera que el modelo es consistente con los datos experimentales.

En una segunda etapa se realiza el estudio cinético experimental de la reacción con la presencia de productos (acetaldehído) en la alimentación.

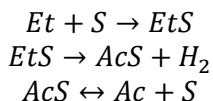
Se emplearon bajas presiones parciales de acetaldehído en el rango entre  $1 \cdot 10^{-3}$  a  $10 \cdot 10^{-3}$  atm y temperaturas entre 190 a 210°C. La presión parcial de etanol se mantuvo constante e igual a 0,065 atm, empleando N<sub>2</sub> como gas de transporte. Las velocidades de reacción determinadas experimentalmente y expresadas en mol acetaldehído/(s.mol Cu), se presentan en la Tabla 4.



**Figura 6:** Gráficos de Arrhenius para las constantes de velocidad  $k_1$  y  $k_2$

Los resultados de la Tabla 4 muestran que al incrementarse la presión parcial del producto de reacción la velocidad de reacción disminuye.

El mecanismo de reacción que da cuenta de estos resultados experimentales contempla una etapa de adsorción de acetaldehído (etapa reversible y final del mecanismo de reacción):



Donde:

AcS: Acetaldehído adsorbido en el catalizador

**Tabla 4:** Velocidad de reacción en función de la presión parcial de acetaldehído y la temperatura

$P_{Ac} \text{ (atm)}$	$T=190^{\circ}\text{C}$	$T=200^{\circ}\text{C}$	$T=210^{\circ}\text{C}$
$9,87 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$
$4,93 \cdot 10^{-3}$	$3,95 \cdot 10^{-3}$	$7,30 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$
$9,87 \cdot 10^{-3}$	$2,27 \cdot 10^{-3}$	$4,45 \cdot 10^{-3}$	$9,89 \cdot 10^{-3}$

Con una constante de equilibrio de desorción de acetaldehído, cuya inversa es la constante de equilibrio de adsorción, igual a:

$$K_{des.,Ac} = \frac{1}{K_{ad.,Ac}} = \frac{(Ac) \cdot (S)}{(AcS)}$$

El mecanismo propone que el  $H_2$ , una vez producido, se libera a la fase gaseosa sin permanecer adsorbido sobre el catalizador; razón por la cual no se plantea una etapa de desorción de este producto de la reacción.

El mecanismo planteado conduce al modelo:

$$r = \frac{k_1 \cdot P_{Et}}{1 + \frac{k_1}{k_2} \cdot P_{Et} + K_{ad.,Ac} \cdot P_{Ac}} \quad (22)$$

El modelo linealizado puede expresarse como:

$$\frac{k_1 \cdot P_{Et}}{r} = \left(1 + \frac{k_1}{k_2} \cdot P_{Et}\right) + K_{ad.,Ac} \cdot P_{Ac} \quad (23)$$

Graficando  $((k_1 \cdot P_{Et})/r)$  en función de la presión parcial de Acetaldehído se obtiene, a cada temperatura, una línea recta donde la pendiente es la constante de equilibrio de adsorción de acetaldehído. Estas representaciones gráficas pueden verse en la Figura 7; en tanto que, los valores de las constantes de equilibrio de adsorción de acetaldehído en función de la temperatura se reportan en la Tabla 5. Los valores de la constante de equilibrio en función de la temperatura encontrados, permiten determinar la entalpía y entropía del proceso de adsorción de acetaldehído a través de la expresión:

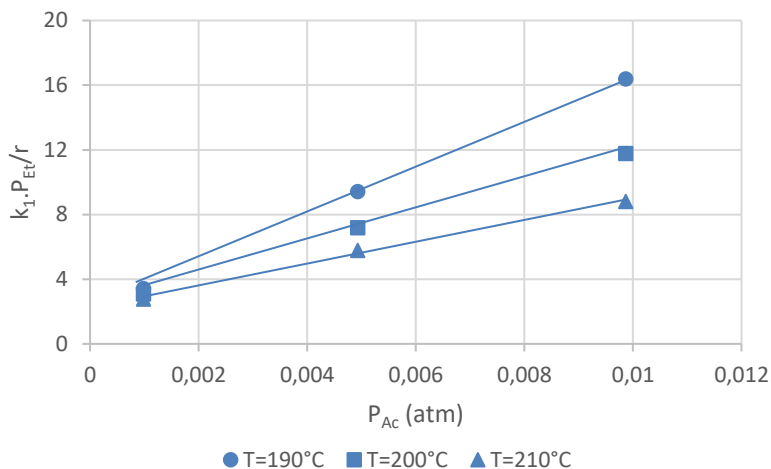
$$\ln(K_{ad.,Ac}) = \frac{\Delta S_{ad}}{R} - \frac{\Delta H_{ad}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

La representación gráfica de  $\ln(K_{ad.,Ac})$  en función de  $1/T$  (Figura 8) nos permite determinar:



$$\Delta H_{ad} = -16,98 \frac{Kcal}{mol}; \quad \Delta S_{ad} = -22,21 \frac{cal}{mol.K}$$

Los resultados muestran que la constante así determinada resulta termodinámicamente consistente.



**Figura 7:** Linealización del modelo propuesto (ecuación (22))

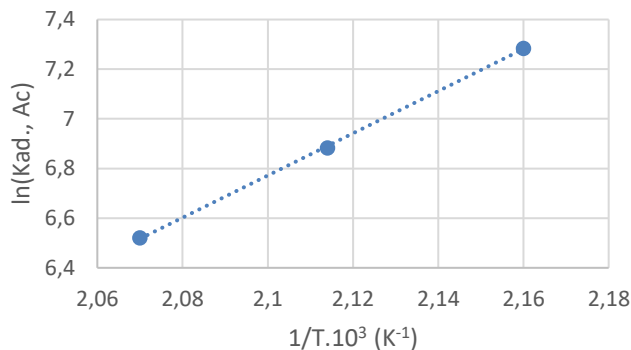
**Tabla 5:** Constantes de equilibrio de adsorción de acetaldehído en función de la temperatura

T (°C)	$K_{ad.,Ac} (atm^{-1})$
190	1457,8
200	976,4
210	678,9

### 3.3.4 Dispositivos empleados para mantener la isothermicidad del sistema

Se mencionan a continuación alguno de los medios de calentamiento que se emplean para mantener la temperatura constante en el sistema [5].

**Hornos Tubulares con resistencia:** Consisten en un cilindro cerámico con el elemento de calentamiento (resistencia) enrollado alrededor del cilindro. Son simples y deben ser considerados sólo para reacciones con calores de reacción bajos. Por lo general, los reactores son tubulares de vidrio Pírex® o cuarzo.



**Figura 8:** Logaritmo natural de  $K_{ad.,Ac}$  versus la inversa de la temperatura

**Bloques Metálicos:** La carcasa del horno consiste en un cilindro metálico macizo a la cual se conecta la resistencia. El metal, a menudo aluminio o aluminio-bronce, está adherido al tubo metálico del reactor para asegurar un buen contacto térmico.

**Baños de Líquidos a la temperatura de ebullición:** Se rodea el reactor por un baño, calentado eléctricamente, de un líquido en ebullición conectado a un condensador de reflujo. La altura del líquido en ebullición se mantiene por arriba del lecho catalítico más la altura correspondiente a la zona de precalentamiento. La temperatura del reactor se fija controlando la presión del líquido en ebullición. Los líquidos pueden ser: agua para temperaturas relativamente bajas comprendidas entre 70 y 200°C; tetralina entre 180 y 200°C y a temperaturas más elevadas mezclas eutécticas de compuestos estables tales como bifenilo – óxido de difenilo, para el rango de temperaturas entre 220 y 350°C.

**Baños líquidos termostatizados:** El reactor se coloca en un baño termostático o el líquido puede recircularse a través de una camisa que rodea al reactor. Los líquidos pueden ser: agua (para trabajar a bajas temperaturas); aceites o mezclas de aceites que al variar la concentración entran en ebullición a distintas temperaturas; sales fundidas o metales, que poseen excelentes propiedades de transferencia (para elevadas temperaturas).

**Baños de un sólido fluidizado:** Se precalienta aire a una temperatura 5 a 10° C por debajo o arriba de la deseada (para reacciones exotérmicas y endotérmicas respectivamente). El aire fluidiza el sólido que, por lo general, es arena de un tamaño de partículas apropiado. El control de la temperatura se lleva a cabo a través de una camisa externa. Se emplea para temperaturas elevadas, de hasta 1000°C.

### 3.3.5 Criterios para eliminar las limitaciones de transporte.

Se presentan a continuación algunos criterios para eliminar las limitaciones de transporte externo e interno de materia y energía.

Desde el punto de vista experimental, no es posible dilucidar separadamente el efecto de los transportes de materia y energía.

En este apartado se analizará la modificación de las siguientes variables: a) Caudal o Flujo molar del reactivo guía, b) Diámetro de partículas del catalizador y c) Temperatura de reacción.

#### a) Caudal

Para asegurar que no existen limitaciones de transporte externo, se determina la conversión del sistema ( $X$ ) en función del caudal o del flujo molar manteniendo el tiempo de residencia constante.

En la Figura 9 A) puede verse la variación de la conversión de la reacción en función del caudal, manteniendo el tiempo de residencia constante. Puede observarse que, a bajos caudales, el aporte del reactivo por difusión es bajo; de manera que el coeficiente de transferencia de materia es bajo y existe control difusivo externo. Esto afecta negativamente a la reacción disminuyendo su conversión. A partir de un determinado caudal mínimo, se observa la constancia en la conversión; seleccionando el mismo para producir la reacción. La utilización de mayores caudales conlleva a un incremento del costo del proceso.

Las opciones existentes para mantener el tiempo de residencia constante dependen del tipo de reacción que se lleve a cabo, en particular del número de fases en contacto; es decir, si la reacción es homogénea o heterogénea. En el caso de reacciones en fase homogénea, es posible lograrlo modificando la longitud del reactor tubular. Esto es factible dado que se trata de reacciones experimentales a nivel de laboratorio.

$$\tau_0 = \frac{V}{F_0} = \frac{\pi \cdot \frac{D_t^2}{4} \cdot L}{F_0} = cte$$

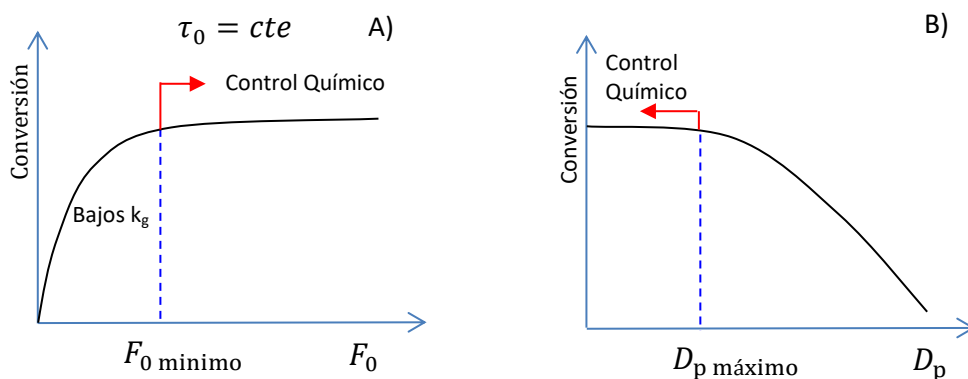
En el caso de reacciones catalíticas heterogéneas, que son las que nos ocupan en este apartado, un tiempo de residencia constante para diferentes caudales se logra al modificar la masa de catalizador o bien, al diluir el lecho catalítico con un material inerte.

$$\tau_0 = \frac{w_{cat}}{F_0} = cte$$

#### b) Diámetro de partículas del catalizador

La modificación del tamaño de partículas del catalizador nos permite analizar las

limitaciones de transporte externo e interno. La vinculación con el transporte externo viene dada a través del coeficiente de transferencia de materia, que se calcula empleando el número de Re, el cual presenta como longitud característica el diámetro de las partículas. En el caso del transporte interno, al aumentar el tamaño de las partículas se incrementan las restricciones para la difusión de las especies por el interior de las mismas. Por este motivo, resulta conveniente el estudio de la conversión en función del diámetro de las partículas catalíticas a emplear [8-9].



**Figura 9:** A) Conversión en función del Caudal, a tiempo de residencia constante.  
B) Conversión en función del diámetro de las partículas catalíticas.

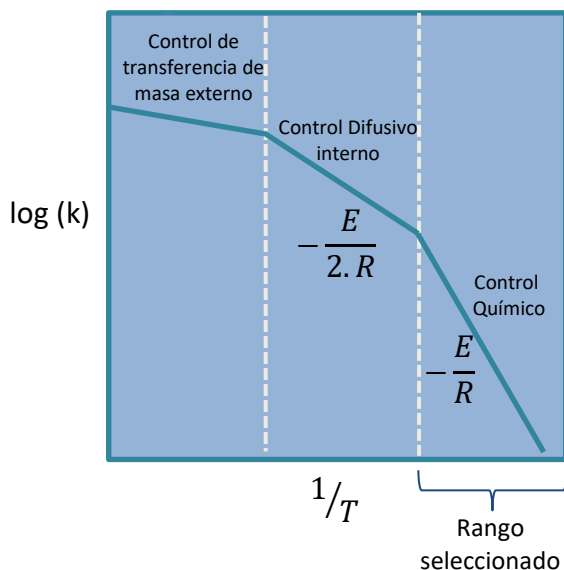
En la Figura 9 B) se muestra la variación de la conversión de la reacción en función del tamaño de partículas catalíticas empleadas. Puede verse que, el hecho de trabajar con partículas de diámetro grande, afecta tanto al transporte externo como interno de materia y energía; conduciendo a una caída en la conversión de la reacción. A partir de un determinado diámetro máximo y para valores inferiores al mismo, se observa la constancia en la conversión, debiéndose seleccionar el mismo para producir la reacción en ausencia de estas limitaciones.

La ausencia de limitaciones difusionales en partículas catalíticas pequeñas se explica a partir del número adimensional característico de sistemas heterogéneos sólido-fluido, denominado módulo de Thiele, el cual toma valores bajos para partículas catalíticas pequeñas, obteniéndose un factor de efectividad cercano a la unidad. No obstante, trabajar con partículas extremadamente pequeñas puede conducir a una gran pérdida de carga en el reactor por taponamiento. Así, resulta aconsejable el empleo del valor óptimo señalado como  $D_p$  máximo.

### c) Temperatura

La determinación de la velocidad de reacción o de la constante de velocidad de reacción, en función de la temperatura nos permite analizar la influencia de las limitaciones de transporte externo e interno. En términos generales, a elevadas temperaturas las velocidades de reacción son grandes, ya que aumentan en forma exponencial con la temperatura. Por otra parte, bajas temperaturas conducen a bajas velocidades de reacción, existiendo en estos casos control químico. Este análisis posibilita seleccionar el rango de temperaturas de trabajo dentro del cual no existen limitaciones de transporte externo ni interno.

La Figura 10 muestra la variación de la constante cinética de la velocidad de reacción en función de  $1/T$ , expresado en  $K^{-1}$ . El gráfico constituye un típico gráfico de Arrhenius, a partir del cual es posible obtener la energía de activación. Cuando existe control químico, la pendiente de la recta resulta igual a  $-E/R$  de donde es posible obtener la energía de activación de la reacción. Si la difusión interna es el fenómeno que controla el proceso la energía de activación cae a la mitad de la que se obtendría en caso de existir control químico. Cuando domina el proceso la transferencia externa de materia, los valores de energía de activación son muy bajos, de una pocas kcal/mol [8, 10].



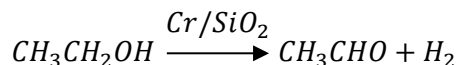
**Figura 10:** Logaritmo de la constante cinética de velocidad de reacción vs  $1/T$

#### 3.3.5.1 Ejemplo 3

Se desea realizar un estudio cinético de la reacción de deshidrogenación de etanol, para obtener acetaldehído e hidrógeno, sobre un catalizador de cromo soportado

en sílice que posee un 2,5% en peso del metal. Para ello, deben determinarse las condiciones de trabajo bajo las cuales las medidas no se encuentran influenciadas por los fenómenos difusivos. El material catalítico empleado posee partículas lo suficientemente pequeñas como para eliminar la resistencia al transporte externo e interno ocasionado por este parámetro; ya que se encuentran en el rango entre 60 a 100 mesh, que corresponde a un diámetro de partículas entre 0,25 y 0,149 mm, respectivamente. No obstante, se requiere realizar la selección de un caudal de trabajo y de un rango de temperaturas de trabajo que aseguren la ausencia de estas limitaciones.

La reacción es:



Para ello, se empleó un reactor diferencial con masas de catalizador que oscilan entre 15 a 55 mg. La temperatura de reacción fue de 320°C, la presión parcial de etanol de 0,05 atm y se usó N<sub>2</sub> como gas de transporte.

Las velocidades de reacción, determinadas experimentalmente en función del caudal y expresadas en moles de acetaldehído producido por segundo y mol de cromo, son:

$F_{0,N_2}$ (mL/min)	50	100	150	180	210
$r$ mol ald. / (s.mol Cr)	$3,72 \cdot 10^{-3}$	$6,33 \cdot 10^{-3}$	$7,32 \cdot 10^{-3}$	$7,73 \cdot 10^{-3}$	$7,72 \cdot 10^{-3}$

Seleccione el caudal de nitrógeno óptimo para realizar las medidas.

### Solución:

Realizamos un gráfico similar al de la Figura 9 A, en este caso de la velocidad de reacción en función del caudal de N<sub>2</sub>, dado que  $r$  es directamente proporcional a la conversión (ecuación (17)).

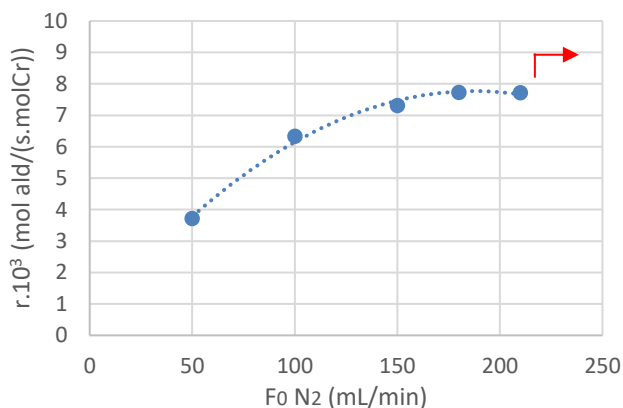
La Figura 11 muestra que a bajos caudales la velocidad de reacción es baja; luego, crece al incrementarse el caudal y para valores superiores a los 180 mL/min se observa una constancia de la misma. Por este motivo se selecciona el valor:

$$F_{0\min} = 180 \text{ mL/min.}$$

Seleccionado  $F_0$ , se procede a determinar la velocidad de reacción a distintas temperaturas manteniendo el flujo molar de etanol constante. Los resultados se reportan en la Tabla 6.

Considerando que la variación de la velocidad de reacción con la temperatura se produce a través de la variación exponencial de la constante de velocidad de

reacción con esta variable (Fig. 12), graficamos el logaritmo natural de la velocidad de reacción en función de la inversa de la temperatura, expresada en ( $K^{-1}$ ).

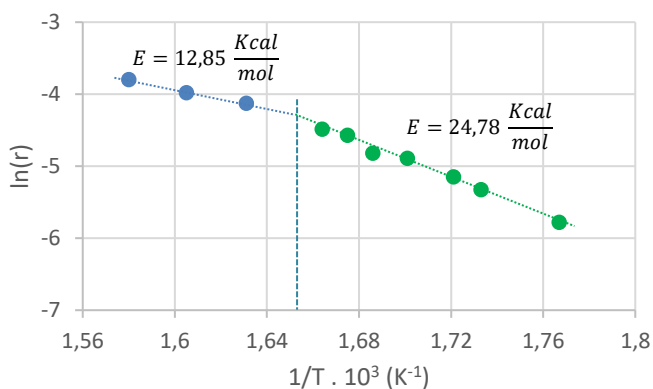


**Figura 11:** Velocidad de reacción en función del caudal de gas de transporte

**Tabla 6:** Velocidad de reacción en función de la temperatura

T (°C)	360	350	340	328	324	320	315	308	304	293
r.10 <sup>3</sup> (*)	22,370	18,630	16,083	11,243	10,337	8,043	7,506	5,799	4,844	3,089

\*Las unidades de r son moles acetaldehído/(s . mol cromo)



**Figura 12:** Gráfico de Arrhenius para un catalizador de Cr/SiO<sub>2</sub>, en la reacción de deshidrogenación de etanol

Puede observarse que, en el rango a bajas temperaturas (330 a 290°C), la energía de activación toma un valor de 24,78 Kcal/mol, en tanto que, a mayores temperaturas (335 a 360°C), la misma cae a un valor de 12,85 Kcal/mol, manifestando la presencia de fenómenos difusivos internos.

Se selecciona el rango de temperaturas entre 290 a 330°C.

Los datos experimentales del Ejemplo 2 fueron tomados de Parentis, M., Tesis Doctoral, (2002) [11].

## Bibliografía

1. **Fogler, H. S.**; “Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas”. Pearson Education, México (2008).
2. <https://www.studocu.com/es/document/universidad-de-las-palmas-de-gran-canaria/cinetica-quimica/capitulo-5-cinetica-quimica/10258844>. Capítulo 5 – Obtención de cinéticas de reacción a partir de datos experimentales. Universidad de Palma de Gran Canaria. Año académico 2020.
3. **Castro, A.; de Miguel, S.; Garetto, T.; Sad, M.**; “Reactores Químicos: Curso Introductorio”. Ediciones UNL, Santa Fe, Argentina (2020).
4. **Levenspiel O.**; “El Omnilibro de los Reactores Químicos”, 1ª Re-impresión, Reverté S.A., 2002.
5. **Anderson, Robert B.**; “Kinetics of Catalytic Reactions”. Elsevier, Inc.; Experimental Methods in Catalytic Research, Physical Chemistry: A Series of Monographs, (1-43). Academic Press, Inc. (1968).
6. **Parentis M, Bonini N., Gonzo E.** (1993, noviembre). Estudio preliminar de la cinética de la reacción de deshidrogenación de etanol sobre catalizadores de Cu/SiO<sub>2</sub>. VIII Jornadas Argentinas de Catálisis, Mar del Plata, Argentina.
7. **Parentis M., Gonzo E., Bonini N.** (1995, septiembre). Estudio de la cinética de la reacción de deshidrogenación de Etanol sobre catalizadores de Cu/SiO<sub>2</sub>. IX Jornadas Argentinas de Catálisis, Salta, Argentina.
8. **Gonzo, E.E.**; “Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea”. EUNSa, Salta, Argentina, 2011.
9. **Gonzo E., Parentis M.** (1998, octubre). Análisis Teórico y Experimental de las Limitaciones de Transporte en la Reacción de Deshidrogenación de Etanol sobre Catalizadores de Cu/SiO<sub>2</sub>. VII Congreso Latinoamericano de Transferencia de Calor y Materia, Salta, Argentina.



10. **Boudart, M. y G. Djega-Mariadasson**; "Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions", Princeton University Press, Princeton (1984).
11. **Parentis, M.** (2002). Desarrollo de catalizadores de Cr/SiO<sub>2</sub> por técnicas de deposición de complejos. Reacciones de aplicación. Tesis de Doctorado. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Salta.

# Capítulo 4

## Reactores Heterogéneos

### Introducción General

En este capítulo estudiaremos las reacciones en las que interviene más de una fase, que conforman mayoritariamente los casos existentes en la industria química actual. En estos sistemas, que reciben el nombre de heterogéneos, la velocidad de reacción intrínseca se ve afectada por las velocidades de transferencia de las especies entre las fases presentes.

Los sistemas heterogéneos sólido – fluido pueden clasificarse en catalíticos y no catalíticos. En los primeros, el catalizador interviene activamente en la reacción mejorando la velocidad de la misma, sin embargo, al tratarse de una magnitud conservada no se consume. Los reactivos y productos se encuentran en fase fluida e interactúan con el sólido catalítico.

En contraposición, en los sistemas sólido no catalítico – fluido, los reactivos están presentes en distintas fases. La eficiencia de la reacción química dependerá del contacto entre los reactivos para lo cual los mismos deberán trasladarse hasta llegar al lugar donde se produce la reacción, de manera que esta última se encuentra acoplada con el fenómeno de transferencia de materia.

Detalles de la cinética de estas reacciones (catalizadas o no) se darán en los apartados en los que se tratan cada uno de estos sistemas y el diseño de los reactores donde se llevan a cabo las mismas.

Finalmente, son también de gran interés los sistemas conformados por dos fases fluidas en una de las cuales ocurre reacción química entre los reactivos contenidos en ella y otro proveniente de la otra fase fluida. Puede tratarse de un gas y un líquido, o bien de dos líquidos inmiscibles.

En lo que respecta al modelo de flujo en sistemas heterogéneos, pueden establecerse distintas combinaciones entre las fases, por ejemplo, en caso de existir dos fases podría considerarse flujo en pistón en ambas fases, flujo en pistón en una y mezclado perfecto en la otra o mezcla perfecta en ambas.

# Parte 1

## Reactores Sólido Catalítico - Fluido

### 4.1 Reactores Sólido Catalítico – Fluido

#### 4.1.1 Descripción de los sistemas sólido catalítico – fluido

##### 4.1.1.1 Introducción

La catálisis por sólidos o catálisis heterogénea es de gran importancia. Se estima que el 90% de todos los productos químicos producidos comercialmente involucran catalizadores en alguna etapa del proceso de su fabricación. Más del 99% de la producción mundial de combustibles ocurre a través del craqueo catalítico de fracciones del petróleo y de otras reacciones catalíticas tales como hidro craqueo, reformado de naftas, alquilación, hidrotratamiento. En tanto que de los nuevos procesos industriales más del 90% son catalíticos.

En la Tabla 1 se presentan algunos procesos catalíticos de importancia a nivel industrial y el catalizador más comunmente empleado en el procedimiento.

**Tabla 1:** Procesos catalíticos de interés industrial [1-8]

Reactivos	Productos	Catalizador	Área de la Industria
Hidrocarburos de petróleo más pesados	Fragmentos más livianos (craqueo catalítico)	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Metal/Zeolita	Petróleo

Nafta pesada	Gasolina reformada de mayor octanaje (reformado de naftas)	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Petróleo
N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	Amoníaco	Magnetita/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Petroquímica
CO, H <sub>2</sub>	Metanol	Cu/ZnO	Petroquímica
CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	CO, H <sub>2</sub> (principalmente) (reformado con vapor)	Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ru-Pt/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Petroquímica
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , O <sub>2</sub>	Óxido de etileno (oxidación)	Ag soportada	Petroquímica
CH <sub>3</sub> OH, O <sub>2</sub>	Formaldehído (oxidación)	Ag soportada	Petroquímica
o-Xileno, O <sub>2</sub>	Anhídrido Ftálico (oxidación)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	Petroquímica
n-Butano, O <sub>2</sub>	Anhídrido Maleico (oxidación)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Petroquímica
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , NH <sub>3</sub> , O <sub>2</sub>	Acrilonitrilo (amoxidación)	Bi o Mo/SiO <sub>2</sub>	Petroquímica
Etilbenceno	Estireno (deshidrogenación)	Óxidos de Fe promovidos con K y Cr	Petroquímica
Nitrobenceno	Anilina (hidrogenación)	NiS <sub>2</sub> Cu, Mg o Fe soportados	Petroquímica
Ciclohexeno	Ciclohexano (hidrogenación)	Pt o Ni soportados	Petroquímica
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , HCl, O <sub>2</sub>	Cloruro de vinilo (oxiclorinación)	CuCl <sub>2</sub>	Petroquímica
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Polietileno (proceso Phillips)	CrO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Petroquímica
Etanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, Ciclohexanol	Aldehídos y Cetonas	Cr/SiO <sub>2</sub>	Petroquímica
SO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Ácido Sulfúrico	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Productos químicos básicos
NH <sub>3</sub> , O <sub>2</sub>	Ácido Nítrico	Pt-Rh	Productos químicos básicos
Gases de escape de motores: NO <sub>x</sub> , CO, Hidrocarburos	Gases depurados: CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub>	Pt-Rh-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Control de emisión de motores de vehículos
H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O y energía eléctrica (celda de combustible)	Electrodos de Ti poroso con una capa de Pt	Naves espaciales

#### **4.1.1.2 Adsorción en superficies sólidas**

Las superficies sólidas pueden concebirse como estructuras homogéneas, en las cuales los átomos ocupan posiciones definidas que se repiten con regularidad. Sin embargo, la superficie de un sólido posee defectos adquiridos durante su proceso de formación u ocasionados por procesos sufridos una vez formado el material. La presencia de estas irregularidades es importante en el estudio de los procesos superficiales, ya que los átomos involucrados en las mismas son más reactivos, pudiendo atraer a otros átomos o moléculas del seno de la fase gaseosa o líquida que los rodea [9-11].

Cuando una molécula de gas choca con la superficie de un sólido, puede regresar al seno de la fase gaseosa o quedar fijada sobre la superficie. En el último caso mencionado, la molécula puede mantenerse fija (adsorción), sufrir una reacción química, disolverse en el interior del sólido (proceso denominado absorción) o difundir sobre la superficie.

Se define la adsorción como el proceso de unión de una molécula procedente de otra fase, gaseosa o líquida, a la superficie de un sólido.

Las fuerzas involucradas en la adsorción son de dos clases, físicas y químicas. Las mismas dan origen a dos tipos de adsorción la fisisorción y la quimisorción, no obstante, es frecuente observar comportamientos intermedios.

La adsorción física o fisisorción siempre involucra fuerzas de atracción - repulsión tipo Van der Waals. También puede adicionarse al efecto anterior las atracciones debidas a dipolos permanentes entre las moléculas adsorbidas. Esta adsorción es también conocida como adsorción de Van der Waals y se caracteriza por tener calores de adsorción relativamente bajos, del orden del calor de condensación del adsorbato. El equilibrio entre el sólido y el gas es reversible y se alcanza rápidamente cuando se cambia la temperatura o la presión. Al aumentar la temperatura disminuye considerablemente la adsorción.

Los estudios de adsorción física se emplean para la determinación de propiedades de sólidos catalíticos, tales como la superficie específica y la distribución de tamaño de poros de materiales porosos.

La adsorción física no da cuenta de la actividad catalítica dado que no conduce a una gran disminución de la energía de activación del proceso de adsorción, que de por sí, es muy baja. Sin embargo, desde el punto de vista catalítico, la fisisorción permite concentrar moléculas de una sustancia en una superficie, por lo que resulta valiosa para reacciones que involucren dos reactivos uno adsorbido químicamente y otro fisisorbido.

En la adsorción química o quimisorción se lleva a cabo una transferencia de electrones entre el sólido y la molécula adsorbida y efectivamente se forma un compuesto químico, pero este es confinado a una única capa de átomos o moléculas sobre la superficie del sólido. Se puede decir entonces que las fuerzas de

valencia están involucradas en la quimisorción.

Los calores de adsorción de procesos de quimisorción son los comunes para las reacciones químicas, es decir del orden de 15 a 100 Kcal/mol (negativos). La quimisorción es casi siempre irreversible puesto que se forma un compuesto superficial, el cual se deberá destruir para volver a generar al adsorbato y al adsorbente original.

La quimisorción explica el efecto catalítico de las superficies sólidas ya que muestran una disminución considerable de la energía de activación del proceso, con relación a la que se obtendría llevando a cabo la reacción en fase homogénea. En la Tabla 2 se resumen las características que definen a ambos tipos de adsorción.

**Tabla 2:** Diferencias entre Fisisorción y Quimisorción

Características	Fisisorción	Quimisorción
Interacciones moleculares	Débiles. Tipo Van der Waals	Fuertes. Enlace químico covalente
$\Delta H_{\text{adsorción}}$	Proceso exotérmico, calor liberado semejante a la entalpía de condensación de la sustancia adsorbida. 0,5 – 10 Kcal/mol, negativas	Entalpías de quimisorción del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos. 15 – 100 Kcal/mol, negativas
Tipo de Proceso	Reversible No específico	Casi siempre irreversible Específico
$E_{\text{activación}}$ del proceso	$\approx 0$	$\gg 0$
Estructura de las especies adsorbidas	La molécula fisisorbida mantiene su identidad	La molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica que en fase gaseosa
Nº de capas de adsorción	Multicapas	Monocapa
Productos de desorción	Idénticos a los adsorbidos	Diferentes a los adsorbidos

#### 4.1.1.3 Propiedades físicas de los catalizadores

Se presentan en este apartado propiedades físicas de los catalizadores que serán empleadas para el diseño de reactores catalíticos de lecho fijo. Estas propiedades afectan el transporte de masa y energía en las partículas catalíticas, y, por ende, la velocidad de reacción [9, 12].

Del balance de materia para un reactor tubular para reacciones homogéneas (ecuación (51), capítulo 2) se obtiene:

$$W_1^0 \cdot \frac{dX}{dV} = r \quad (1)$$

Donde la velocidad de reacción se expresa en moles por unidad de volumen y unidad de tiempo.

Para reacciones catalíticas heterogéneas, la velocidad de reacción puede estar expresada por unidad de masa de catalizador o por unidad de área superficial del sólido, que involucran a propiedades de estos materiales tales como densidad del lecho catalítico y área superficial del catalizador.

La ecuación (1) se transforma en:

$$W_1^0 \cdot \frac{dX}{dV} = r_{wcat} \cdot \rho_L \quad (2)$$

Donde  $r_{wcat}$  se expresa:

$$r_{wcat} [=] \frac{\text{mol}}{(\text{masa de catalizador} \cdot \text{tiempo})}$$

Y  $\rho_L$  es la densidad del lecho catalítico.

O bien:

$$W_1^0 \cdot \frac{dX}{dV} = r_s \cdot S_g \cdot \rho_L \quad (3)$$

Donde  $r_s$  se expresa:

$$r_s [=] \frac{\text{mol}}{(m^2 \text{ cat. tiempo})}$$

Y  $S_g$  es la superficie específica del catalizador.

El área superficial de un sólido catalítico tiene un efecto muy marcado sobre la cantidad de gas adsorbido y sobre la actividad catalítica. Además de este parámetro, existen otros que también afectan a la actividad tales como la densidad del material, el volumen de espacios vacíos por unidad de masa del sólido, la fracción de espacios vacíos, el tamaño de los poros y su distribución.

Existen tres tipos de densidades. La densidad del sólido compacto, también denominada densidad química, se calcula como la masa del sólido dividida por el volumen ocupado por el sólido compacto:

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} \quad (4)$$

Si el sólido es poroso en forma de partículas catalíticas finamente divididas o aglomerados de partículas conformando una pastilla, tendrá una densidad menor ya que, a igual masa, se calcula como la masa del sólido dividida por el volumen de la partícula o pastilla:



$$\rho_p = \frac{m_s}{V_p} \quad (5)$$

Finalmente, se define como densidad del lecho catalítico a la masa de las partículas que conforman el lecho dividido por el volumen del lecho:

$$\rho_L = \frac{m_s}{V_{Lecho}} \quad (6)$$

Resultando esta última la menor de todas.

Por otra parte, tenemos dos tipos de porosidades, la porosidad de las partículas o pastillas y la porosidad del lecho catalítico. La primera de ellas se define como:

$$\varepsilon_p = \frac{V_{poros}}{V_p} = \frac{V_p - V_s}{V_p} = 1 - \frac{V_s}{V_p} \quad (7)$$

Y en función de las densidades:

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s} \quad (8)$$

La porosidad de la partícula también puede determinarse si el conoce el volumen de espacios vacíos por unidad de masa de catalizador, propiedad denominada volumen específico ( $V_g$ ), y la densidad de la partícula, como:

$$\varepsilon_p = V_g \cdot \rho_p \quad (9)$$

Por otra parte, se define la porosidad del lecho como el volumen vacío entre partículas dividido por el volumen del lecho:

$$\varepsilon_L = \frac{V_{entre\ partículas}}{V_{Lecho}} \quad (10)$$

La superficie externa de las partículas catalíticas es pequeña con relación a la superficie interna provista por los poros, vale decir que, la superficie de una pastilla catalítica corresponde preponderantemente a los poros del interior de las mismas. La superficie externa, resulta así despreciable. La superficie específica de un catalizador ( $S_g$ ), que se determina experimentalmente a través de medidas de adsorción de  $N_2$ , incluye la superficie externa y la interna disponible en los poros. La distribución del tamaño de poros puede también ser determinada por adsorción de  $N_2$ . Sin embargo, en ocasiones es suficiente contar con el diámetro promedio de los poros, en lugar de su distribución. Suponiendo que los poros de una partícula catalítica son rectos, cilíndricos, no interconectados, de igual diámetro y la misma longitud, el diámetro promedio de poros puede determinarse a partir de medidas

de la superficie específica y el volumen específico. Planteando ecuaciones para la superficie total y el volumen total de poros de las partículas hipotéticas y asimilándolos a la superficie y volumen de una partícula real se tiene:

$$m_s \cdot S_g = (\pi \cdot \bar{D}_p \cdot L_p) \cdot n_p$$

$$m_s \cdot V_g = \left( \pi \cdot \frac{\bar{D}_p^2}{4} \cdot L_p \right) \cdot n_p$$

Donde  $n_p$  es el número de poros por partícula. Dividiendo las ecuaciones se obtiene el diámetro medio de poros de la partícula catalítica hipotética considerada:

$$\bar{D}_p = \frac{4 \cdot V_g}{S_g} \quad (11)$$

#### 4.1.1.4 Etapas presentes en una reacción catalítica

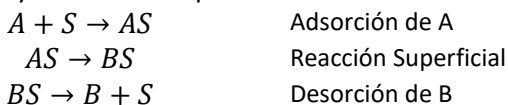
En las reacciones catalíticas heterogéneas, tanto los reactivos como los productos de las reacciones que se llevan a cabo deben superar una serie de etapas de transporte antes y después de producirse las etapas que caracterizan a la transformación (o reacción) química.

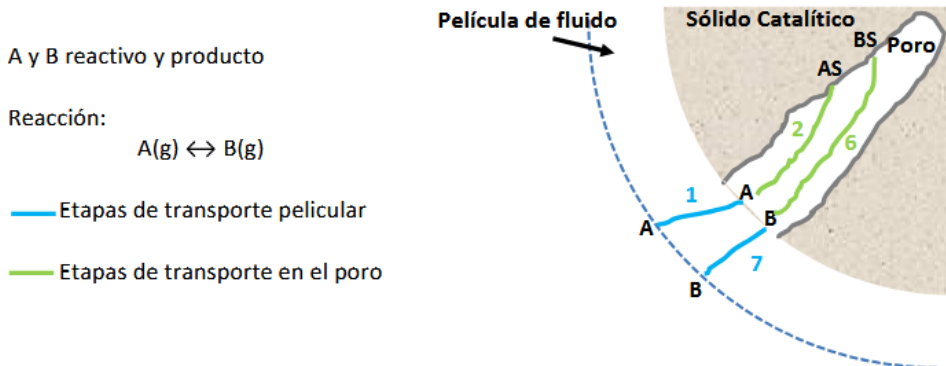
El poder cuantificar el efecto de cada una de las etapas previas y posteriores a la reacción química o verificar si las mismas introducen limitaciones importantes o no, es de fundamental importancia en la ingeniería de los reactores químicos.

El proceso global que se lleva a cabo en un material catalítico poroso involucra la siguiente serie de etapas [9, 12-13], que se muestran en la Figura 1:

- 1) Difusión de los reactivos desde el seno de la fase fluida hasta la superficie externa de la pastilla catalítica.
- 2) Difusión de los reactivos en los poros del catalizador.
- 3) Adsorción de los reactivos.
- 4) Reacción Superficial.
- 5) Desorción de los productos.
- 6) Difusión de los productos en los poros hacia el exterior de la pastilla.
- 7) Difusión de los productos desde la superficie externa de la pastilla hacia el seno de la fase fluida que la rodea.

Las etapas 3, 4 y 5 corresponden a la transformación química y son tenidas en cuenta en la cinética de la reacción, cuyo mecanismo podría ser:





**Figura 1:** Representación esquemática de las etapas de transporte pelicular y en los poros

Donde S son los sitios libres del catalizador.

De las restantes podemos ver que ocurren dos procesos difusionales importantes en catálisis:

- Una transferencia de materia y energía desde el seno de la fase fluida y hacia el borde externo de la partícula catalítica (Etapas 1) y desde el borde externo de la partícula catalítica y hacia el seno de la fase fluida (Etapas 7).
- Un transporte de materia y energía por el interior del poro del sólido catalítico (Etapas 2 y 6).

#### 4.1.1.5 Mecanismo de transporte interno. Factor de efectividad.

En un sistema homogéneo la velocidad de reacción determinada no posee la influencia de los fenómenos de transporte entre fases y recibe el nombre de velocidad de reacción intrínseca. Si se trata de un sistema catalítico heterogéneo, debemos considerar la existencia de gradientes de concentración y temperatura, tanto dentro de la partícula catalítica como en la película de fluido que la rodea.

Analizaremos en primer lugar el efecto de la difusión interna de materia y energía en la partícula catalítica y en el apartado siguiente la influencia de los fenómenos difusivos externos a la misma, que se producen en la capa límite.

En el primer caso mencionado, se emplea el concepto de velocidad de reacción efectiva o velocidad observable, para hacer alusión a la velocidad de reacción influenciada por los gradientes de concentración y/o temperatura, y se define el factor de efectividad de la partícula como el cociente entre la velocidad de reacción efectiva ( $r_{ef}$ ) y la intrínseca, determinada en ausencia de limitaciones de transporte de materia y calor y evaluada bajo condiciones de concentración y temperatura

existentes sobre la superficie externa de la partícula ( $r_e$ ) [12, 14-15]. Así, el factor de efectividad resulta:

$$\eta = \frac{r_{ef}}{r_e} \quad (12)$$

Este parámetro muestra cómo la velocidad de reacción se ve afectada por los frenos que la pastilla presenta a la difusión de calor y materia. Si los frenos difusivos son importantes, la velocidad de reacción efectiva será menor a la velocidad sobre la superficie externa. En este caso el factor de efectividad será menor que 1, salvo algunos casos correspondientes a reacciones exotérmicas. Si no existen frenos difusivos, entonces  $r_{ef}$  será igual a  $r_e$  y el factor de efectividad tomará el valor de 1. El factor de efectividad depende del número adimensional característico de sistemas heterogéneos sólido catalítico – fluido, denominado Módulo de Thiele y definido como:

$$h = L_c \cdot \sqrt{\frac{r_e}{D_{1ef} \cdot C_{1e}}} \quad (13)$$

O bien el Módulo de Thiele generalizado, expresado como:

$$h = \frac{V_p}{S_x} \cdot \sqrt{\frac{r_e}{D_{1ef} \cdot C_{1e}}} \quad (14)$$

Donde:

- $L_c$ : Longitud característica relacionada con el tamaño de la partícula catalítica
- $D_{1ef}$ : Difusividad efectiva del componente guía
- $C_{1e}$ : Concentración del componente guía sobre la superficie externa
- $V_p$ : Volumen de la partícula catalítica
- $S_x$ : Superficie externa de la partícula catalítica

Por ejemplo, si se tratara de una partícula esférica, se emplea como longitud característica el radio  $R$  de la misma, mientras que el cociente de  $V_p/S_x$  para la misma pastilla es igual al radio dividido tres ( $R/3$ ), en el caso correspondiente al Módulo de Thiele generalizado.

Si la velocidad de reacción estuviese expresada por unidad de masa de catalizador o por unidad de área superficial del sólido, deberá multiplicarse  $r_e$  por  $\rho_L$  o por  $(S_g \cdot \rho_L)$ , respectivamente, de manera de asegurar que el módulo de Thiele permanezca adimensional.

La difusividad efectiva surge de realizar correcciones a la difusividad en un medio homogéneo ( $D_1$ ), teniendo en cuenta los parámetros texturales del material

catalítico, tales como la porosidad ya definida en la ecuación (7), la tortuosidad cuyo origen se atribuye a la no linealidad del camino de difusión dentro de la estructura porosa y el factor de constricción que tiene en cuenta la no uniformidad del diámetro de los poros. Los dos últimos factores mencionados se tienen en cuenta a través del parámetro  $\tau$ .

De manera que la difusividad efectiva puede determinarse como:

$$D_{1\,ef.} = \frac{D_1 \cdot \varepsilon_p}{\tau} \quad (15)$$

Por otra parte, la difusión de la sustancia 1 a través de los poros puede llevarse a cabo según alguno de los siguientes mecanismos: difusión molecular, difusión Knudsen o un mecanismo intermedio entre ambos. A presiones elevadas o cuando los sólidos poseen poros de gran diámetro, es decir, cuando el camino libre medio de las moléculas es menor que el diámetro de los poros, los choques entre las moléculas serán mucho más frecuentes que con las paredes del poro y la difusión será del tipo molecular ( $D_{1,M}$ ). Por otra parte, cuando los poros son suficientemente pequeños y la presión relativamente baja, de manera que el camino libre medio de las moléculas que difunden es igual o mayor que el diámetro del poro, el mecanismo de transporte involucrado es la difusión Knudsen ( $D_{1,K}$ ). Finalmente, si la característica del sistema poroso es tal que el camino libre medio está próximo al diámetro de los poros, deberemos utilizar un coeficiente de difusión que es intermedio entre ambos casos ( $D_1$ ), calculado como:

$$\frac{1}{D_1} = \frac{1}{D_{1,M}} + \frac{1}{D_{1,K}} \quad (16)$$

Mayor información sobre los mecanismos de difusión: molecular, Knudsen, difusión superficial, por flujo forzado y configuracional o restringida, como el cálculo de difusividades efectivas, pueden verse en Gonzo, E.E. (2011) [13].

El módulo de Thiele relaciona la velocidad de reacción intrínseca, evaluada en la superficie externa de la pastilla catalítica, que es el máximo valor que puede tomar la misma, con la velocidad de difusión. Si  $h$  es alto significa que la velocidad de reacción es elevada y el coeficiente de difusión es bajo, lo cual indica que el proceso será controlado por la difusión interna. Si el módulo de Thiele es bajo, la velocidad de reacción será baja y el coeficiente de difusión elevado, por lo que el proceso será controlado por la reacción química.

Además, como el módulo de Thiele es directamente proporcional al tamaño de la pastilla, a través de la longitud característica, es evidente que la disminución del tamaño de las partículas o pastillas de catalizador permitirá incrementar el factor de efectividad.

Pueden emplearse diferentes expresiones para el módulo de Thiele y para el factor de efectividad dependiendo de la cinética de la reacción y de la geometría de la pastilla catalítica. Mencionamos aquí solo algunas de ellas.

Para una cinética de primer orden e irreversible, pastilla isotérmica y geometría plana, el Módulo de Thiele viene dado por la ecuación (13) o (14) y la expresión del factor de efectividad es:

$$\eta = \frac{\tanh(h)}{h} \quad (17)$$

Esta expresión del factor de efectividad muestra que cuando el módulo de Thiele es muy bajo, (valores de  $h < 0,2$ ) el factor de efectividad es aproximadamente 1, por lo tanto, el sistema está controlado por la reacción química. Por otra parte, cuando  $h$  es muy grande (valores de  $h > 3$ ), el factor de efectividad es muy bajo y las resistencias internas al transporte de masa controlan el proceso.

Para una cinética de orden  $n$  e irreversible, pastilla isotérmica y geometría plana, las expresiones de ambos parámetros son:

$$h = L_c \cdot \sqrt{\frac{k \cdot C_{1e}^{\alpha-1}}{D_{1ef}}} \quad y \quad \eta = \left[ \frac{2}{(\alpha+1)} \right]^{1/2} \cdot \frac{1}{h} \quad \text{cuando } h \rightarrow \infty \quad (18)$$

Donde  $\alpha$  es el orden de reacción y la expresión del factor de efectividad es válida para valores de  $h \rightarrow \infty$ , que corresponde a valores de  $h$  superiores 3, región en la cual existe control difusivo interno.

Para otras cinéticas de reacciones catalíticas, características de estos sistemas, tales como de tipo Langmuir, Langmuir – Hinshelwood, Eley – Rideal, etc. el modo de determinar el factor de efectividad puede consultarse en el libro de texto de Gonzo E.E., (2011) [13].

Se han derivado también expresiones analíticas del factor de efectividad para distintas geometrías de pastillas. La más comúnmente empleada es la geometría esférica para la cual, en un sistema isotérmico con reacción de primer orden:

$$h = R \cdot \sqrt{\frac{r_e}{D_{1ef} \cdot C_{1e}}} \quad y \quad \eta = \frac{3}{h} \left( \frac{1}{\tanh(h)} - \frac{1}{h} \right) \quad (19)$$

Donde  $R$  es el radio de la esfera.

Para evaluar los efectos difusionales provocados por la temperatura y su influencia en la determinación del factor de efectividad, se realiza un balance conjunto de masa y energía en un elemento diferencial de la pastilla catalítica, haciendo uso de los parámetros de transporte efectivos, difusividad efectiva y conductividad térmica efectiva ( $k_{ef}$ ). La integración de las ecuaciones de cambio, acopladas a

través de la velocidad de reacción, conducen a la siguiente relación entre el gradiente térmico y el de materia en el interior de la pastilla:

$$(T - T_e) = \frac{-\Delta H_r}{\alpha_1} \cdot \frac{D_{1ef.}}{k_{ef.}} (C_1 - C_{1e}) \quad (20)$$

Donde:

T: Temperatura en algún punto en el interior de la partícula/pastilla

$T_e$ : Temperatura sobre la superficie externa de la partícula/pastilla

$\Delta H_r$ : Calor de reacción

$\alpha_1$ : Coeficiente estequiométrico del reactivo guía

$C_1$ : Concentración puntual del componente guía en el interior de la partícula/pastilla

Donde  $\Delta T = (T - T_e)$  resulta máximo, cuando la concentración en el interior de la pastilla caiga a cero, es decir,  $C_1 = 0$ :

$$\Delta T_{max} = \frac{\Delta H_r}{\alpha_1} \cdot \frac{D_{1ef.}}{k_{ef.}} \cdot C_{1e} \quad (21)$$

La determinación de  $\Delta T_{max}$  permite evaluar la importancia de los efectos térmicos dentro de la pastilla. Si el calor de reacción es bajo y la conductividad térmica efectiva es elevada, los mismos podrán ser despreciados. En caso contrario deberá determinarse  $\eta$ .

Para el caso de sistemas no isotérmicos no es posible obtener soluciones analíticas del factor de efectividad; las soluciones se obtienen por simulación numérica. Los resultados permiten construir gráficos que requieren de tres números adimensionales para su utilización: el módulo de Thiele, el número de Arrhenius ( $\gamma$ ) y el parámetro  $\delta_T$ , denominado número de Prater. Los dos últimos parámetros mencionados se definen como:

$$\gamma = \frac{E}{R \cdot T_e} \quad y \quad \delta_T = \frac{-\Delta H_r}{\alpha_1} \cdot \frac{D_{1ef.}}{k_{ef.}} \cdot \frac{C_{1e}}{T_e} \quad (22)$$

Donde  $E$  es la energía de activación de la reacción.

En el caso de reacciones exotérmicas, existe un efecto de compensación entre el incremento de la velocidad de reacción en el interior de la pastilla por aumento de la temperatura y la disminución de la misma por disminución de la concentración del reactivo, pudiendo en algunos casos el primer efecto superar al segundo, obteniéndose factores de efectividad mayores a la unidad.

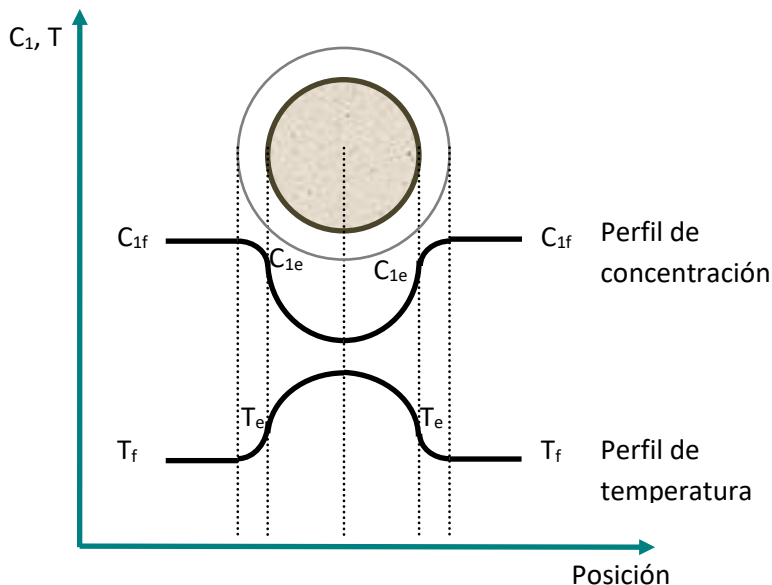
Un mayor detalle sobre la forma de calcular el módulo de Thiele y el factor de efectividad para la gran diversidad de casos existentes puede consultarse en textos

que tratan sobre cinética de reacciones catalíticas heterogéneas tales como: Gonzo E.E. (2011) [13], Gottifredi J.C. y col. (1986) [16], Smith J.M. (1991) [9], Missen R.W. y col. (1999) [17].

#### 4.1.1.6 Mecanismo de transporte externo. Factor de efectividad global.

Al definir el factor de efectividad se utilizó como velocidad de referencia, la velocidad de reacción calculada con las condiciones sobre la superficie externa de la pastilla, esto es con la concentración  $C_{1e}$  y a la temperatura  $T_e$ . Sin embargo, cuando la transferencia entre el fluido y el borde externo de la pastilla es del mismo orden de magnitud que el consumo por reacción química, existirá una variación de la concentración y de la temperatura en la película de fluido que rodea a la pastilla, de manera que estas propiedades sobre la superficie externa no son conocidas ni medibles experimentalmente. En estos casos deben emplearse como referencia las propiedades en el seno de la fase fluida, para la definición de un nuevo parámetro conocido como factor de efectividad global ( $\eta_g$ ) [12-13].

La situación se ilustra en la Figura 2, para el caso de una reacción exotérmica. La concentración  $C_{1e}$  no se conoce y debe calcularse en función de la concentración conocida  $C_{1f}$ , concentración en el seno de la fase fluida.



**Figura 2:** Perfil de concentración del reactivo y perfil de temperatura para una reacción exotérmica.



En estado estacionario, el flujo total del reactivo guía que llega a la pastilla debe ser igual al consumo del mismo por reacción química en la partícula catalítica, es decir:

$$k_g(C_{1f} - C_{1e}) \cdot S_x = r_{ef} \cdot V_p \quad (23)$$

Donde:

$k_g$ : Coeficiente de transferencia de materia

Teniendo en cuenta la definición del factor de efectividad:

$$\eta = \frac{r_{ef}}{r_e}$$

Y considerando reacción con cinética de 1º orden, irreversible e isotérmica tendremos:

$$k_g(C_{1f} - C_{1e}) \cdot S_x = \eta \cdot r_e \cdot V_p = \eta \cdot k \cdot C_{1e} \cdot V_p$$

De donde es posible obtener  $C_{1e}$ :

$$C_{1e} = \frac{C_{1f}}{\left(1 + \frac{\eta \cdot k \cdot L_c}{k_g}\right)}$$

Con  $L_c$  igual a la longitud característica ( $V_p/S_x$ ).

A continuación, reemplazaremos la constante cinética en función del Módulo de Thiele y el coeficiente de transferencia de materia en función del número Biot de materia:

$$k = \frac{h^2}{L_c^2} D_{1ef} \quad y \quad k_g = \frac{B_{im} \cdot D_{1ef}}{L_c}$$

Y obtenemos:

$$C_{1e} = \frac{C_{1f}}{\left(1 + \frac{\eta \cdot h^2}{B_{im}}\right)}$$

Por otra parte, definimos el factor de efectividad global  $\eta_g$  como la relación entre la velocidad de reacción efectiva y la velocidad de reacción calculada con los valores de las propiedades, concentración y temperatura, en el seno de la fase fluida ( $C_{1f}$  y  $T_f$ ):

$$\eta_g = \frac{r_{ef}}{r_f} \quad (24)$$

Este factor tiene en cuenta el control difusivo interno (en el interior de la estructura porosa de la partícula catalítica) y el control de transferencia de masa externa (a través de la película de fluido que rodea a la partícula).

A partir de la definición de factor de efectividad y factor de efectividad global se obtiene:

$$r_{ef} = \eta_g \cdot r_f = \eta_g \cdot k \cdot C_{1f}$$

$$r_{ef} = \eta \cdot r_e = \eta \cdot k \cdot C_{1e} = \frac{\eta \cdot k \cdot C_{1f}}{\left(1 + \frac{\eta \cdot h^2}{B_{im}}\right)}$$

E igualando:

$$\eta_g = \frac{\eta}{\left(1 + \frac{\eta \cdot h^2}{B_{im}}\right)} \quad (25)$$

Esta ecuación permite advertir que cuando el control externo es apreciable ( $k_g$  pequeño y  $B_{im}$  pequeño) el factor de efectividad global es menor que el factor de efectividad de la pastilla.

Con relación a la transferencia de calor entre el fluido y la pastilla catalítica, el planteo es análogo al realizado para la transferencia de materia.

En estado estacionario, el calor generado por la reacción química debe ser igual a la velocidad de transferencia de calor entre el catalizador y el fluido, es decir:

$$h_c \cdot (T_e - T_f) \cdot S_x = \Delta H_r \cdot r_{ef} \cdot V_p$$

Reemplazando  $r_{ef}$  obtenido a partir de la ecuación (23) se tiene:

$$k_g \cdot (C_{1f} - C_{1e}) (\Delta H_r) = h_c \cdot (T_e - T_f) \quad (26)$$

Donde:

$h_c$ : Coeficiente de transferencia de calor, (cal/(m<sup>2</sup>.s.K)).

$T_f$ : Temperatura en el seno de la fase fluida.

La expresión permite calcular la diferencia de temperatura a partir de la diferencia de concentraciones, obteniendo el coeficiente de transferencia de materia y calor por medio de correlaciones.

Si el problema difusional externo es importante,  $C_{1e} = 0$  y la diferencia de temperaturas resulta:

$$\Delta T_{max} = T_e - T_f = \frac{k_g}{h_c} \cdot C_{1f} \cdot (-\Delta H_r) \quad (27)$$

Se considera que el transporte de energía es despreciable cuando  $(T_e - T_f) < 5K$ . Las limitaciones de transferencia de materia y energía externas pueden subsanarse incrementando el caudal, dado que son función del número de Reynolds.

#### **4.1.2 Diseño de reactores catalíticos de lecho fijo**

##### **4.1.2.1 Introducción**

La función básica del reactor catalítico es establecer un contacto óptimo entre el catalizador y los reactivos de tal manera que la reacción progrese de forma adecuada [14].

Actualmente, en la industria química, el caso más frecuente es la catálisis por sólidos o catálisis heterogénea, en la cual los reactivos y productos forman parte de una corriente fluida (líquida o gaseosa) y el catalizador es un sólido inmerso en la fase fluida.

La catálisis por sólidos es de gran importancia. Su trascendencia se atribuye a una serie de ventajas, entre las que se pueden mencionar la facilidad en la separación del sólido del medio de reacción, la posibilidad de llevar a cabo la reacción a menor temperatura y presión, dado que el catalizador incrementa la velocidad de reacción con relación a la reacción sin catalizar y finalmente su especificidad, es decir aceleran una reacción en particular. Muchos procesos tecnológicos a gran escala serían imposibles sin catalizadores. Estos son ampliamente utilizados para la síntesis de plásticos, medicamentos, combustibles y alimentos. En particular, en la industria del petróleo juegan un papel de importancia en la refinación de crudo para la obtención de naftas, diésel y productos derivados.

La posibilidad de trabajar a bajas presiones y temperaturas simplifica el control del proceso y mejora la seguridad.

El contacto entre un reactivo gaseoso y un catalizador sólido puede hacerse de diversas maneras, siendo la más común que el sólido en forma de partículas se disponga en un lecho a través del cual el fluido circula.

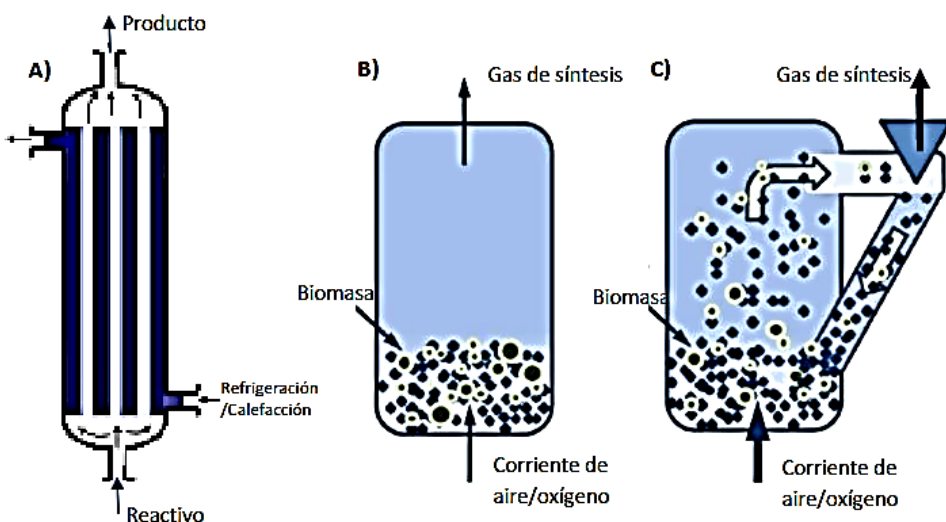
##### **4.1.2.2 Tipos de reactores catalíticos**

De acuerdo a la disposición del lecho se distinguen tres tipos de reactores: de lecho fijo, de lecho fluidizado y de lecho móvil (Figura 3) [14].

En el reactor de lecho fijo (Figura 3 A)) las partículas están inmovilizadas, y por lo tanto en estrecho contacto unas con otras. En lo que respecta al contacto sólido-fluido, el fluido circula por el espacio libre entre las partículas, siguiendo un modelo de flujo muy próximo al flujo en pistón. Si para la reacción a llevar a cabo es muy importante la eficacia en el contacto fluido-sólido, es aconsejable emplear un reactor de lecho fijo. Por otra parte, en lo referente al control de la temperatura, la conductividad de calor es baja en un lecho fijo. Esto puede conducir a la formación de perfiles axiales y/o radiales de temperatura en el lecho. En el caso de reacciones

muy exotérmicas pueden originarse zonas calientes, que afectan la estabilidad térmica del catalizador, pudiendo incluso desactivarlo.

En el reactor de lecho fijo, el tamaño de las partículas a seleccionar depende del compromiso existente entre dos parámetros, la pérdida de carga y la efectividad de la pastilla. La utilización de catalizadores con un tamaño de partículas muy pequeño, conducen a la formación de tapones asociados a los cuales habría grandes pérdidas de presión. Sin embargo, el factor de efectividad  $\eta$  estaría cercano a 1. La utilización de partículas grandes, reducen marcadamente la pérdida de carga, no obstante, la eficiencia de la pastilla es baja. De manera que se emplean emplean partículas que oscilan desde 1-2 mm a varios cm, así la pérdida de presión resulta aceptable, con factores de efectividad  $\eta > 0,5$ .



**Figura 3:** Reactores Catalíticos. A) Lecho Fijo. B) Lecho Fluidizado. C) Lecho móvil. Adaptados de referencias [18-19]

Finalmente, dado que los materiales catalíticos sufren desactivación durante el transcurso de la reacción, se aconseja la utilización de un reactor de lecho fijo solo cuando el fenómeno de desactivación es lento. El catalizador debe ser substituido en paradas programadas, en tanto que, resulta conveniente para salvar en parte esta dificultad realizar un sobredimensionamiento del reactor.

En un reactor de lecho fluidizado (Figura 3 B)), las partículas sólidas son suspendidas por una corriente de fluido, que se mueve a una velocidad lo suficientemente alta como para suspenderlas, venciendo el peso de las mismas, pero no tan elevada como para arrastrarlas, expulsándolas fuera del reactor. En estos reactores el

contacto gas – sólido no es muy efectivo, sin embargo, las temperaturas pueden igualarse rápidamente lo que hace posible trabajar en condiciones isotérmicas. Es posible trabajar con pequeños tamaños de partículas y permite la recirculación del sólido hacia otro lecho para su regeneración.

En un reactor de lecho móvil (Figura 3 C)), el fluido arrastra las partículas de catalizador, que conservan su posición relativa respecto a las otras partículas, pero son móviles con relación a las paredes del reactor. Entre sus principales características podemos destacar las siguientes: ambas fases siguen el modelo de flujo en pistón, no se deben emplear partículas catalíticas muy pequeñas para evitar la formación de aglomerados y es muy útil cuando el catalizador sufre una rápida desactivación y puede regenerarse de manera continua.

#### **4.1.2.3 Modos de operación de un reactor catalítico de lecho fijo**

Desde el punto de vista energético, se deberá analizar la naturaleza de la reacción, es decir, si la misma es exotérmica o endotérmica. En el primer caso se deberán evitar desarrollos elevados de la temperatura, por poseer esta variable un efecto desfavorable sobre la conversión de equilibrio y las propiedades del catalizador, tales como, la actividad y selectividad. Asimismo, puede conducir a la formación de zonas calientes e incrementar la peligrosidad de la operación. En el caso de reacciones endotérmicas la disminución de temperatura puede impactar sobre el apagado de la reacción [14].

Las operaciones posibles pueden clasificarse en adiabáticas y no adiabáticas, considerando que no exista intercambio de calor con el medio externo o sí lo haya, respectivamente.

En la operación adiabática, al no haber intercambio de calor con el exterior, la temperatura aumenta si la reacción es exotérmica y disminuye si es endotérmica. Si el catalizador está repartido en más de un lecho, dispuestos en serie, existe la posibilidad de ajustar la temperatura entre etapas. Esto puede realizarse a través de diversas metodologías: empleando intercambiadores de calor entre etapas, por inyección de la alimentación fría o bien por inyección de un gas inerte frío. El primer método mencionado se emplea tanto para reacciones exotérmicas como endotérmicas, en tanto que, los dos últimos se emplean en reacciones exotérmicas. El ajuste de la temperatura permite por un lado evitar las limitaciones impuestas por el equilibrio químico, incrementando la conversión de la reacción y, por otra parte, trabajar a velocidades de reacción relativamente altas, a fin de optimizar la cantidad de catalizador a emplear, disminuyendo el tamaño del reactor a diseñar. En una operación no adiabática, el control de la temperatura se ejerce realizando un intercambio de calor con el lecho. Es conveniente, que no se trate de un único lecho, sino de un reactor multitubular, con lo cual este proceso de intercambio resultaría más efectivo. La disposición del catalizador puede ser en el interior de los

tubos, con el fluido refrigerante/calefactor circulando por el interior de la carcasa, o viceversa.

#### 4.1.2.4 Información requerida para el diseño

Para el diseño de un reactor catalítico de lecho fijo deben tenerse en cuenta las propiedades del sistema, que incluyen las características de la reacción química que se llevará a cabo y las propiedades del sólido catalítico y del lecho [14].

Las características de la reacción comprenden la estequiometría de la reacción que se producirá, la expresión cinética de la velocidad de reacción, la constante de equilibrio químico, la entalpía de reacción y la dependencia con la temperatura.

Las propiedades del catalizador incluyen la composición, que por lo general consiste en un material o agente activo disperso en un soporte, su estructura y tamaño de partículas y las propiedades que las caracterizan, definidas en el apartado 4.1.1.2, a saber, densidad, porosidad, volumen específico y superficie específica. Finalmente, las propiedades del lecho catalítico tales como la densidad y porosidad del lecho, su capacidad de transmisión de calor y la caída de presión a lo largo del mismo.

Conocidas las propiedades del sistema, se procede al diseño del reactor, donde el objetivo es encontrar la masa de catalizador mínima para alcanzar la conversión de reactivo deseada con la selectividad requerida hacia el producto, conociendo las condiciones de alimentación como por ejemplo el caudal, la composición, la presión y la temperatura.

#### 4.1.2.5 Caída de presión

En la determinación del tamaño de reactores químicos, debe tenerse en cuenta el efecto de la caída de presión. Si la reacción es en fase líquida, el efecto de la caída de presión sobre la velocidad de reacción es despreciable, ya que, la concentración de los reactivos no se ve prácticamente afectada por cambios relativamente grandes de la presión total del sistema. No obstante, para reacciones en fase gaseosa, la concentración de las especies es directamente proporcional a la presión total y los cambios producidos por la caída de presión deben ser tenidos en cuenta. Este hecho es particularmente notable en reactores de lecho empacado, donde debe tenerse en cuenta, además de la fricción propia del fluido, la correspondiente al fluido con las partículas catalíticas [14-15].

Para determinar la caída de presión en un lecho fijo, se aplica un balance de cantidad de movimiento a un elemento (transversal) de volumen  $dV$ , de espesor  $dz$ , que conduce a que el gradiente axial (o longitudinal) de presión viene dado por:

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{f \cdot v^2 \cdot \rho_f}{d_p} \quad (28)$$

Donde:

$P$ : Presión

$z$ : Coordenada axial o longitudinal; profundidad del lecho en la dirección del flujo.

$f$ : Factor de fricción

$v$ : Velocidad superficial lineal del fluido

$\rho_f$ : Densidad del fluido

$d_p$ : Diámetro efectivo de las partículas

Al integrar la ecuación (28), suponiendo constante el término de la derecha, obtenemos la ecuación de la caída de presión:

$$\frac{(-\Delta P)}{L} = \frac{-(P_{salida} - P_{entrada})}{L} = \frac{f \cdot v^2 \cdot \rho_f}{d_p} \quad (29)$$

donde  $L$  es la longitud total del lecho. Dado que la presión de salida es menor que la presión de entrada,  $\Delta P$  es negativo. Por otra parte, el diámetro efectivo de la partícula tiene en cuenta su forma; en el caso de una partícula esférica el diámetro es igual al diámetro efectivo.

La expresión más empleada para estimar el factor de fricción en un lecho poroso es la ecuación de Ergun (1952), que resulta dependiente de la porosidad del lecho y del número de Reynolds, definido este último en función del diámetro efectivo de las partículas:

$$f = \frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L^3} \left[ 1,75 + 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_L)}{Re} \right] \quad (30)$$

La expresión del número de Reynolds es:

$$Re = \frac{d_p \cdot v \cdot \rho_f}{\mu_f} = \frac{d_p \cdot G}{\mu_f} \quad (31)$$

Donde:

$\mu_f$ : Viscosidad del fluido

$G$ : Densidad de flujo másico.

$G$  se define en función del caudal másico de fluido  $\dot{m}$ , medido en unidades de masa dividido tiempo, y el área de la sección transversal del lecho  $A$ , expresada en función del diámetro del reactor  $D$  como:

$$G = \frac{4 \cdot \dot{m}}{\pi \cdot D^2} \quad (32)$$

La estimación de la pérdida de carga del fluido ( $-\Delta P$ ), permite determinar la longitud del tubo (ecuación (29)) y el diámetro del tubo (D), si se conoce el volumen del reactor (volumen de lecho catalítico) o la masa de catalizador, de acuerdo a:

$$V_{Lecho} = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot L = \frac{w_{cat}}{\rho_L} \quad (33)$$

#### 4.1.2.6 Clasificación de los Modelos matemáticos para reactores de lecho fijo

En el modelado de reactores catalíticos de lecho fijo deben considerarse una serie de aspectos que, si bien corresponden a distintas escalas, se interrelacionan entre sí. Estos aspectos son:

- 1) Los sitios activos del catalizador, que se vinculan con la cinética de la reacción.
- 2) Las partículas catalíticas, en las cuales pueden existir gradientes de concentración y temperatura ( $\Delta C$  y  $\Delta T$ ) tanto en la película de fluido que rodea a la partícula catalítica como en el interior de la misma.
- 3) A una escala superior, en el reactor en sí mismo, podemos distinguir distintos tipos de transferencia convectiva de masa y calor, que conducen a los modelos unidimensionales y bidimensionales, como se detalla en la Figura 4.

REACTOR	Tipo de transferencia convectiva de masa y calor	
	MODELO UNIDIMENSIONAL	MODELO BIDIMENSIONAL
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Flujo en pistón</li> <li>• Flujo en pistón más dispersión axial</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Flujo en pistón más dispersión radial</li> <li>• Flujo en pistón más dispersión axial, más dispersión radial</li> <li>• Velocidad no uniforme más dispersión radial</li> </ul>

**Figura 4:** Tipo de transferencia convectiva de masa y calor en reactores catalíticos

El modelo más sencillo es el que corresponde al flujo en pistón, que es un modelo ideal. Luego, el modelo de dispersión axial se emplea para representar las ligeras desviaciones del flujo en pistón ocasionadas por un cierto grado de difusión axial. La dispersión radial aparece cuando la conducción de calor es deficiente. La mala



conducción del calor provoca la aparición de gradientes de temperatura radiales, los cuales a su vez generan gradientes de concentración radiales. Casos de mayor complejidad se producen cuando se tienen perfiles de velocidad no uniformes, es decir cuando no se cumple la hipótesis del flujo en pistón.

Los aspectos mencionados, conducen a la siguiente clasificación de los modelos matemáticos para reactores catalíticos de lecho fijo, introducida por Froment en 1972 [20] y ampliamente aceptada desde entonces (Tabla 3).

**Tabla 3:** Clasificación de modelos para reactores catalíticos de lecho fijo

	PSEUDO-HOMOGÉNEOS $T = T_f$ y $C_1 = C_{1f}$	HETEROGÉNEOS $T \neq T_f$ y $C_1 \neq C_{1f}$
<b>UNIDIMENSIONAL</b>	Flujo en pistón (FP) (ideal)	FP + gradientes en la película
	FP + dispersión axial	FP + gradientes en la película + gradientes en la partícula
<b>BIDIMENSIONAL</b>	FP + dispersión axial + dispersión radial	FP + gradientes intra e inter partículas + dispersión radial

En un modelo pseudo-homogéneo no se tienen en cuenta los gradientes de concentración y temperatura en el interior de las partículas catalíticas y en la película de fluido que las rodea, de manera tal que el valor de la concentración y de la temperatura en cualquier punto del lecho es igual al valor en el seno de la fase fluida. El sistema, que en realidad posee dos fases (fluido y catalizador), se trata como si tuviese una sola [14, 20].

Por su parte, en un modelo heterogéneo se tienen en cuenta los gradientes en el interior de la partícula y sobre la superficie externa de las mismas, de forma que dentro de la partícula y en la película  $T \neq T_f$  y  $C_1 \neq C_{1f}$  (ver Figura 2). El efecto de estos gradientes sobre la velocidad de reacción se refleja en el factor de efectividad,  $\eta$ , cuando las variaciones se producen dentro de la partícula o en el factor de efectividad global,  $\eta_g$ , cuando ocurren dentro de la pastilla y en el film que rodea a la misma [14, 20].

En la aplicación de un modelo heterogéneo, pueden tenerse casos de distinta complejidad. Si el reactor es prácticamente isotérmico y la reacción es de primer orden, un único valor de  $\eta$  o  $\eta_g$  puede bastar para describir los gradientes de concentración y temperatura. No obstante, si  $\eta$  y/o  $\eta_g$  varían a lo largo del reactor,

ya sea porque la cinética no es lineal, o bien, porque la operación es no isotérmica, este comportamiento deberá tenerse en cuenta en el modelo.

Desarrollaremos a continuación los modelos pseudo-homogéneo y heterogéneo, para reactores ideales con flujo en pistón y unidimensional, es decir, que las variaciones de concentración y temperatura en el lecho se consideran sólo en la dirección axial. Los restantes modelos pueden ser consultados en Froment, G.F. (1986) [21].

#### **4.1.2.7 Modelo de flujo en pistón pseudo-homogéneo y unidimensional**

Este es el modelo generalmente empleado en la mayoría de las simulaciones de reactores, por su sencillez.

En el diseño de reactores catalíticos, se adopta la disposición de lecho fijo con el propósito de conseguir un flujo próximo al flujo en pistón. Para aproximarse a este flujo ideal, debe lograrse un frente plano de velocidades (ver Figura 5 del capítulo 1) que, según algunas relaciones empíricas reportadas, se encuentra vinculado a relaciones geométricas del reactor y de las partículas catalíticas en su interior, tales como:

$$\frac{L}{d_p} > 100$$

Propuesta por Rase, H.F. (1977) [22].

Y:

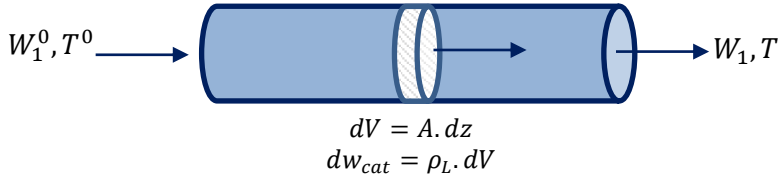
$$\frac{D}{d_p} > 15$$

Propuesta por Froment, G.F. (1983) [23].

Al cumplirse estas condiciones, la desviación respecto al flujo en pistón es despreciable y pueden evitarse las canalizaciones en el lecho.

El modelo de flujo en pistón se basa en la hipótesis de que todo elemento diferencial de volumen del fluido pasa a través del reactor sin mezclarse con el elemento de volumen previo y posterior al mismo. En tanto que se considera que existe un mezclado perfecto en la dirección radial con un perfil de velocidad plano. Existe una variación continua de la concentración de los reactivos y la temperatura en la dirección del flujo axial, no obstante, los valores de estas variables son uniformes en la dirección radial.

El balance de materia del reactivo 1 en el elemento diferencial de volumen  $dV$  de la Figura 5, para un reactor tubular de flujo pistón, es de acuerdo a la ecuación (49) del capítulo 2:



**Figura 5:** Representación esquemática de un reactor de lecho fijo.

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -\frac{1}{F_0} \cdot \frac{\partial W_1}{\partial \tau_0} - \Phi_1^D \cdot \frac{\delta S}{\delta V} + R_1$$

Considerando estado estacionario y que en el modelo pseudo-homogéneo el sistema que en realidad tiene dos fases, el fluido y el sólido catalítico, se trata como si tuviese sólo una, la ecuación queda reducida a:

$$\frac{1}{F_0} \cdot \frac{dW_1}{d\tau_0} = R_1 \quad (34)$$

En los sistemas heterogéneos sólido catalítico-fluido, es posible emplear tres variables independientes, a saber: el tiempo de residencia, la masa de catalizador y la longitud del reactor. El tiempo de residencia para reacciones catalíticas, según fue definido en el capítulo 3 es:

$$\tau_0 = \frac{w_{cat}}{F_0}$$

De manera que la ecuación (34) puede expresarse también en función de la masa de catalizador:

$$\frac{dW_1}{dw_{cat}} = R_1 \quad (35)$$

La ecuación (33) relaciona la masa de catalizador con la longitud del reactor:

$$w_{cat} = \rho_L \cdot L \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4}$$

De donde:

$$dw_{cat} = \rho_L \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot dz$$

Reemplazando en (35) se tiene:

$$\frac{dW_1}{dz} = \rho_L \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot R_1 \quad (36)$$

Si expresamos los balances de materia en función de la conversión de la reacción, teniendo en cuenta la ecuación (12) del capítulo 2:

$$W_1 = W_1^0 \cdot (1 - X)$$

$$dW_1 = -W_1^0 \cdot dX$$

Introduciendo  $dW_1$  en las ecuaciones (34), (35) y (36), se tiene el balance de materia en función de la conversión de la reacción:

$\frac{W_1^0}{F_0} \cdot \frac{dX}{d\tau_0} = r_{wcat.}$	$W_1^0 \cdot \frac{dX}{dw_{cat}} = r_{wcat.}$	$W_1^0 \cdot \frac{dX}{dz} = \rho_L \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot r_{wcat.}$	(37)
--	---	--	------

Con:

$$r = r_{wcat.} \cdot \rho_L$$

En caso de emplearse un reactor multitubular, el flujo de reactivo deberá distribuirse por tubo  $(W_1^0)_t$  y se determinará la masa de catalizador por tubo  $(w_{cat})_t$ :

$$(W_1^0)_t \cdot \frac{dX}{d(w_{cat})_t} = r_{wcat.} \quad (38)$$

En este punto existen dos alternativas de resolución del problema, a fin de determinar la masa de catalizador. La primera de ellas consiste en separar variables y resolver la integral, con lo cual se tiene:

$$\frac{dX}{r_{wcat.(T,X)}} = \frac{d(w_{cat})_t}{(W_1^0)_t}$$

De donde:

$$\frac{(w_{cat})_t}{(W_1^0)_t} = \int_0^X \frac{dX}{r_{wcat.(T,X)}} \quad (39)$$

La segunda reside en resolver la ecuación diferencial con algún programa apropiado, tal como, Polymath.

En particular, en un reactor multitubular con el catalizador en el interior de los tubos, dado que todos los tubos se comportan de forma idéntica, como una serie

de reactores en paralelo, se aplican las ecuaciones de balance de masa y de energía a cada tubo. El número de tubos  $N_t$  se determina como una parte del diseño, a fin de establecer el diámetro  $D$  de la carcasa.

La forma más sencilla de llevar a cabo una reacción catalítica en un lecho fijo es la operación adiabática. En la misma, al no intercambiarse calor con el exterior el fluido se calienta, si la reacción es exotérmica o se enfría si la reacción es endotérmica con el avance de la reacción.

La ecuación de la temperatura, considerando operación adiabática y estado estacionario (ecuación (66), capítulo 2) es:

$$\frac{dT}{d\tau_0} = \frac{(-)\Delta H_r}{Cp_{Mz} \cdot \varphi(X)} \cdot r$$

Que combinada con el balance de materia e integrada entre la entrada y la salida del reactor conduce a (ecuación (67), capítulo 2):

$$T = T_0 + \frac{(-)\Delta H_r \cdot C_1^0}{Cp_{Mz}} \cdot X \quad (40)$$

Bajo la suposición de que  $\varphi(X) = 1$ .

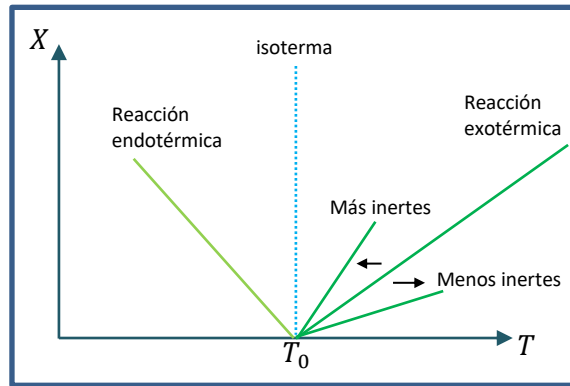
La ecuación (40) muestra que la variación de temperatura del reactor es proporcional a la conversión de la reacción. A partir de la misma puede obtenerse  $X$ :

$$X = \frac{Cp_{Mz}}{(-)\Delta H_r \cdot C_1^0} \cdot \Delta T \quad (41)$$

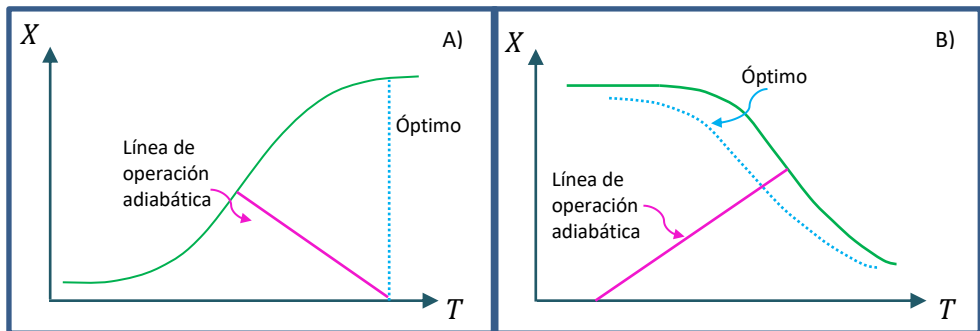
La Figura 6 muestra una representación gráfica del balance de energía (ecuación (41)), tanto para reacciones exotérmicas como endotérmicas. Puede verse que, para reacciones exotérmicas la pendiente de la recta  $X$  versus  $T$  es positiva, en tanto que, para reacciones endotérmicas es negativa. En algunas circunstancias, las rectas pueden presentar cierta curvatura. Para los reactores catalíticos de flujo pistón, que operan adiabáticamente, la temperatura del fluido se desplaza a lo largo de estas rectas, que reciben el nombre de líneas de operación adiabática. Si se incrementa el contenido de gases inertes, aumenta  $Cp_{Mz}$  y la línea posee una mayor pendiente, lo contrario ocurre si disminuye el contenido de gases inertes. Finalmente, en una operación isotérmica, la línea es vertical [24-25].

En la Figura 7, se representa la conversión en el equilibrio en función de la temperatura, para reacciones exotérmicas y endotérmicas. En la misma pueden verse también las líneas de operación adiabática para ambos tipos de reacciones. En el caso de reacciones endotérmicas, se debe partir del valor máximo permisible de temperatura, que se determina teniendo en cuenta que, a elevadas

temperaturas el costo del proceso es mayor y por la posibilidad de destruir alguna sustancia debido a la alta temperatura. No obstante, la línea de operación adiabática se desvía rápidamente de esta temperatura.



**Figura 6:** Representación gráfica del balance de energía para una operación adiabática

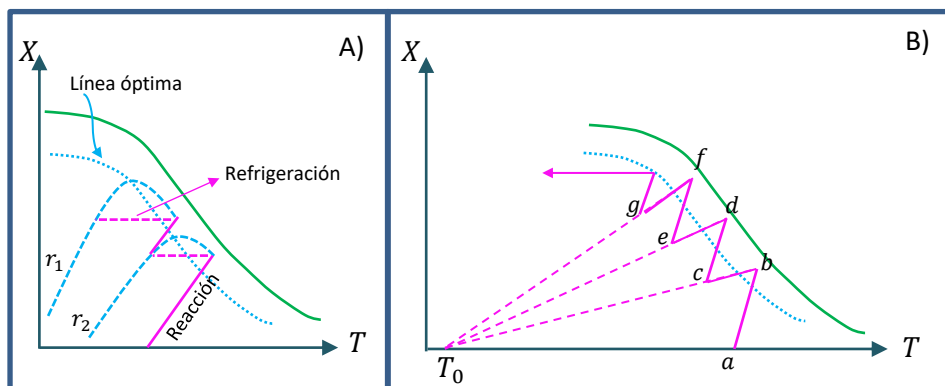


**Figura 7:** Líneas de operación adiabática y óptima para reacciones: A) endotérmicas y B) exotérmicas

Con relación a las reacciones exotérmicas, la línea de óptimo la constituye el lugar geométrico que corresponde a las velocidades máximas, que se obtiene representando las curvas de velocidad constante y uniendo los puntos máximos. En esta línea de óptimos la velocidad es mayor cuanto mayor es la temperatura. La mejor forma de operar consiste en moverse a ambos lados de la línea de óptimo.

A fin de mejorar la adición o eliminación de calor, se presentan distintas alternativas de operación, para ambos tipos de reacciones. Para reacciones exotérmicas puede emplearse una serie de reactores de flujo en pistón adiabáticos con intercambio de calor entre etapas, zigzagueando alrededor de la progresión óptima de temperatura, para una cantidad total mínima de catalizador. Cuanto mayor sea la cantidad de etapas, más eficiente será la operación. En la Figura 8, A se muestra una operación en dos etapas.

Otra alternativa es la refrigeración por inyección de la alimentación fría (Figura 8, B). En este modo de refrigeración, la temperatura  $T$  disminuye, al mezclar la corriente que abandona el reactor con la alimentación fría. Es necesario dividir la alimentación en fracciones adecuadas. Las líneas de operación adiabática  $ab$ ,  $cd$  y  $ef$  deben atravesar la línea de progresión geométrica de velocidades máximas y mantenerse cercanas a la misma. Los puntos  $b$  y  $c$  deben encontrarse en la misma curva de velocidad. Lo mismo deberá ocurrir con los puntos  $e$  y  $d$  y con  $g$  y  $f$ . La corriente de salida de cada reactor, se une con la corriente de alimentación fría ( $T_0$ ) para formar una nueva corriente, antes de ingresar al siguiente reactor. Este modo de refrigeración es muy útil cuando la temperatura de la alimentación es mucho menor que la temperatura de inicio de la operación (temperatura en el punto  $a$ ).



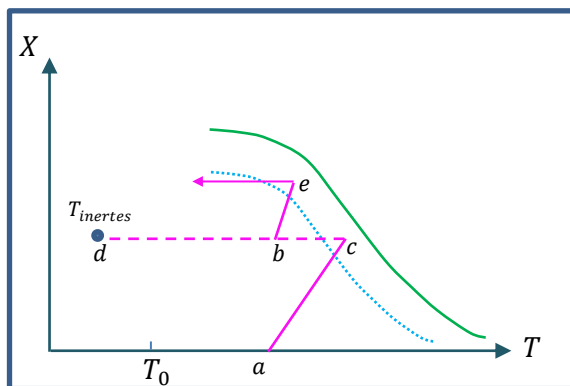
**Figura 8:** Líneas de operación en el plano  $X$ - $T$ , para reacciones exotérmicas.

A) Dos etapas con refrigeración intermedia.

B) Enfriamiento por inyección de la alimentación fría.

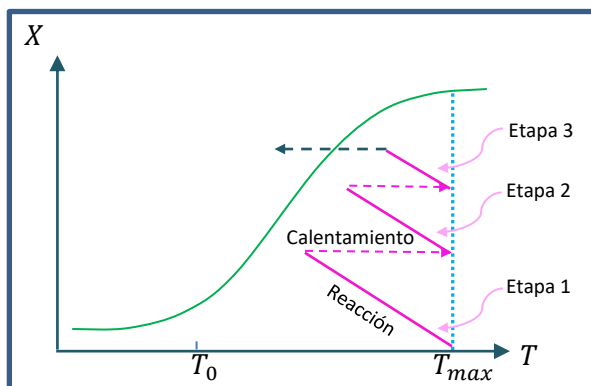
Por último, tenemos la refrigeración por inyección de gas inerte frío (Figura 9). En esta disposición, la pendiente de la línea adiabática  $ac$  es menor que la de  $be$  porque al añadir gases inertes se incrementa el  $Cp_{Mz}$  y esta línea aumenta su pendiente. La corriente de salida del primer reactor ( $c$ ) se mezcla con la corriente de gases inertes ( $d$ ) formando una nueva corriente que ingresa al segundo reactor, el cual

opera adiabáticamente y la corriente de salida (e) se enfría con un intercambiador de calor.



**Figura 9:** Líneas de operación en el plano X-T, para reacciones exotérmicas.  
Enfriamiento por inyección de gas inerte frío

Para mejorar la performance de reacciones endotérmicas, se propone una operación en etapas, con calentamiento intermedio. En la Figura 10 se ejemplifica un caso en tres etapas. En primer lugar, se produce el calentamiento de la alimentación hasta la temperatura máxima permisible. Luego se suceden las etapas de reacción adiabática y calentamiento, hasta la temperatura  $T_{max}$ . Para finalizar, la corriente de salida del tercer reactor se enfría a través de un intercambio de calor convencional.



**Figura 10:** Líneas de operación en el plano X-T, para reacciones endotérmicas.  
Tres etapas con calentamiento intermedio



El diseño de sistemas de reactores con etapas múltiples puede verse en detalle en Iborra, M. (2013) [14] y Levenspiel, O. (1987) [25].

#### 4.1.2.7.1 Ejemplo 1. Resolución con Polymath

Se lleva a cabo la deshidratación de etanol para obtener etileno en un reactor catalítico de lecho fijo, empleando como catalizador  $\gamma$ -Alúmina. El flujo molar de alimentación al reactor consiste en una mezcla de etanol-agua, que posee 88% en moles de etanol, siendo el flujo molar total de 223000 mol/h. El reactor opera a 41 atm y 400 °C y se requiere una conversión de la reacción de 0,952.

- Determinar la masa de catalizador para alcanzar la conversión deseada, empleando un reactor de carcasa y tubos. Especificar la longitud de los tubos.
- Graficar la conversión de etanol en función de la masa de catalizador y de la longitud del tubo.
- Graficar la presión total del sistema y las presiones parciales de etanol, etileno y agua en función de la longitud del tubo.
- Realizar un análisis de la pérdida de carga producida en el reactor.

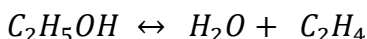
Las densidades del catalizador y del lecho son respectivamente:

$$\rho_p = 650 \frac{kg}{m^3} \quad y \quad \rho_L = 292,5 \frac{kg}{m^3}$$

La viscosidad y densidad del fluido son:

$$\mu_f = 0,02 \text{ cp} \quad y \quad \rho_f = 1,59 \frac{g}{cm^3}$$

La reacción es:



**Solución:**

**a. Ecuación de Diseño:**

$$\frac{dX}{dw_{cat}} = \frac{r_{wcat.}}{W_1^0}$$

**b. Ley de velocidad:**

La ley de velocidad, de acuerdo a lo planteado por Hernández, O. y col. (1982) [26] es:

$$r = \frac{k \left( P_e - \frac{P_{et}P_w}{K} \right)}{(1 + K_e P_e + K_w P_w)} [=] \left[ \frac{mol}{g \cdot h} \right]$$

Donde:

$P_e$ : Presión parcial de etanol

$P_{et}$ : Presión parcial de etileno

$P_w$ : Presión parcial de agua

$K_e$ : Constante de equilibrio de adsorción de etanol

$K_w$ : Constante de equilibrio de adsorción de agua

$k$ : Constante cinética de velocidad de reacción

$K$ : Constante de equilibrio de la reacción de deshidratación de etanol

Los valores de las constantes, a la temperatura de 400°C, se indican a continuación (Hernández, O. y col. (1982)):

$$K = 1452 \text{ atm}$$

$$K_e = 0,591 \text{ atm}^{-1}$$

$$K_w = 0,074 \text{ atm}^{-1}$$

$$k = 1,07 \frac{\text{mol}}{\text{atm} \cdot \text{g} \cdot \text{h}}$$

#### c. Balance de materia

$$W_e = W_e^0 \cdot (1 - X)$$

$$W_w = W_w^0 + W_e^0 \cdot X$$

$$W_{et} = W_e^0 \cdot X$$

$$W_{total} = W_e^0 \cdot (1 + X) + W_w^0$$

Luego:

$$x_i = \frac{W_i}{W_{total}}$$

Y

$$P_i = x_i \cdot P_{total}$$

#### d. Análisis de la caída de presión

La caída de presión, que viene dada por la ecuación (29) es:

$$\frac{(-\Delta P)}{L} = \frac{-(P_{salida} - P_{entrada})}{L} = \frac{f \cdot v^2 \cdot \rho_f}{d_p}$$

El factor de fricción se calcula a través de la correlación de Ergun que se encuentra en función de la porosidad del lecho y del número de Reynolds. El primer parámetro

mencionado puede calcularse a partir de la ecuación (10):

$$\varepsilon_L = \frac{V_{entre\ partículas}}{V_{Lecho}} = \frac{V_{Lecho} - V_p}{V_{Lecho}} = 1 - \frac{\rho_L}{\rho_p}$$

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{\rho_L}{\rho_p} = 0.55$$

A su vez el número de Reynolds, de acuerdo a la ecuación (31) es:

$$Re = \frac{d_p \cdot G}{\mu_f}$$

Finalmente, la densidad de flujo de materia (ecuación (32) es:

$$G = \frac{4 \cdot \dot{m}}{\pi \cdot D^2} = \frac{4 \cdot W_e \cdot PM_e}{\pi \cdot D^2}$$

Donde:

$PM_e$ : Peso molecular del etanol

Expresamos la presión de salida del reactor en función de la longitud del mismo:

$$P_{salida} = P_{entrada} - \frac{f \cdot v^2 \cdot \rho_f}{d_p} \cdot L$$

La velocidad lineal en función de la densidad de flujo másico es:

$$v = \frac{G}{\rho_f}$$

La longitud total del lecho catalítico viene dada por:

$$L = \frac{V_{lecho}}{\pi \cdot D^2 / 4} = \frac{W_{cat}}{\rho_L \cdot (\pi \cdot D^2 / 4)}$$

#### e. Cálculo del flujo molar por tubo

Se dispone la utilización de un reactor multitubular, a fin de mantener la isothermicidad del sistema, con el catalizador en el interior de los tubos. Se emplean 76 tubos, de modo que el flujo molar de etanol por tubo es:

$$W_{tubo}^0 = \frac{W_{Total}^0}{76}$$

De esta manera, la masa de catalizador obtenida corresponde a la masa por tubo. Teniendo en cuenta que la alimentación consiste en una mezcla que posee 88% en moles de etanol, se deberán calcular los flujos molares iniciales de etanol ( $W_e^0$ )<sub>t</sub> y

agua ( $W_w^0$ )<sub>t</sub> a la entrada del reactor.

#### f. Propuesta de diámetro de tubos y diámetro de partículas

Se propone un diámetro interno de tubo de 0,04907 m (2 pulg), de acuerdo a la tabla de dimensiones de tuberías de acero (Kern, D.Q. (1980) [27]) y un diámetro de partículas de γ-Alúmina de 0,002 m, cumpliendo con la relación empírica:

$$\frac{D}{d_p} = 24,5 > 15$$

De acuerdo a lo estipulado por Froment, G.F. (1983) [23].

#### g. Resolución en Polymath

Para la resolución en Polymath se plantean en primer lugar la/las ecuaciones diferenciales y luego las ecuaciones explícitas. Estas últimas incluyen datos y ecuaciones para el cálculo de diversos parámetros, de acuerdo al siguiente listado:

- 1) Ecuación diferencial de balance de materia.
- 2) Datos: Flujo molar inicial de etanol, constantes cinéticas, constantes de equilibrio, presión inicial, diámetro interno del tubo, diámetro de partículas.
- 3) Secuencia de ecuaciones para el cálculo de la presión de salida: Densidad de flujo másico, número de Reynolds, factor de fricción, velocidad lineal del fluido y presión a la salida. Posteriormente se determina la longitud del reactor.
- 4) Ecuaciones de balance de materia en función de los flujos molares, fracciones molares y presiones parciales de los componentes.
- 5) Velocidad de reacción.

#### h. Resultados

La resolución se realizó empleando la opción correspondiente a resolución de ecuaciones diferenciales ordinarias de Polymath. Debe colocarse el valor inicial y final de la variable independiente (masa de catalizador), este último se modifica hasta obtener la conversión deseada. Debe indicarse también el paso y el error de truncamiento.

#### POLYMATH Report

Ordinary Differential Equations

#### Calculated values of DEQ variables

	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
--	----------	---------------	---------------	---------------	-------------

1	f	4.847115	4.847115	6.918567	6.918567
2	G	6.295E+04	3026.239	6.295E+04	3026.239
3	L	0	0	4.064804	4.064804
4	P	41.	40.99795	41.	40.99994
5	Pe	36.08	0.9438784	36.08	0.9438784
6	Pet	0	0	18.6894	18.6894
7	Pw	4.92	4.92	21.36666	21.36666
8	r	1.701635	0.2341311	1.701635	0.2341311
9	Re	1748.547	84.06219	1748.547	84.06219
10	us	39.58975	1.903295	39.58975	1.903295
11	wcat	0	0	2250.	2250.
12	We	2582.105	124.1359	2582.105	124.1359
13	Wet	0	0	2457.969	2457.969
14	WT	2934.211	2934.211	5392.18	5392.18
15	Ww	352.1053	352.1053	2810.075	2810.075
16	X	0	0	0.9519246	0.9519246

### Differential equations

1  $d(X)/d(wcat) = r/We0$

Ecuación diferencial para reactor multitubular, W (g cat), Xe conversión de etanol

### Explicit equations

1  $Nt = 76$

Número total de tubos

2  $W0total = 223000$

Flujo molar total inicial de alimentación (mol/h)

3  $W0 = W0total/Nt$

Flujo molar inicial de alimentación por tubo (mol/h)

4  $We0 = 0.88*W0$

Flujo molar inicial de etanol por tubo (mol/h)

5  $Ww0 = 0.12*W0$

Flujo molar inicial de agua por tubo (mol/h)

6  $D = 0.04907$

Diámetro interno del tubo (m)

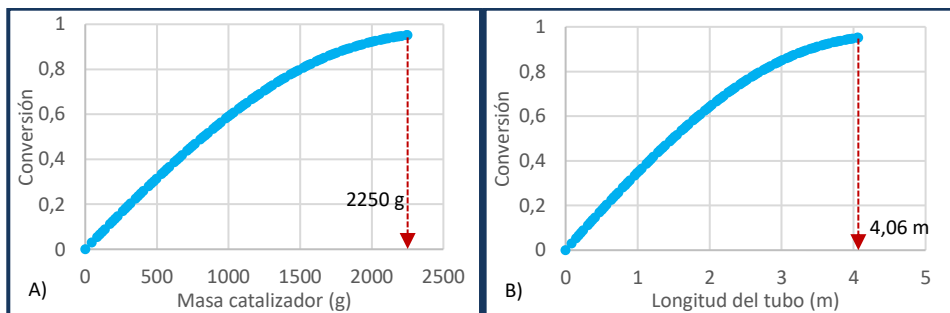
- 7  $dp = 0.002$   
Diámetro de las partículas (m)
- 8  $k = 1.070$   
Constante cinética de velocidad de reacción (mol/atm.gcat.h)
- 9  $K = 1452$   
Constante de equilibrio de la reacción (atm)
- 10  $Ke = 0.591$   
Constante de adsorción de etanol (atm<sup>-1</sup>)
- 11  $Kw = 0.074$   
Constante de adsorción de agua (atm<sup>-1</sup>)
- 12  $P0 = 41$   
Presión inicial (atm)
- 13  $We = We0*(1-X)$   
Flujo de etanol por tubo (mol/h)
- 14  $G = (0.0587*We)/(D^2)$   
Velocidad másica (kg/m<sup>2</sup>\*h)
- 15  $Re = (G*dp)/0.072$   
Número de Reynolds
- 16  $f = 2.71*(1.75+(67.5/Re))$   
Factor de fricción
- 17  $us = G/1590$   
velocidad lineal (m/h)
- 18  $P = P0-(5.445E-15*f*us^2*wcat/(dp*D^2))$   
Presión (atm)
- 19  $L = (4.35E-06*wcat)/(D^2)$   
Longitud del tubo (m)
- 20  $Wet = We0*X$   
Flujo de etileno (mol/h)
- 21  $Ww = Ww0+We0*X$   
Flujo molar de agua (mol/h)
- 22  $WT = We0*(1+X)+Ww0$   
Flujo molar total (mol/h)
- 23  $xe = We/WT$   
Fracción molar de etanol

- 24  $x_{et} = W_{et}/W_T$   
Fracción molar de etileno
- 25  $x_w = W_w/W_T$   
Fracción molar de agua
- 26  $P_e = x_e \cdot P$   
Presión parcial de etanol (atm)
- 27  $P_{et} = x_{et} \cdot P$   
Presión parcial de etileno(atm)
- 28  $P_w = x_w \cdot P$   
Presión parcial de agua (atm)
- 29  $r = (k \cdot P_e - (P_{et} \cdot P_w)/K)/(1 + K_e \cdot P_e + K_w \cdot P_w)$   
Velocidad de reacción (mol/gcat\*h)

### General

Total number of equations	30
Number of differential equations	1
Number of explicit equations	29
Elapsed time	0.000 sec
Solution method	RKF_45
Step size guess. h	0.000001
Truncation error tolerance. eps	0.000001

El programa proporciona, en forma de tabla, la totalidad de las variables que se modifican a lo largo del reactor en función de la masa de catalizador y la longitud del reactor, que se reflejan en la Figura 11.



**Figura 11:** A) Conversión en función de la masa de catalizador.  
B) Conversión en función de la longitud del tubo.

A partir de las mismas pueden responderse los requerimientos del problema:

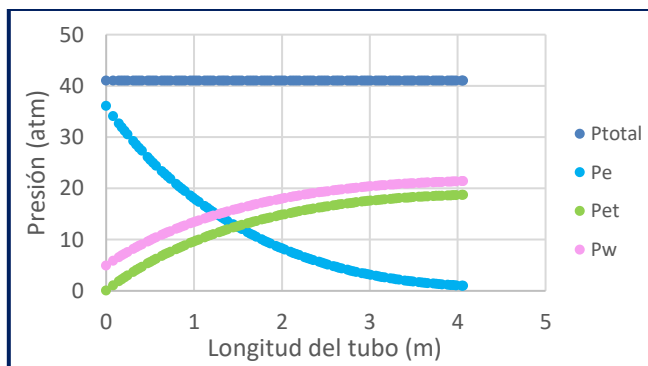
- a) La masa de catalizador por tubo y la longitud de los tubos para alcanzar la conversión deseada es:

$$(w_{cat})_t = 2250 \text{ g} \quad y \quad L = 4,06 \text{ m}$$

- b) La variación de la conversión en función de la masa de catalizador y de la longitud del tubo se presentan en la Figura 11 A y B.

Se observa un incremento de la conversión de etanol a medida que aumenta la masa de catalizador, alcanzando el valor de 2250 g para la conversión requerida a la salida del 95.2%. La relación directa existente entre la longitud del tubo y la masa de catalizador se evidencia en la Figura 11 B), donde puede verse que la longitud del tubo para la conversión requerida es de 4,06 m.

- c) La presión total y las presiones parciales de etanol, etileno y agua en función de la longitud del tubo se presentan en la Figura 12.



**Figura 12:** Variación de la presión total y las presiones parciales a lo largo del reactor

Se observa que la presión parcial de etanol decrece monótonamente, mientras que la presión parcial de etileno y agua son siempre crecientes. La presión parcial de agua es mayor, debido a que la corriente de alimentación contiene agua. En conclusión, la presión total se mantiene constante, indicando que, con el diámetro de tubo y el diámetro de partículas seleccionado, la pérdida de carga es nula.

El método de resolución empleado permite analizar el efecto de la variación de parámetros, tales como: el número de tubos, el diámetro de los tubos y el tamaño de partículas catalíticas, a fin de seleccionar una longitud de tubo apropiada, minimizando la masa de catalizador y con una pérdida de carga admisible.



Estos resultados se muestran en la Tabla 4, en la cual, para todos los casos estudiados, se considera una conversión de salida de 0,952:

**Tabla 4:** Selección del número y diámetro interno de los tubos.  
Análisis de la pérdida de carga.  $X=0,952$ .

$N_t$	D (m)	$d_p$ (m)	$w_{cat}$ (g)	L (m)	$-\Delta P$ (atm)
50	0,04907	0,002	3420	6,18	0
76	0,04907	0,002	2250	4,06	0
76	0,0381	0,002	2250	6,74	0,01
76	0,0381	0,0005	2250	6,74	0,04
76	0,0381	0,0002	2250	6,74	0,11
76	0,0381	0,0001	2250	6,74	0,26

Puede verse que, el aumento del número de tubos, provoca una importante disminución de la masa de catalizador y de la longitud del tubo, para igual conversión (0.952), ver filas 1 y 2 de la Tabla 4.

Por otra parte, una disminución del diámetro interno del tubo de 0.04907 a 0.0381 m (filas 2 y 3), conduce a un aumento de la longitud del tubo de 4.06 a 6.74 m, para igual masa de catalizador.

El conjunto de datos reportados en las filas 1, 2 y 3 de la tabla no provocan una caída de presión en el reactor. Así, los parámetros seleccionados son (fila 2):

$$N_t = 76; \quad D = 0,04907 \text{ m}; \quad d_p = 0,002 \text{ m}$$

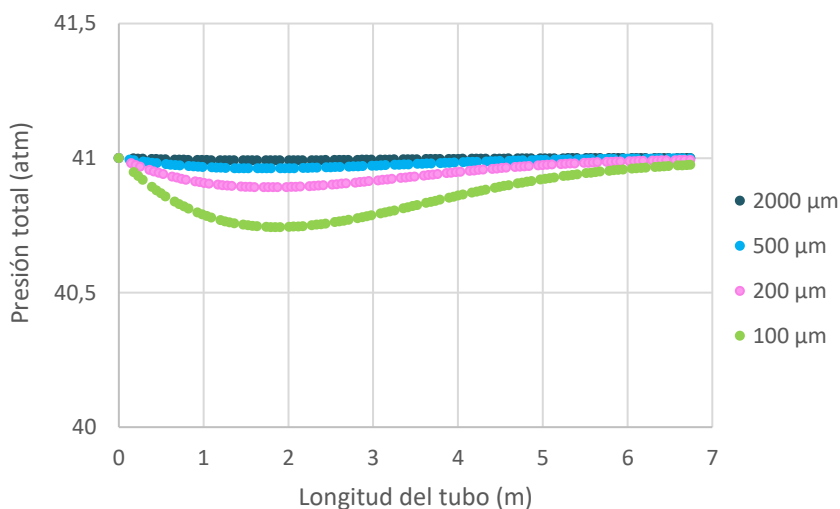
Los restantes casos tabulados, provocan una caída de la presión del sistema, aunque la misma es despreciable. Por otra parte, no es recomendable trabajar con partículas de pequeños diámetros en reactores a nivel planta piloto o industrial.

d) Análisis de la pérdida de carga producida en el reactor.

Para finalizar, la variación del tamaño de partículas, para un diámetro interno del tubo constante e igual a 0,0381 m, permite analizar la pérdida de carga del sistema. Así, con partículas de 0.002 m la pérdida de carga es 0,01 atm, la disminución del tamaño de partículas a 500  $\mu\text{m}$  conduce a una pérdida de carga máxima de 0,04 atm. La reducción a 200  $\mu\text{m}$  produce un valor de 0,11 atm y finalmente la disminución a 100  $\mu\text{m}$  provoca una pérdida de carga admisible de 0,26 atm (filas 3

a 6 de la Tabla 4). Podemos concluir que la pérdida de carga es despreciable para las partículas cuyos tamaños están dentro del rango analizado.

En la Figura 13 se representa la caída de presión a lo largo del eje longitudinal del reactor. En la misma puede observarse que a medida que disminuye el tamaño de las partículas catalíticas crece la pérdida de carga en el reactor, siempre dentro de los valores admisibles.



**Figura 13:** Efecto del tamaño de partículas sobre la pérdida de carga en el reactor.

#### 4.1.2.8 Modelo de flujo en pistón heterogéneo y unidimensional

En este modelo se considera la heterogeneidad del sistema, teniendo en cuenta las variaciones de concentración y temperatura dentro de la pastilla catalítica y en el film de fluido que la rodea (Figura 2). Así, en el planteo de las ecuaciones de balance, las velocidades de reacción intrínsecas deben corregirse apropiadamente [14, 20].

El modelo heterogéneo utiliza la velocidad de reacción efectiva  $r_{ef}$ , que tiene en cuenta los efectos de los fenómenos difusivos internos y de transferencia externa, de masa y energía, en la pastilla. Estos se relacionan con el factor de efectividad interno,  $\eta$ , y con el factor de efectividad global,  $\eta_g$ , definidos en las ecuaciones (12) y (24) respectivamente.

La corrección de la velocidad de reacción en las ecuaciones (35) y (36) conducen al balance de materia para una única reacción química que se expresa como:

$\frac{dW_1}{dw_{cat}} = \alpha_1 \cdot r_{ef}$	$\frac{dW_1}{dz} = \alpha_1 \cdot \rho_L \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot r_{ef}$
---	--

(42)

Si el sistema es simple, puede plantearse el balance de materia en función de la conversión, a fin de determinar la cantidad de catalizador, obteniéndose las siguientes ecuaciones:

$\frac{dX}{dw_{cat}} = \frac{r_{ef}}{W_1^0}$	$\frac{dX}{dz} = \rho_L \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot \frac{r_{ef}}{W_1^0}$
--	---

(43)

De las ecuaciones (12) y (24) se tiene:

$$r_{ef} = \eta \cdot r_e \quad y \quad r_{ef} = \eta_g \cdot r_f$$

De modo que, si existen gradientes internos de concentración y temperatura en la partícula tendremos:

$$\frac{dX}{dw_{cat}} = \frac{\eta \cdot r_e}{W_1^0} \quad (44)$$

Asimismo, en el caso de existir gradientes internos y externos de concentración y temperatura la expresión es:

$$\frac{dX}{dw_{cat}} = \frac{\eta_g \cdot r_f}{W_1^0} \quad (45)$$

En todos los casos, las velocidades de reacción presentadas en este apartado  $r_e$ ,  $r_f$  y  $r_{ef}$  se expresan en moles por unidad de masa de catalizador y por unidad de tiempo.

Si la expresión cinética de la velocidad de reacción es función de más de un compuesto, o se tiene un sistema de reacciones, es conveniente plantear una ecuación de balance de materia para cada uno de los compuestos presentes:

$$\frac{dW_i}{dw_{cat}} = \alpha_i \cdot r_{ef}$$

La ecuación del balance de energía puede derivarse a partir de la ecuación (63) del capítulo 2 y es:

$$\frac{dT}{dw_{cat}} = - \frac{U \cdot (T - T_{fl})}{F_0 \cdot R_h \cdot Cp_{Mz} \cdot \varphi(X)} + \frac{(-\Delta H_r)}{F_0 \cdot Cp_{Mz} \cdot \varphi(X)} \cdot r_{ef}$$

En lo que respecta al cálculo del factor de efectividad, a lo largo del lecho de catalizador, pueden presentarse casos con distintos niveles de dificultad, que se enumeran a continuación:

- 1) Un sistema isotérmico, que no presenta variación de la temperatura, a lo largo del eje longitudinal del reactor, con una cinética de primer orden. La variación de la concentración del componente guía a lo largo del eje axial, no provoca variaciones en el Módulo de Thiele, de modo que el factor de efectividad permanece constante y puede tomarse un valor medio de  $\eta$  para la integración de la ecuación de balance de materia.
- 2) Si la expresión cinética no es de primer orden, la modificación de la concentración a lo largo del reactor afecta al Módulo de Thiele, lo cual produce una modificación del factor de efectividad, que debe calcularse punto a punto a lo largo del eje axial, aunque el reactor opere isotérmicamente.
- 3) En un sistema no isotérmico, debe considerarse la variación del Módulo de Thiele y del factor de efectividad a lo largo del eje longitudinal del reactor. Este último constituye el caso de mayor complejidad y más aún si se presenta una cinética compleja, característica de las reacciones catalíticas heterogéneas.

En un lecho fijo es habitual que la difusión de materia en los poros sea el fenómeno que controla el proceso en el interior de la partícula o pastilla, en tanto que, la velocidad de transferencia de calor sea el fenómeno controlante en la capa límite, como consecuencia de la elevada conductividad térmica de los materiales catalíticos, aunque esto no se cumpla estrictamente.

#### 4.1.2.7.2 Ejemplo 2. Resolución con Polymath

Una reacción de primer orden e irreversible  $A \rightarrow B$  se lleva a cabo en un reactor catalítico de lecho fijo que opera adiabáticamente y a presión constante. La reacción es exotérmica. El lecho tiene un diámetro de 1,25 m y una longitud de 4 m. La alimentación, consistente en A puro, posee una concentración de  $2 \text{ mol/m}^3$  y un caudal de  $39,3 \text{ m}^3/\text{s}$ . La velocidad de reacción podría estar limitada por la difusión de materia en el interior de la partícula catalítica. Se asume que la relación entre el factor de efectividad y el Módulo de Thiele es:

$$\eta = \frac{\tanh(h)}{h}$$

Donde  $h$  es el Módulo de Thiele generalizado. La difusividad es proporcional a  $T^{1/2}$  y el diámetro efectivo de las partículas es  $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ .

- a) Determinar la conversión y la temperatura de salida del lecho catalítico.

- b) ¿Qué ocurre si se incrementa el tamaño de partículas a  $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ ? ¿Qué tipo de controles existen?

Datos:

$T_0 = 768 \text{ K}$	$D_{\text{Aef.}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ a $768 \text{ K}$	$k = 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{Kg} \cdot \text{s}$ a $768 \text{ K}$
$E = 30 \text{ Kcal/mol}$	$\Delta H_r = -20 \text{ Kcal/mol}$	$\dot{m} = 26 \text{ Kg/s}$
$\rho_L = 700 \text{ Kg/m}^3$	$\rho_p = 2500 \text{ Kg/m}^3$	$c_p = 0,574 \text{ Kcal/Kg} \cdot \text{K}$

**Solución:**

**a) Ecuaciones de diseño**

La ecuación de diseño es la (44):

$$\frac{dX}{dw_{\text{cat}}} = \frac{\eta \cdot r_e}{W_A^0}$$

A partir de la ecuación (40) se plantea la variación de temperatura en un reactor adiabático, en función del flujo molar de A:

$$T = T_0 + \frac{(-\Delta H_r) \cdot W_A^0}{c_p \cdot \dot{m}} \cdot X$$

**b) Balance de materia para el reactivo A, en función de la concentración:**

Del balance de materia, expresado en función de los flujos molares, se obtiene:

$$\frac{W_{\text{Total}}}{W_{\text{Total}}^0} = \frac{n}{n^0} = \frac{\sum_i n_i}{\sum_i n_i^0} = 1 + \varepsilon \cdot X$$

Empleando la ecuación de estado:

$$P \cdot V = Z \cdot n \cdot R \cdot T$$

Aplicada al tiempo  $t$  y al tiempo  $t=0$ , se tiene:

$$F = F_0 \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{Z}{Z_0} \cdot \frac{W_{\text{Total}}}{W_{\text{Total}}^0}$$

Si las condiciones de presión y temperatura son tales que el factor de compresibilidad no cambia apreciablemente en el curso de la reacción:

$$F = F_0 \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot (1 + \varepsilon \cdot X)$$

En el presente caso, la operación es isobárica y el  $\Delta \alpha$  de la reacción es cero, de modo que:

$$\varepsilon = 0 \quad y \quad \varphi(X) = 1$$

Es decir que:

$$F = F_0 \cdot \frac{T}{T_0}$$

La concentración de A es:

$$C_A = \frac{W_A}{F} = \frac{W_A^0 \cdot (1 - X)}{F_0} \cdot \frac{T_0}{T}$$

Y finalmente:

$$C_A = C_A^0 \cdot (1 - X) \cdot \frac{T_0}{T}$$

**c) Cálculo de la masa de catalizador y el flujo molar inicial de A:**

$$L = \frac{V_{lecho}}{\pi \cdot D^2 / 4} = \frac{w_{cat}}{\rho_L \cdot (\pi \cdot D^2 / 4)}$$

$$w_{cat} = \rho_L \cdot L \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4}$$

$$w_{cat} = 3436 \text{ Kg}$$

$$W_A^0 = C_A^0 \cdot F_0 = 78,6 \text{ mol/s}$$

**d) Ecuaciones explícitas:**

Se plantean las ecuaciones que tienen en cuenta la variación de algunos parámetros con la temperatura y la concentración:

La variación de la difusividad con la temperatura es proporcional a  $T^{1/2}$ , lo que indica que la difusividad en el interior de los poros es de tipo Knudsen:

$$D_{A \text{ ef.}}(T) = D_{A \text{ ef.}}(T_0) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1/2}$$

La modificación de la constante de velocidad con la temperatura es contemplada por:

$$k(T) = k(T_0) \cdot \exp \left[ \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

La expresión del Módulo de Thiele generalizado es:

$$h = \frac{d_p}{6} \cdot \sqrt{\frac{r_e \cdot \rho_p}{D_{A\text{ef}} \cdot C_{Ae}}} = \frac{d_p}{6} \cdot \sqrt{\frac{k(T) \cdot \rho_p}{D_{A\text{ef}}(T)}}$$

Con relación al factor de efectividad, al emplear el Módulo de Thiele generalizado, el comportamiento asintótico resulta coincidente independientemente de la geometría de la pastilla:

$$h \rightarrow 0, \eta \rightarrow 1 \quad h \rightarrow \infty, \eta \rightarrow \frac{1}{h}$$

En la región intermedia entre las dos asíntotas, existen ligeras variaciones entre los valores del factor de efectividad para las distintas geometrías de pastillas de manera que, resulta una buena aproximación, la suposición planteada en el enunciado del problema, que considera para una pastilla isotérmica:

$$\eta = \frac{\tanh(h)}{h}$$

Por último, la velocidad de reacción expresada en mol/(Kg de catalizador.s), evaluada sobre la superficie externa de la pastilla es:

$$r_e = k(T) \cdot C_A(X, T)$$

Debe tenerse en cuenta que tanto T como  $C_A$  varían a lo largo del eje longitudinal del reactor, pero en cada elemento diferencial de volumen los valores de T y  $C_A$  serán los correspondientes a la superficie externa de las pastillas, en ese elemento, ya que no existe control difusivo externo.

### e) Resultados de Polymath

La resolución se realizó empleando Polymath, con la opción correspondiente a resolución de ecuaciones diferenciales ordinarias. Se coloca el valor inicial y final de la variable independiente (masa de catalizador), el paso y el error de truncamiento, obteniéndose los siguientes resultados:

#### POLYMATH Report

Ordinary Differential Equations

#### Calculated values of DEQ variables

	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1	wcat	0	0	3436.12	3436.12
2	X	0	0	0.4593613	0.4593613

3	Wa	78.6	42.4942	78.6	42.4942
4	T	768.	768.	816.3862	816.3862
5	k	0.004	0.004	0.0128258	0.0128258
6	DefA	1.0E-05	1.0E-05	1.031E-05	1.031E-05
7	h	0.0833333	0.0833333	0.1469596	0.1469596
8	Ca	2.	1.017191	2.	1.017191
9	Eta	0.9976916	0.9928626	0.9976916	0.9928626
10	re	0.008	0.008	0.0130463	0.0130463

### Differential equations

1  $d(X)/d(wcat) = \text{Eta} * re / Wa0$

Ecuación diferencial para reactor catalítico lecho fijo, modelo heterogéneo

### Explicit equations

1  $Wa0 = 78.6$

Flujo molar inicial de A (mol/s)

2  $Ca0 = 2$

Concentración inicial de A (mol/m<sup>3</sup>)

3  $dp = 5E-04$

Diámetro efectivo de partículas (m)

4  $k0 = 4E-03$

Constante cinética de velocidad de reacción a To (m<sup>3</sup>/(Kg.s))

5  $\Delta H = -20$

Calor de reacción (Kcal/mol)

6  $T0 = 768$

Temperatura de alimentación (K)

7  $Wa = Wa0 * (1 - X)$

Flujo molar de A a lo largo del reactor (mol/s)

8  $R = 1.987E-03$

Constante de los gases (Kcal/mol.K)

9  $Cp = 0.574$

Capacidad calorífica (Kcal/(Kg.K))

10  $Rop = 2500$

Densidad de la pastilla catalítica (Kg/m<sup>3</sup>)



$$11 \quad m = 26$$

Flujo másico (Kg/s)

$$12 \quad T = T_0 + ((-\Delta H) * W_{a0} * X / (C_p * m))$$

Temperatura a lo largo del eje axial (K)

$$13 \quad E = 30$$

Energía de activación (Kcal/mol)

$$14 \quad k = k_0 * \exp(E * (1 / T_0 - 1 / T) / R)$$

Constante cinética a la temperatura T (m<sup>3</sup>/Kg.s)

$$15 \quad \text{DefA0} = 1\text{E-}05$$

Difusividad efectiva inicial de A (m<sup>2</sup>/s)

$$16 \quad \text{DefA} = \text{DefA0} * T ^ 0.5 / T_0 ^ 0.5$$

Difusividad efectiva de A a la temperatura T (m<sup>2</sup>/s)

$$17 \quad h = (dp/6) * (k * R_{op} / \text{DefA}) ^ 0.5$$

Módulo de Thiele generalizado (adimensional)

$$18 \quad C_a = C_{a0} * (1 - X) * (T_0 / T)$$

Concentración de A a lo largo del reactor (mol/m<sup>3</sup>)

$$19 \quad \text{Eta} = \tanh(h) / h$$

Factor de efectividad

$$20 \quad r_e = k * C_a$$

Velocidad de reacción por unidad de masa de catalizador, sobre la superficie externa de las partículas catalíticas (mol//Kg.s)

## General

Total number of equations	21
Number of differential equations	1
Number of explicit equations	20
Elapsed time	0.000 sec
Solution method	RKF_45
Step size guess. h	0.000001
Truncation error tolerance. eps	0.000001

A partir de los datos proporcionados por el programa se encuentra:

a) La conversión y la temperatura de salida del lecho catalítico, que son:

$$X = 0,459 \quad y \quad T = 816 \text{ K}$$

Se observa un incremento moderado de la temperatura, que se atribuye al bajo calor de reacción ( $\Delta H_r = -20$  Kcal/mol). Los valores del Módulo de Thiele y el factor de efectividad a la salida del reactor son:

$$h = 0,15 \quad y \quad \eta = 0,99$$

Lo que indica la existencia de control químico.

- b) ¿Qué ocurre si se incrementa el tamaño de partículas a  $5 \cdot 10^{-3}$  m? ¿Qué tipo de controles existen?

### POLYMATH Report

Ordinary Differential Equations

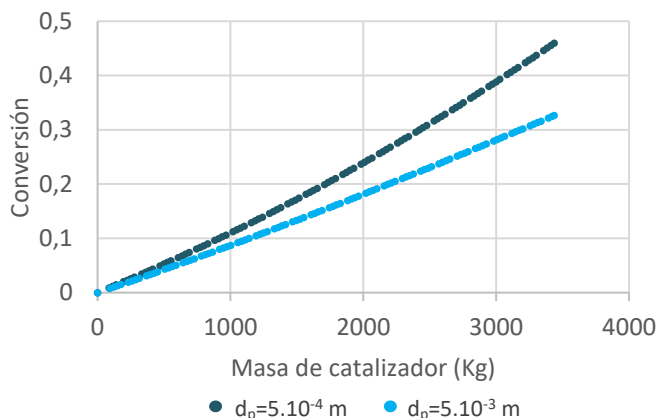
#### Calculated values of DEQ variables

	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1	wcat	0	0	3436.12	3436.12
2	X	0	0	0.3261898	0.3261898
3	Wa	78.6	52.96148	78.6	52.96148
4	T	768.	768.	802.3588	802.3588
5	k	0.004	0.004	0.0092826	0.0092826
6	DefA	1.0E-05	1.0E-05	1.022E-05	1.022E-05
7	h	0.8333333	0.8333333	1.255656	1.255656
8	Ca	2.	1.289912	2.	1.289912
9	Eta	0.8187141	0.676827	0.8187141	0.676827
10	re	0.008	0.008	0.0119737	0.0119737

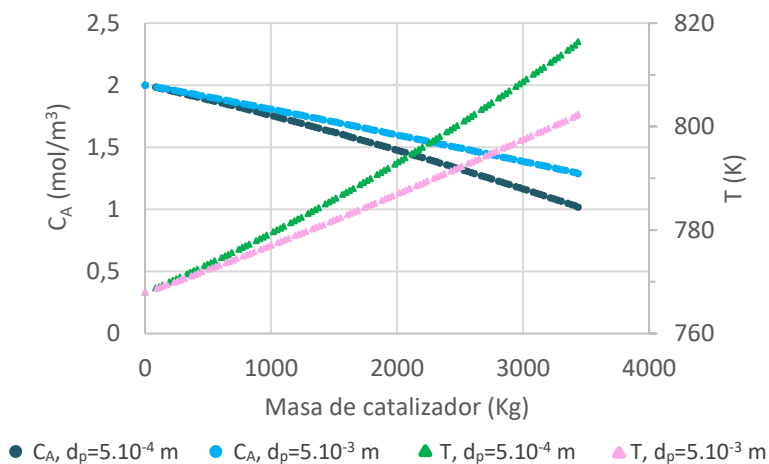
El incremento del tamaño de partículas conduce a una disminución de la conversión de la reacción y a una disminución de la temperatura de salida, con relación a los valores obtenidos con un diámetro de pastilla de  $5 \cdot 10^{-4}$  m. El valor de  $h$  crece a 1,26 con la consecuente disminución del factor de efectividad a  $\eta = 0,68$ . Los valores determinados corresponden a una región en la cual existe un control mixto químico y difusivo interno. La aparición del control difusivo interno, como consecuencia del incremento del tamaño de las partículas, produce una disminución de la efectividad de la reacción. Al ser menor el avance de la reacción, resulta también menor la elevación de la temperatura entre la entrada y la salida. Esto puede observarse en la Figura 14, donde se presenta la variación de la conversión, en función de la masa de catalizador, para los dos diámetros efectivos de partículas catalíticas analizados. Puede verse que el incremento del tamaño de partículas produce una disminución de la conversión a la salida del reactor de 0,459 a 0,326.

En la Figura 15 se muestra la variación de la concentración de A y la temperatura a lo largo del lecho catalítico, para partículas de  $5 \cdot 10^{-4}$  m y  $5 \cdot 10^{-3}$  m respectivamente.

Se observa una disminución de la concentración del reactivo a lo largo del lecho, ligeramente más pronunciada para partículas de menor tamaño. Puede verse también el incremento de la temperatura a lo largo del eje axial del reactor, propio de una reacción exotérmica, que se producen en un reactor que opera adiabáticamente. Este incremento es más marcado cuando la reacción alcanza mayores conversiones, que corresponde al caso en el que se emplean partículas de menor tamaño.

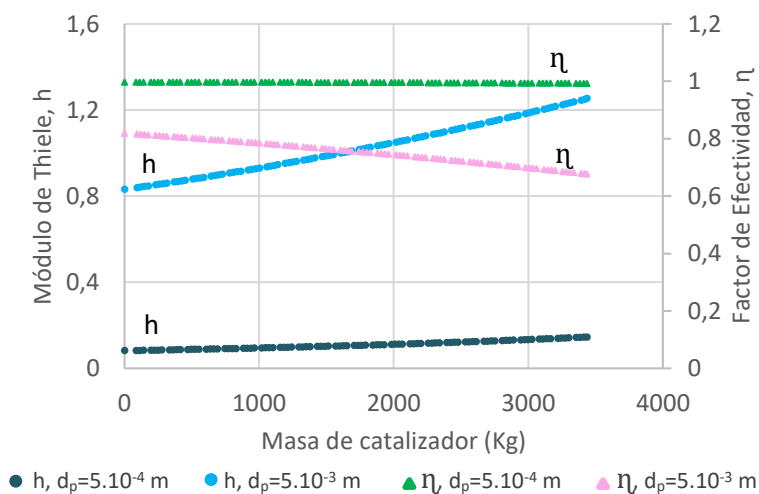


**Figura 14:** Variación de la conversión en función de la masa de catalizador y el tamaño de partículas



**Figura 15:** Variación de la concentración de A y la temperatura en función de la masa de catalizador

Finalmente, en la Figura 16 se muestra la variación de los parámetros Módulo de Thiele y factor de efectividad a lo largo del lecho.



**Figura 16:** Variación de  $h$  y  $\eta$  a lo largo del lecho catalítico

Cuando el reactor se carga con partículas de  $5 \cdot 10^{-4}$  m, se observa una constancia del Módulo de Thiele y del factor de efectividad a lo largo del eje axial del reactor, con valores de  $\eta$  próximos a 1, que evidencia la existencia de control químico. Al emplear como relleno partículas de  $5 \cdot 10^{-3}$  m, se observa un incremento de  $h$  y una caída de  $\eta$  a lo largo del reactor, con valores de  $\eta$  que, si bien no caen en la zona de exclusivo control difusivo interno, muestran valores de efectividad razonables para un reactor químico que opera a escala industrial.

## Bibliografía

1. **Heinemann, H.;** "A Brief History of Industrial Catalysts", Volumen 1, Capítulo 1, (1-41). J. R. Anderson y M. Boudart; "Catalysis, Science and Technology". Springer-Verlag, GDR (República Democrática de Alemania) (1981).
2. **Rylander, P. N.;** "Catalytic Processes in Organic Conversions", Volumen 4, Capítulo 1, (1-38). J. R. Anderson y M. Boudart; "Catalysis, Science and Technology". Springer-Verlag, GDR (República Democrática de Alemania) (1983).

3. **López Fonseca, R.**; Tema 6: Catalizadores sólidos. Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU.
4. **Parentis, M. L.; Bonini, N. A.; Gonzo, E. E.**; “Silica Supported Chromium Catalysts. Reactivity Studies with Alcohols”. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 72, N°2, 303-308 (2001).
5. **Parentis, M. L.; Bonini, N. A.; Gonzo, E. E.**; “Dehydrogenation and Oxidative Dehydrogenation of Alcohols on Silica Supported Chromium Catalysts”, *Latin American Applied Research*, 32:41-46 (2002).
6. **Parentis, M. L.; Bonini, N. A.; Gonzo, E. E.**; “Catalytic Reactivity of Cr/SiO<sub>2</sub> in the Liquid Phase Oxidation of Cyclohexanol by Tert-Butyl Hydroperoxide”. *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol. 76, N°2, 243-248 (2002).
7. **Cuesta Zapata, P. M.; Nazzarro, M. S., Gonzo, E. E., Parentis, M. L., Bonini, N. A.**; “Cr/SiO<sub>2</sub> mesoporous catalysts: Effect of hydrothermal treatment and calcination temperature on the structure and catalytic activity in the gas phase dehydration and dehydrogenation of cyclohexanol”. *Catalysis Today* 259, 39–49 (2015).
8. **Miranda, J. F.; Cuesta Zapata, P. M.; Gonzo, E. E.; Parentis, M. L.; Davies, L. E.; Bonini, N. A.**; “Amorphous Cr/SiO<sub>2</sub> Materials Hydrothermally Treated: Liquid Phase Cyclohexanol Oxidation”. *Catalysis Letters*, 148(7), 2082-2094 (2018).
9. **Smith, J. M.**; “Ingeniería de la Cinética Química”. McGraw-Hill, Inc., México (1991).
10. Química Física III, Tema 4, Fenómenos de superficie, Universidad de Valencia, España (2020). [https://www.uv.es/tunon/QFIII/Nuevo\\_Tema\\_4.pdf](https://www.uv.es/tunon/QFIII/Nuevo_Tema_4.pdf)
11. Física, Tema 7, Fenómenos de Interfases, Universidad Vasco de Quiroga, México (2017). <https://www.studocu.com/es-mx/document/universidad-vasco-de-quiroya-ac/fisica/tema-7/9663421>
12. Reactores Químicos, Tema 11, Transferencia de masa en procesos con reacciones heterogéneas. <https://es.scribd.com/document/437146108/Capitulo-11-docx>.
13. **Gonzo, E.E.**; “Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea”. EUNSa, Salta, Argentina (2011).
14. **Iborra, M.; Tejero, J. y Cunill, F.**; “Reactores Químicos. Apuntes”. Universidad de Barcelona, Barcelona, España (2013).
15. **Fogler, H. S.**; “Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas”. Pearson Education, México (2008).

16. **Gottifredi, J.C., Gonzo, E.E. y Quiroga O.**; "Effectiveness Factor Calculations", Volumen 3, Capítulo 2, (95-132). S. Whitaker y A. E. Cassano; "Concepts and Design of Chemical Reactors". Gordon and Breach Science Publishers S.A., Estados Unidos (1986).
17. **Missen, R.W.; Mims, Ch.A.; Saville, B.A.**; "Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics". John Wiley & Sons, Inc., Estados Unidos (1999).
18. Reactores Químicos, <https://es.scribd.com/document/396978672/reactores-quimicos-pdf>.
19. **Moran D.**; Biorefineries Blog, Biomass to Liquid 1° Parte, (2014). <https://biorrefineria.blogspot.com/2014/02/2014-03biomass-to-liquid-1-parte.html>
20. **Froment, G.F.**; "Analysis and design of fixed bed catalytic reactors. A state-of-the-art review". Proc. 1<sup>st</sup> Int. Symp. Chem. React. Eng. Adv. Chem. Ser., A.C.S., Wash (1972).
21. **Froment, G.F.**; "Fixed Bed Reactor Design", Volumen 3, Capítulo 4, (179-212). S. Whitaker y A. E. Cassano; "Concepts and Design of Chemical Reactors". Gordon and Breach Science Publishers S.A., Estados Unidos (1986).
22. **Rase, H.F.**; "Chemical Reactor Design for Process Plants". Volume One: Principles and Techniques, Wiley, New York (1977).
23. **Froment, G.F.**; "Frontiers in Chemical reactor Design", Eds. Doraiswam and Masholkar, Wiley-Eastern (1983).
24. **Conesa Ferrer, J.A.**; Diseño de reactores heterogéneos, Tema 1, Reactores catalíticos heterogéneos, Repositorio Institucional de la Universidad de Alicante, España (2010).
25. **Levenspiel, O.**; El minilibro de los reactores químicos". Editorial Reverté S.A., Barcelona, España (1987).
26. **Hernández, O., Rivera, H., Torres, G.**; "Catalizadores de alúmina y estudio cinético de la deshidratación de etanol a etileno", Ingeniería e Investigación, Repositorio Institucional de la Universidad de Colombia, (1982).
27. **Kern, D.Q.**; "Procesos de Transferencia de calor". Compañía Editorial Continental S.A., México (1980).

## Parte 2

# Reactores Sólido Reactivo - Fluido

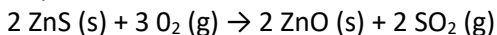
### 4.2 Reactores Sólido Reactivo – Fluido

#### 4.2.1 Descripción de los sistemas sólido reactivo – fluido

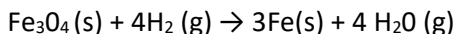
##### 4.2.1.1 Importancia de las reacciones sólido – fluido

Las reacciones entre sólidos y fluidos juegan un papel de real importancia en diversos procesos tecnológicos [1]. Entre ellos podemos mencionar:

1. La tostación, que se aplica a los sulfuros metálicos. Durante el proceso, que se lleva a cabo con aire u oxígeno a elevadas temperaturas (950°C), el sulfuro metálico se convierte en un óxido y el azufre se libera como dióxido de azufre. Por ejemplo:



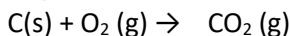
2. La preparación de metales, a partir del óxido del metal, por reacción en atmósfera reductora. Un ejemplo de este tipo de reacciones es la reducción de magnetita para obtener hierro metálico, de acuerdo a la reacción:



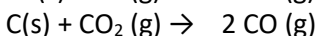
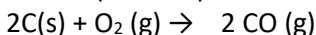
3. La electrodeposición de metales sobre superficies sólidas, tales como el niquelado y cromado. En el niquelado, el cátodo es la pieza a niquelar y el ánodo es un bloque de níquel que se disuelve en la solución electrolítica (en medio ácido) y se deposita sobre la pieza a niquelar con el auxilio de la

corriente eléctrica. En el cromado se utiliza una solución de ácido crómico-ácido sulfúrico y se emplea como ánodo una barra de plomo o grafito.

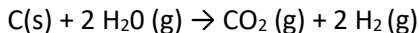
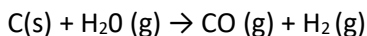
4. La reacción de combustibles sólidos empleados para producir calor o calefaccionar ambientes, como:



Si el oxígeno es insuficiente podrían producirse las siguientes reacciones:

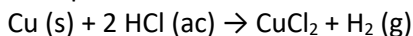


En presencia de vapor de agua ocurren las reacciones de obtención de gas de agua:



5. Las reacciones de disolución, como por ejemplo la disolución de un comprimido de un fármaco en el fluido gástrico.

6. El ataque de metales por ácidos.



7. La incineración de desechos municipales.

8. La regeneración de catalizadores que presentan depósitos de carbono en su estructura porosa para su reutilización, entre otras.

#### 4.2.1.2 Etapas del proceso

El proceso, al llevarse a cabo en un sistema heterogéneo, involucra una serie de etapas que son [2]:

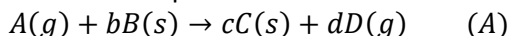
- a) La transferencia de materia en la fase fluida (gaseosa o líquida) hasta la superficie externa de la partícula de sólido reactivo.
- b) La difusión del fluido, en los poros del sólido reactivo o del sólido producto.
- c) La reacción química.

Las dos últimas etapas pueden transcurrir en serie o en paralelo, dependiendo de cuál sea el fenómeno que controla el proceso.



#### 4.2.1.3 Grupos principales de sistemas reaccionantes

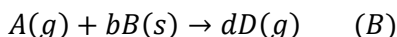
Los sistemas reaccionantes pueden dividirse en dos grupos principales [1]. En el primer grupo, el tamaño original de la partícula se mantiene constante en el transcurso de la reacción. La estequiometría de la reacción es:



**Figura 1:** Representación esquemática de partículas de sólido reactivo en el curso de la reacción. A) Partículas que conservan el volumen. B) Gasificación del reactivo

Esto se logra como consecuencia de la transformación del reactivo B sólido en un producto de reacción C, también sólido, conservándose así el volumen de la pastilla (Figura 1, A).

En el segundo grupo (Figura 1, B) ocurre la gasificación del sólido reactivo donde este es consumido y no genera producto sólido de reacción, de modo que su tamaño disminuye a lo largo del tiempo de reacción. La estequiometría de la reacción es:

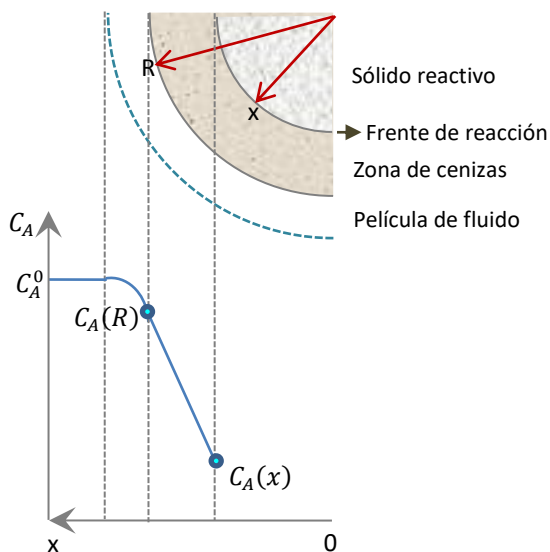


Se plantea, en ambos tipos de reacciones, un coeficiente estequiométrico unitario del reactivo en fase fluida.

#### 4.2.1.4 Modelo del Frente Móvil

Las reacciones de partículas sólidas (no catalíticas) con un fluido pueden ser interpretadas con diversos modelos teóricos. Uno de los más sencillos es el modelo del frente móvil, denominado también modelo del núcleo sin reaccionar, que permite representar a reacciones pertenecientes al grupo A, con la salvedad de que la reacción no ocurre de manera homogénea en toda la partícula como se esquematiza en la Figura 1 A), sino que avanza como un frente [1-4].

El modelo es aceptable para sólidos no porosos y porosos. En el primer caso, cuando la porosidad del sólido reactivo es muy pequeña o nula, el sólido es prácticamente impermeable al reactivo gaseoso (o líquido) y la reacción ocurrirá en la superficie expuesta del sólido reactivo y avanzará como un frente (Figura 2). Sin embargo, el modelo puede aplicarse también en el caso de sólidos reactivos porosos cuando la velocidad de reacción es muy rápida y la difusión suficientemente lenta. De esta manera la zona de reacción estará confinada en una capa muy delgada, constituida por la interfase entre el sólido reactivo y el sólido producto (Figura 2).



**Figura 2:** Representación esquemática del perfil de concentración del fluido A.

Donde:

$C_A^0$ : Concentración de A en el seno de la fase fluida

$C_A(R)$ : Concentración de A en el borde externo de la pastilla

$C_A(x)$ : Concentración de A en la interfase sólido reactivo-sólido producto

La capa en la que se encuentra confinado el producto sólido de reacción recibe el nombre de zona de cenizas y es de naturaleza porosa.

Realizamos algunas consideraciones cinéticas, para la reacción que se produce. Una expresión cinética para la velocidad de reacción, termodinámicamente consistente, es:

$$r_s = k_s \cdot C_A - k'_s \cdot C_D^\beta = k_s \left[ C_A - \left( \frac{k'_s}{k_s} \cdot C_D^\beta \right) \right] = k_s \left[ C_A - \left( \frac{C_D^\beta}{K} \right) \right] \quad (1)$$

Donde:

$r_s$ : Velocidad de reacción por unidad de superficie

$k_s$  y  $k'_s$ : Constantes de velocidad de reacción superficial directa e inversa

$\beta$ : Orden de reacción con respecto a D

$K$ : Constante de equilibrio de la reacción

Observamos que la expresión es función exclusivamente de la concentración de los compuestos gaseosos ya que los sólidos presentan actividad unitaria por encontrarse puros. En estos procesos la constante de equilibrio es sumamente grande, especialmente para combustiones y tostaciones, por lo cual puede considerarse a la reacción prácticamente irreversible:

$$r_s = k_s \cdot C_A(x) \quad (2)$$

La concentración de A se evalúa en la interfase entre el sólido sin reaccionar (núcleo central) y la capa de cenizas, que es donde se produce la reacción química.

Si la pastilla de sólido reactivo tiene un radio inicial R, la velocidad de reacción por unidad de volumen inicial de pastilla, teniendo en cuenta que la reacción se lleva a cabo sobre la superficie de interfase entre el sólido reactivo y sólido producto será:

$$r_{V0} = r_{s(x)} \cdot \left( \frac{4 \cdot \pi \cdot x^2}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3} \right)$$

Donde:

$r_{V0}$ : Velocidad de reacción por unidad de volumen

$r_{s(x)}$ : Velocidad de reacción superficial evaluada en la interfase

$x$ : Radio del núcleo sin reaccionar

$R$ : Radio original de la partícula

Definimos el radio adimensional como:

$$\xi_B = \frac{x}{R}$$

$$r_{V0} = k_s \cdot C_A(x) \cdot \left(\frac{3}{R}\right) \xi_B^2 \quad (3)$$

El área externa inicial por unidad de volumen inicial de la pastilla, que denominamos  $a_{V0}^0$ , se define como:

$$a_{V0}^0 = \frac{3}{R} \quad (4)$$

Reemplazando la ecuación (4) en la (3), la velocidad de reacción, por unidad de volumen inicial quedará expresada como:

$$r_{V0} = k_s \cdot a_{V0}^0 \cdot C_A(x) \cdot \xi_B^2 \quad (5)$$

El planteo y resolución del Balance de materia para el reactivo en fase fluida A, en la zona de cenizas, permite encontrar la expresión de la velocidad de reacción por unidad de volumen inicial, en función de la concentración de A en el seno de la fase fluida. Esta última es conocida o bien es posible medirla experimentalmente. La expresión de  $r_{V0}$  resulta:

$$r_{V0} = \frac{r_{V0}^0 \cdot \xi_B^2}{[1 + B_C \cdot \xi_B(1 - \xi_B) + B_F \cdot \xi_B^2]} \quad (6)$$

Donde  $r_{V0}^0$  es la velocidad de reacción inicial por unidad de volumen inicial, a saber:

$$r_{V0}^0 = k_s \cdot a_{V0}^0 \cdot C_A^0 \quad (7)$$

Y los números adimensionales Biot en las cenizas ( $B_C$ ) y Biot en el fluido ( $B_F$ ) se definen como:

$$B_C = \frac{k_s \cdot R}{D_{Aef}} \quad y \quad B_F = \frac{k_s}{k_g} \quad (8)$$

$B_C$  y  $B_F$  son inversamente proporcionales a la difusividad efectiva del componente A en la capa de cenizas y al coeficiente de transferencia de materia a través de la película, respectivamente.

Un mayor detalle del desarrollo a seguir para la deducción de la ecuación (6) pueden consultarse en los libros de Quiroga, O.D. y col. (1996) y Smith, J.M. (1991). El flujo molar de A se determina como:

$$W_A = r_{V0} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot R^3 \quad (9)$$

$$W_A = \frac{4}{3} \pi \cdot R^3 \cdot k_s \cdot \frac{3}{R} \cdot \frac{C_A^0 \cdot \xi_B^2}{\left[1 + \frac{k_s \cdot R}{D_{A,ef}} \cdot \xi_B(1 - \xi_B) + \frac{k_s}{k_g} \cdot \xi_B^2\right]}$$

Reordenando se tiene:

$$W_A = 4. \pi. R^2 \frac{C_A^0 \cdot \xi_B^2}{\left[ \frac{1}{k_s} + \frac{R}{D_{A,ef}} \cdot \xi_B (1 - \xi_B) + \frac{1}{k_g} \cdot \xi_B^2 \right]} \quad (10)$$

El Balance de materia para B nos dice, de acuerdo a la estequiometria de la reacción, que  $W_B$  es b veces  $W_A$  y es igual a la disminución del volumen de sólido reactivo en función del tiempo:

$$W_B = b. W_A = -C_B \frac{dV_p}{dt} \quad (11)$$

Donde  $V_p$  es el volumen de una pastilla y  $C_B$  es la concentración del sólido B, que puede expresarse como:

$$C_B = \frac{\rho_B}{PM_B} (1 - \varepsilon_p) \quad (12)$$

Si la pastilla no es porosa:

$$C_B = \frac{\rho_B}{PM_B}$$

Donde:

$\rho_B$ : Densidad del sólido B

$PM_B$ : Peso molecular de B

$\varepsilon_p$ : Porosidad de la pastilla de sólido B

El volumen original de la pastilla y el diferencial del volumen a un dado tiempo se expresan como:

$$V_p = \frac{4. \pi. R^3}{3} \quad y \quad dV_p = 4. \pi. x^2. dx = 4. \pi. R^3. \xi_B^2. d\xi_B$$

Reemplazando la ecuación (9) y  $dV_p$  en la ecuación (11) se tiene:

$$\frac{b}{3} \cdot r_{V0} = -C_B \cdot \xi_B^2 \cdot \frac{d\xi_B}{dt} \quad (13)$$

Reemplazando  $r_{V0}$  (ecuación (6)) en la ecuación (13), separando variables ( $t$  y  $\xi_B$ ) e integrando, se obtiene:

$$t = \frac{3. C_B}{b. r_{V0}^0} \left[ (1 - \xi_B) + \frac{B_C}{2} (1 - \xi_B^2) - \frac{B_C}{3} (1 - \xi_B^3) + \frac{B_F}{3} (1 - \xi_B^3) \right] \quad (14)$$

Definimos la fracción de sólido reactivo convertido o grado de conversión, en función del volumen original de la pastilla y del volumen del núcleo sin reaccionar, como:

$$X_B = \frac{V_p(R) - V_p(x)}{V_p(R)} = 1 - \xi_B^3 \quad (15)$$

De donde el radio adimensional en función de la conversión de B resulta:

$$\xi_B = (1 - X_B)^{1/3} \quad (16)$$

Reemplazando la ecuación (16) en la (13) se tiene:

$$t = \frac{3 \cdot C_B}{b \cdot r_{V0}^0} \left[ (1 - (1 - X_B)^{1/3}) + \frac{B_C}{2} (1 - (1 - X_B)^{2/3}) - \frac{B_C}{3} \cdot X_B + \frac{B_F}{3} \cdot X_B \right] \quad (17)$$

Sacamos factor común ( $B_C/6$ ) en el segundo y tercer término del segundo miembro y obtenemos:

$$t = \frac{3 \cdot C_B}{b \cdot r_{V0}^0} \left[ (1 - (1 - X_B)^{1/3}) + \frac{B_C}{6} \left( 3 - 3 \cdot (1 - X_B)^{2/3} - 2 \cdot X_B \right) + \frac{B_F}{3} \cdot X_B \right] \quad (18)$$

La ecuación (18) representa el tiempo necesario para consumir una dada cantidad de sólido o alcanzar una conversión determinada del mismo, que es una de las variables de mayor interés en estos procesos.

En el denominador de la ecuación (10), se encuentran representadas las resistencias a que se produzcan cada una de las tres etapas existentes en el proceso: la resistencia a la velocidad de avance de la reacción en la interfase, la resistencia a la difusión en la zona de cenizas y la resistencia a la transferencia de materia a través de la película de fluido que rodea a la partícula sólida. Las mismas se ven también reflejadas en la expresión del tiempo.

Si existe control químico, la constante cinética  $k_s$  es pequeña, comparativamente con la difusividad efectiva de A y el coeficiente de transferencia de materia, de manera que  $B_C$  y  $B_F$  son despreciables y la expresión del tiempo resulta:

$$t = \frac{3 \cdot C_{Bs}}{b \cdot r_{V0}^0} (1 - (1 - X_B)^{1/3}) \quad (19)$$

Si el fenómeno que controla el proceso es la difusión en la capa de cenizas, la difusividad efectiva de A es pequeña y  $B_C$  grande, de modo que el tiempo puede expresarse como:

$$t = \frac{3 \cdot C_{Bs}}{b \cdot r_{V0}^0} \left[ \frac{B_C}{6} \left( 3 - 3 \cdot (1 - X_B)^{\frac{2}{3}} - 2 \cdot X_B \right) \right] \quad (20)$$

Finalmente, si la difusión en la capa límite es controlante, el coeficiente de transferencia de materia es pequeño y  $B_F$  grande y el tiempo viene representado por:

$$t = \frac{3 \cdot C_{Bs}}{b \cdot r_{V0}^0} \cdot \left( \frac{B_F}{3} \cdot X_B \right) \quad (21)$$

Es también posible la existencia de controles mixtos de los fenómenos presentes.

## 4.2.2 Diseño de reactores sólido no catalítico – fluido

### 4.2.2.1 Clasificación de los reactores

Al igual que en las reacciones catalizadas por sólidos, los reactores químicos empleados en las reacciones que involucran sólidos no catalíticos se clasifican en tres tipos: reactores de lecho fijo; de lecho fluidizado y de lecho móvil (ver apartado 4.1.2.2) [5].

En un lecho fijo, la operación es semicontinua. Al completarse la reacción se interrumpe el flujo de gas y se descargan los productos sólidos. La fase fluida es continua y la fase sólida discontinua, en tanto que, globalmente el reactor es intermitente.

A fin de sortear las dificultades existentes en las operaciones intermitentes, es posible operar la fase sólida de manera continua, disposición correspondiente a un reactor de lecho móvil. En este tipo de reactores, por lo general el sólido y gas circulan en contracorriente. Se emplean, usualmente, en reacciones de tostación. Se caracterizan por poseer un gran tamaño y alturas que oscilan entre 12 a 15 m. El contacto puede realizarse además por flujo en co-corriente o flujo cruzado.

Por último, están los reactores en los que la fase sólida se encuentra fluidizada o suspendida debido al movimiento del gas.

### 4.2.2.2 Modelos de contacto

Se mencionan a continuación los modelos de contacto principales en reacciones sólido – fluido [5]:

- Flujo en pistón del sólido y el fluido: este tipo de contacto es el que ocurre en los reactores de lecho móvil. En ellos, la composición y temperatura varía a lo largo del reactor.
- Flujo de sólidos en mezcla perfecta: este es el caso correspondiente a lechos fluidizados. El flujo de gas se encuentra entre modelo de mezcla perfecta y el de flujo pistón. La temperatura se mantiene constante.

- Operación semicontinua o discontinua. La operación discontinua raramente se presenta. Lo más comúnmente encontrado es la operación semicontinua. En esta última se tiene un lecho de sólidos fijo y el flujo de gas se aproxima al flujo pistón. El diseño debe realizarse en condiciones no estacionarias.

La situación más sencilla es aquella que corresponde a un flujo de fluido que conduce a un valor constante de la concentración de A, a lo largo del reactor. Esto ocurre cuando el fluido está bien mezclado, o bien, cuando hay un exceso de reactivo A cualquiera sea el grado de mezclado. La ecuación (18) establece la relación entre la conversión de B y el tiempo de reacción para una partícula de sólido, cuando la concentración de A es constante.

Con relación al sólido, pueden considerarse partículas de un único tamaño, o bien, que las partículas presenten una distribución de tamaños.

Nos abocamos al diseño de reactores sólido no catalítico – fluido de lecho móvil.

#### 4.2.2.3 Reactores de lecho móvil

Realizamos el diseño teniendo en cuenta las siguientes consideraciones [4-7]:

- El volumen de las partículas sólidas se mantiene aproximadamente constante durante el curso de la reacción.
- Es válido el modelo del frente móvil.
- La reacción es de primer orden e irreversible.
- El sistema es isotérmico.
- Se supone que el fluido es un gas, aunque es también aplicable a líquidos.

En reactores de lecho móvil pueden ocurrir los siguientes casos:

- 1) Flujo en pistón de sólidos, con partículas de un único tamaño y composición uniforme del gas.
- 2) Flujo en pistón de las partículas sólidas, con partículas de un único tamaño y composición variable del gas. Si este último cumple con la hipótesis de flujo pistón, entonces la concentración del gas varía con la posición axial del reactor.
- 3) Flujo en pistón de sólidos, con partículas de tamaños diferentes y composición uniforme del gas. En este caso se calcula una conversión media del sólido  $\bar{X}_B$ , sumando las contribuciones de los distintos tamaños de partículas.

Desarrollamos los casos 1) y 2).

En el caso 1) contamos con la expresión cinética por partícula (ecuación (6)) que permite obtener la ecuación (18) que relaciona el tiempo  $t$ , con la conversión del



sólido  $X_B$ . A esta ecuación debemos relacionarla con el tiempo de residencia del sólido en el reactor:

$$t = \frac{A \cdot \rho_L \cdot L}{\dot{m}_B} \quad (22)$$

Donde:

$t$ : Tiempo de residencia del sólido en el reactor

$A$ : Sección transversal del reactor

$\rho_L$ : Densidad del lecho

$L$ : Longitud del reactor

$\dot{m}_B$ : Flujo másico de B

Igualando ambas ecuaciones (18) y (22) podemos determinar la longitud de reactor necesaria para obtener una dada conversión, o bien para un reactor ya existente de dimensiones conocidas, la conversión de B que se alcanzaría a la salida del mismo.

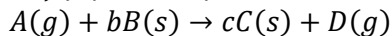
En este caso, la concentración de A incluida dentro del término  $r_{V0}^0$ , se mantiene constante a lo largo del reactor.

Si se requiere la variación de  $X_B$  a lo largo de la coordenada axial del reactor es conveniente plantear la ecuación diferencial (13), procedimiento que se explica en el caso siguiente.

El caso 2) corresponde a aquel en el cual el sólido B y el gas fluyen con flujo en pistón, de forma tal que la concentración de A, varía con la posición a lo largo del reactor. Si consideramos partículas de un único tamaño, el balance de materia aplicado a un elemento diferencial de volumen del lecho móvil conduce a que las variaciones en el flujo molar de B son, de acuerdo a la estequiometría de la reacción, igual a b veces las variaciones en el flujo molar de A:

$$W_B^0 \cdot dX_B = \pm b \cdot F_0 \cdot dC_A \quad (23)$$

Considerando que se produce 1 mol de producto gaseoso D, por cada mol de reactivo gaseoso A ( $\Delta\alpha = 0$ ) y que no hay modificación de la presión en el reactor.



El signo (+) en la ecuación (23) es válido para el caso en el que el sólido y el gas fluyan en contracorriente y el signo negativo (-) cuando los flujos están en cocorriente (Figura 3).

Integrando la ecuación (23), para un reactor de flujo a contracorriente, en una sección del reactor que incluya la parte inferior indicada en la Figura 3 A) se obtiene la siguiente relación:

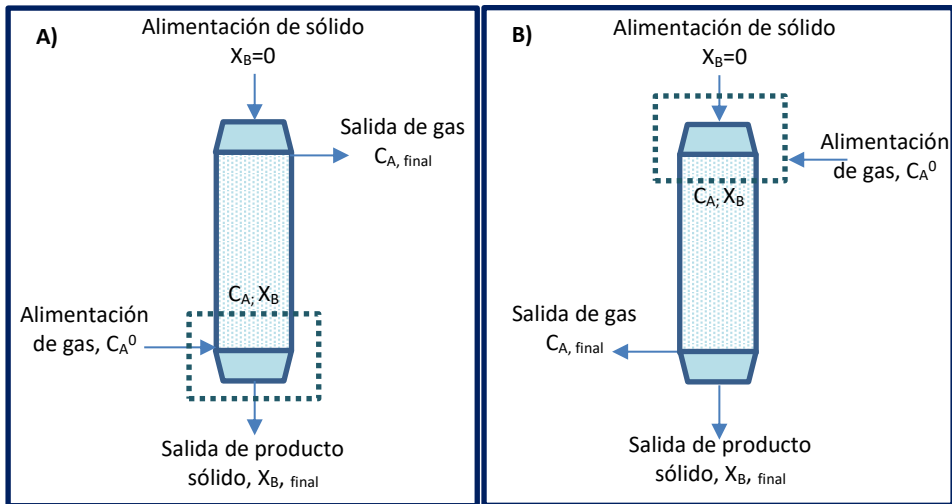
$$W_B^0 \cdot (X_{B,final} - X_B) = b \cdot F_0 \cdot (C_A^0 - C_A)$$

De donde:

$$C_A = C_A^0 - \frac{W_B^0}{b \cdot F_0} \cdot (X_{B,final} - X_B) \quad (24)$$

Si el flujo es en cocrriente, integramos la ecuación (23) en la sección del reactor marcada en la parte superior de la Figura 3 B), proporcionando la expresión:

$$W_B^0 \cdot (X_B - 0) = -b \cdot F_0 \cdot (C_A - C_A^0)$$



**Figura 3:** Reactores de lecho móvil. A) Flujo a contracorriente. B) Flujo en cocrriente

$$C_A = C_A^0 - \frac{W_B^0}{b \cdot F_0} \cdot X_B \quad (25)$$

A fin de considerar la variación de la conversión del sólido B en función del tiempo, partimos de la ecuación (13):

$$\frac{b}{3} \cdot r_{V0} = -C_B \cdot \xi_B^2 \cdot \frac{d\xi_B}{dt}$$

Reordenando se obtiene:

$$\frac{d\xi_B}{dt} = -\frac{b \cdot r_{V0}}{3 \cdot C_B \cdot \xi_B^2}$$

Reemplazando  $r_{V0}$  de la ecuación (6):

$$\frac{d\xi_B}{dt} = -\frac{b}{3 \cdot C_B} \cdot \frac{r_{V0}^0}{[1 + B_C \cdot \xi_B \cdot (1 - \xi_B) + B_F \cdot \xi_B^2]}$$

Si ponemos el radio adimensional en función de la conversión de B, ecuación (16), se tiene:

$$\frac{dX_B}{dt} = \frac{3 \cdot b \cdot k_s \cdot (1 - X_B)^{2/3} \cdot C_A}{(C_B \cdot R)[1 + B_C \cdot (1 - X_B)^{1/3}(1 - (1 - X_B)^{1/3}) + B_F \cdot (1 - X_B)^{2/3}]} \quad (26)$$

Donde  $C_A$  viene dada por la ecuación (24) o (25) según corresponda y se modifica a lo largo del eje axial del reactor.

Finalmente empleamos el tiempo de residencia del sólido en el reactor (ecuación (22)) en su forma diferencial. Esta ecuación podría expresarse también en función de la fracción del volumen del reactor ocupada por sólidos ( $\varepsilon_B$ ) y la densidad de las partículas ( $\rho_B$ ), que se supone constante; la densidad de flujo másico ( $G$ ) y la velocidad de movimiento de las partículas sólidas ( $v_B$ ), de acuerdo a:

$dt = \frac{A \cdot \rho_L}{\dot{m}_B} \cdot dz$	$dt = \frac{A \cdot \varepsilon_B \cdot \rho_B}{\dot{m}_B} \cdot dz$	$dt = \frac{\varepsilon_B \cdot \rho_B}{G} \cdot dz$	$dt = \frac{\varepsilon_B}{v_B} \cdot dz$	(27)
--	--	--	---	------

Donde  $z$  es la coordenada axial.

Reemplazando  $dt$  en la ecuación (26) se tiene:

$$\frac{dX_B}{dz} = \frac{\varepsilon_B \cdot \rho_B}{G} \cdot \frac{3 \cdot b \cdot k_s \cdot (1 - X_B)^{2/3} \cdot C_A}{(C_B \cdot R) \left[ 1 + B_C \cdot (1 - X_B)^{1/3} \left( 1 - (1 - X_B)^{1/3} \right) + B_F \cdot (1 - X_B)^{2/3} \right]} \quad (28)$$

La ecuación (28) nos permite obtener la variación de la conversión de B a lo largo del reactor.

#### 4.2.2.3.1 Ejemplo 1

Una corriente de partículas de tamaño constante se convierte en un 60% al pasar a

través de un reactor. La reacción es bien interpretada con el modelo del frente móvil, la etapa controlante del proceso es la reacción química y la composición del gas es uniforme. ¿Cuál será la conversión de un reactor del doble del tamaño original para idénticas condiciones de gas y sólido, si el modelo de flujo del sólido es el de flujo pistón?

**Solución:**

Nos encontramos frente al caso 1). Dado que existe control químico, es válida la ecuación (19):

$$t = \frac{3 \cdot C_{BS}}{b \cdot r_{V0}^0} (1 - (1 - X_B)^{1/3})$$

Por otra parte, el tiempo de residencia del sólido en el reactor es, de acuerdo a la ecuación (22):

$$t = \frac{A \cdot \rho_L \cdot L}{\dot{m}_B}$$

De manera que igualando las ecuaciones (19) y (22) resulta:

$$\frac{3 \cdot C_{BS}}{b \cdot r_{V0}^0} (1 - (1 - X_B)^{1/3}) = \frac{A \cdot \rho_L \cdot L}{\dot{m}_B}$$

Si consideramos  $X_B=0,60$  tenemos:

$$\frac{3 \cdot C_{BS}}{b \cdot r_{V0}^0} \cdot 0,263 = \frac{V \cdot \rho_L}{\dot{m}_B} \quad (29)$$

Donde V es el volumen del reactor.

Para un reactor cuyo volumen es el doble del volumen original:

$$\frac{3 \cdot C_{BS}}{b \cdot r_{V0}^0} (1 - (1 - X_B)^{1/3}) = \frac{2 \cdot V \cdot \rho_L}{\dot{m}_B} \quad (30)$$

Reemplazando  $(V \cdot \rho_L / \dot{m}_B)$  de la ecuación (29) en la (30) se obtiene:

$$\frac{3 \cdot C_{BS}}{b \cdot r_{V0}^0} (1 - (1 - X_B)^{1/3}) = 2 \cdot \frac{3 \cdot C_{BS}}{b \cdot r_{V0}^0} \cdot 0,263$$

Simplificando:

$$(1 - (1 - X_B)^{1/3}) = 0,526$$

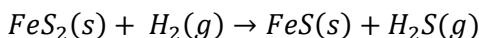
De donde  $X_B$  resulta:

$$X_B = 0,894$$

De manera que, al incrementar el volumen del reactor al doble, la conversión aumenta de 60% a 89,4%.

#### 4.2.2.3.2 Ejemplo 2. Resolución con Polymath

Adaptado de la referencia Smith, J.M. (1991) [6], resuelto allí por integración numérica y aquí empleando Polymath para la resolución de la ecuación diferencial. Se desea diseñar un reactor de lecho móvil a contracorriente, con un flujo descendente de sólidos y ascendente de gas, para llevar a cabo la reducción de  $\text{FeS}_2$  a  $\text{FeS}$ , de acuerdo a la reacción:



El reactor opera a presión y temperatura constantes a valores de 1 atm. y 495°C. Se requiere un diámetro de reactor de 0,90 m con una velocidad de flujo de gas de 2,6  $\text{m}^3/\text{s}$  de una mezcla que contiene 70% de  $\text{CO}_2$  y 30% de  $\text{H}_2$ , donde el  $\text{CO}_2$  es inerte a la reacción. Por la parte superior del reactor se alimenta el sólido, bajo la forma de esferas de 0,01 m de diámetro a una velocidad de 0,5 Kg/s.

Las partículas de  $\text{FeS}_2$  forman una capa porosa de  $\text{FeS}$  durante la reacción. La constante de velocidad viene dada por la expresión:

$$k_s = 3,8 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{30000}{R_g \cdot T}\right) \left(\frac{\text{cm}}{\text{s}}\right)$$

La difusividad efectiva del  $\text{H}_2$  en la capa de producto es de:

$$D_{\text{H}_2, \text{ef}} = 3,6 \cdot 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$$

La resistencia a la difusión externa es despreciable, como también las modificaciones en el tamaño de las partículas durante el curso de la reacción.

La fracción de sólidos en el lecho y la densidad de la partícula, que se supone constante, son:

$$\varepsilon_B = 0,5 \quad y \quad \rho_B = 5 \cdot 10^3 \text{Kg}/\text{m}^3$$

Se considera a la densidad de flujo másico constante, e igual al valor que posee en la alimentación.

- Calcular la longitud del reactor que se requiere para una conversión de sólidos del 70%.
- Realizar un gráfico de  $X_B$  y la concentración de  $\text{H}_2$  a lo largo del eje axial del reactor.

#### **Solución:**

Cálculo de la concentración de  $\text{H}_2$ :

$$C_{H_2}^0 = \frac{P_{H_2}}{R_g \cdot T} = \frac{x_{H_2} \cdot P}{R_g \cdot T}$$

$$C_{H_2}^0 = \frac{0,3.1}{0,08205.768} = 4,76 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{L} = 4,76 \frac{mol}{m^3}$$

Cálculo de la densidad de flujo másico del sólido B:

$$G = \frac{\dot{m}_B}{(\pi \cdot D^2)/4}$$

$$G = \frac{0,5}{(\pi \cdot 0,9^2)/4} = 0,786 \frac{Kg}{m^2 \cdot s}$$

Cálculo de la constante cinética de velocidad de reacción superficial:

$$k_s = 3,8 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{30000}{R_g \cdot T}\right) \frac{m}{s} = 1,1 \cdot 10^{-3} \frac{m}{s}$$

Cálculo del número de Biot en las cenizas:

$$B_C = \frac{k_s \cdot R}{D_{H_2,ef}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{3,6 \cdot 10^{-7}} = 15,28$$

Planteo de las ecuaciones:

Considerando la ecuación (28) y dado que la resistencia a la difusión externa es despreciable, es posible simplificar el término relacionado a  $B_F$ .

Por otra parte, la concentración de B, considerando que las partículas de  $FeS_2$  no son porosas, puede expresarse como:

$$C_B = \frac{\rho_B}{PM_B}$$

Con lo cual:

$$\frac{dX_B}{dz} = \frac{3 \cdot b \cdot \varepsilon_B \cdot PM_B \cdot k_s}{G \cdot R} \cdot \frac{(1 - X_B)^{2/3} \cdot C_A}{[1 + B_C \cdot (1 - X_B)^{1/3} (1 - (1 - X_B)^{1/3})]}$$

Además, la concentración de A en función de la conversión de B, para un reactor a contracorriente es:

$$C_A = C_A^0 - \frac{W_B^0}{b \cdot F_0} \cdot (X_{B,final} - X_B)$$

$$C_A = C_A^0 - \frac{\dot{m}_B}{b \cdot F_0 \cdot PM_B} \cdot (X_{B,final} - X_B)$$

Para la resolución se emplea Polymath, se presenta a continuación el reporte del programa.

## POLYMATH Report

Ordinary Differential Equations

### Calculated values of DEQ variables

	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1	z	0	0	13.4	13.4
2	XB	0	0	0.7000777	0.7000777
3	CA	3.638835	3.638835	4.760941	4.760941

### Differential equations

- $$d(XB)/d(z) = (3 * b * EB * MB * ks / (G * R)) * ((1 - XB) ^ (2 / 3) * CA) / (1 + Bc * (1 - XB) ^ (1 / 3) * (1 - (1 - XB) ^ (1 / 3)))$$

Variación de la conversión de B con la coordenada axial del reactor

### Explicit equations

- $$x_A = 0.3$$

Fracción molar de H<sub>2</sub>

- $$b = 1$$

Coefficiente estequiométrico de B

- $$DA_{ef} = 3.6E-07$$

Difusividad efectiva (m<sup>2</sup>/s)

- $$D = 0.9$$

Diámetro del reactor (m)

- $$T = 768$$

Temperatura (K)

- $$P = 1$$

Presión total (atm)

- $$CA_0 = x_A * P * 1E+03 / (0.08205 * T)$$

Concentración inicial de H<sub>2</sub> (mol/m<sup>3</sup>)

- $$F_0 = 2.6$$

Caudal de gas (m<sup>3</sup>/s)

9  $mB = 0.5$

Flujo másico de B (Kg/s)

10  $R = 5E-03$

Radio de las partículas (m)

11  $MB = 119.98E-03$

Peso molecular de B (Kg/mol)

12  $EB = 0.5$

Fracción volumétrica que ocupa B en el lecho

13  $CA = CA0 - (mB / (b * F0 * MB)) * (0.7 - XB)$

Concentración de H<sub>2</sub> (mol/m<sup>3</sup>)

14  $ks = 3.8E+05 * \exp(-30000 / (1.987 * T))$

Constante cinética de velocidad de reacción superficial (m/s)

15  $G = 4 * mB / (3.1416 * D ^ 2)$

Densidad de flujo másico del sólido (Kg/m<sup>2</sup>.s)

16  $Bc = ks * R / DAef$

Número de Biot en la capa de cenizas

## General

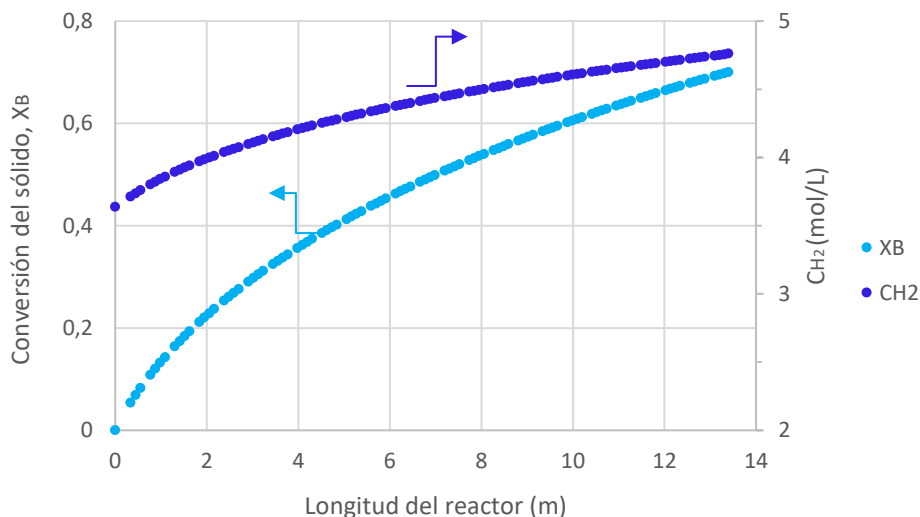
Total number of equations	17
Number of differential equations	1
Number of explicit equations	16
Elapsed time	0.000 sec
Solution method	RKF_45
Step size guess. h	0.000001
Truncation error tolerance. eps	0.000001

- Para una conversión de sólido del 70%, se requiere una longitud de reactor de 13,4 m.
- La representación gráfica de la variación de la conversión del sólido y la concentración de H<sub>2</sub> a lo largo del eje axial del reactor se muestra en la Figura 4.

Se observa un incremento de la conversión de las partículas de FeS<sub>2</sub> a la largo del reactor, alcanzando la conversión deseada de 70% para una longitud de 13,4m. En este punto la concentración de H<sub>2</sub> corresponde a la de la alimentación (4,76 mol/m<sup>3</sup>), dado que se trata de un reactor a contracorriente. En el otro extremo del reactor, donde ingresan las



partículas de sólido reactivo, la concentración de salida de  $H_2$  es de  $3,64 \text{ mol/m}^3$ .



**Figura 4:** Variación de la conversión del sólido y de la concentración de  $H_2$  a lo largo del reactor

## Bibliografía

1. **Conesa Ferrer, J. A.;** “Diseño de reactores heterogéneos. Tema 3: Reacciones Sólido fluido no catalíticas”. Repositorio Institucional de la Universidad de Alicante, España (2010).  
[https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/15296/3/Tema3\\_sfNOCATAL\\_RUA.pdf](https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/15296/3/Tema3_sfNOCATAL_RUA.pdf)
2. **Quiroga, O.D.; Avanza, J.; Fusco, A.;** “Modelado Cinético de las Transformaciones Fluido - Sólido Reactivo”. EUDENE, Corrientes, Argentina (1996).
3. **Szekely J., Evans J. y Sohn Y.H.;** “Gas – Solid Reactions”, Academic Press, New York, (1976).
4. **Levenspiel O.;** “El Omnilibro de los Reactores Químicos”, 1ª Re-impresión, Reverté S.A., (2002).

5. **Iborra, M.; Tejero, J. y Cunill, F.**; “Reactores Químicos. Apuntes”. Universidad de Barcelona, Barcelona, España (2013).
6. **Smith, J. M.**; “Ingeniería de la Cinética Química”. McGraw-Hill, Inc., México (1991).
7. **Farina, I.; Ferretti, O.; Barreto G.**; “Introducción al Diseño de Reactores Químicos”, Nueva Librería, Buenos Aires, Argentina (1997).

# Parte 3

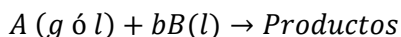
## Reactores Fluido - Fluido

### 4.3 Reactores Fluido – Fluido

#### 4.3.1 Descripción de los sistemas fluido – fluido

##### 4.3.1.1 Introducción

En una gran variedad de procesos industriales se suelen encontrar sistemas heterogéneos formados por dos fluidos en uno de los cuales ocurre una reacción química entre reactivos contenidos en él y uno que proviene de la otra fase fluida. Este tipo de sistemas son muy frecuentes en la industria química. Se distinguen entre ellos los sistemas formados por un gas y un líquido, o bien, por dos líquidos inmiscibles:



En la tabla 1 se resumen algunas aplicaciones de interés de este tipo de sistemas reaccionantes [1-2].

Un ejemplo típico de estos procesos es la absorción de un componente de una mezcla gaseosa mediante un líquido, que no solo lo disuelve, sino que además lo consume por reacción con alguna sustancia presente en la fase líquida.

Si el componente gaseoso no reaccionara con el líquido estaríamos frente a un proceso de absorción puramente físico y el problema podría tratarse con los métodos conocidos para esta operación. Cuando ocurre una reacción química se produce un aumento aparente de la solubilidad y de la velocidad de transferencia. La selección del tipo de equipo se basa principalmente en el régimen cinético en que se encuentra la reacción involucrada. En primer lugar, debemos saber si la velocidad de reacción es rápida o lenta comparada con la velocidad de absorción

del fenómeno puramente físico, ya que esto determinará el modelo cinético a emplear y, por consiguiente, el tipo de equipo conveniente.

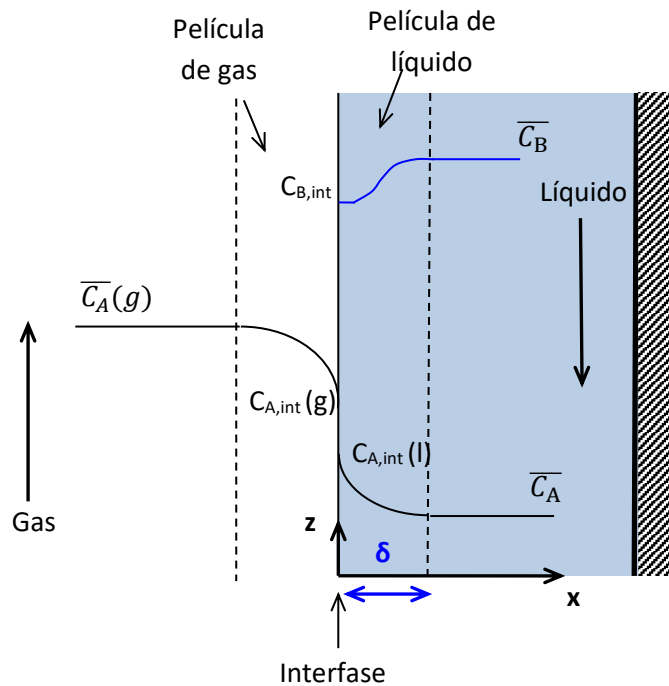
**Tabla 1.** Ejemplos de sistemas de reacciones Fluido-Fluido

Reacciones Gas – Líquido	
Oxidación de compuestos orgánicos con oxígeno o aire	Oxidación de ciclohexano a ciclohexanona Oxidación de tolueno a ácido benzoico Oxidación de acetaldehído a ácido acético Oxidación de etileno a acetaldehído
Cloración	Cloración de dodecano a 1- clorododecano Cloración de benceno a cloro benceno Cloración de tolueno a cloro tolueno
Hidrogenación de compuestos orgánicos	Hidrogenación de compuestos aromáticos Hidrogenación de olefinas Hidrogenación de ácidos grasos
Reacciones Líquido – Líquido	
Hidrólisis y/o saponificación de ésteres	Los ésteres se hidrolizan en medios acuosos, para obtener ácidos carboxílicos y alcoholes. La saponificación de grasa animal o aceite vegetal con sosa cáustica (NaOH) produce jabón y glicerina.
Alquilación de compuestos orgánicos, con halogenuros de alquilo líquidos.	Reacción entre un haluro de alquilo y una molécula de benceno en presencia de un ácido de Lewis como catalizador (Alquilación de Friedel-Crafts), para dar como productos alquilbenceno y haluro de hidrógeno.
Sulfonación y nitración de aromáticos	Sulfonación de benceno para obtener ácido benceno-sulfónico. Nitración de benceno para dar nitrobenceno.

#### 4.3.1.2 Modelo de la Película

Existen diversos modelos que se emplean para la interpretación y resolución de los sistemas donde existe absorción con reacción química. Entre ellos podemos mencionar a uno que, a pesar de presentar una gran simplificación de la situación real, se destaca por su utilidad para la resolución de la mayoría de los casos que se presentan en la industria química. El mismo recibe el nombre de Modelo de la Película y postula que [3-5]:

- 1) La fase donde se produce la reacción química (generalmente la líquida) puede dividirse en dos zonas: una película o capa límite muy cercana a la interfase donde la concentración de las sustancias o la temperatura sufren la casi totalidad de sus cambios y el resto de la fase donde se mantienen constantes, ya que se considera válida la hipótesis de mezclado perfecto. Si se acepta geometría plana, el modelo puede representarse como se indica en la Figura 1.



**Figura 1:** Perfiles de concentración para transferencia de masa con reacción química. Teoría de la película

Donde:

$\bar{C}_A(g)$ :	Concentración de A en el seno de la fase gaseosa
$C_{A,int}(g)$ :	Concentración de A en la interfase del lado del gas
$C_{A,int}(l)$ :	Concentración de A en la interfase del lado del líquido
$\bar{C}_A(l)$ :	Concentración de A en el seno de la fase líquida
$\bar{C}_B$ :	Concentración de B en el seno de la fase líquida
$C_{B,int}$ :	Concentración de B en la interfase
$x$ y $z$ :	Coordenadas en la dirección transversal y longitudinal respectivamente considerando geometría plana

- 2) El modelo se aplica en estado estacionario, por lo tanto, considera que las especies que difunden no se acumulan en la película, ni se acumula calor.
- 3) El espesor  $\delta$  de la película puede estimarse a partir del conocimiento del coeficiente de transferencia de materia suponiendo que dentro de ella (si no hay reacción química) el perfil de concentración es lineal, ya que la geometría es prácticamente plana, entonces:

$$\delta = \frac{D_A}{k_{Al}} \quad (1)$$

Donde:

$\delta$ : Espesor de la película

$D_A$ : Difusividad de la especie A disuelta en el líquido

$k_{Al}$ : Coeficiente de transferencia de materia de A del lado del líquido

- 4) No existe flujo convectivo en la película líquida en la dirección transversal (x), dentro de la cual el transporte del gas disuelto se lleva a cabo únicamente por difusión molecular.

Tengamos en cuenta algunas consideraciones adicionales. Al estar el sistema en estado estacionario todo el reactivo A que llega al plano  $\delta$  se consume por reacción química en el seno de la fase líquida. Además, el flujo del reactivo B en la interfase es nulo, ya que se trata de un soluto fijo o de una especie insoluble en la otra fase, si se tratara de dos líquidos.

El planteo de las ecuaciones de cambio y las condiciones de contorno que representan al fenómeno de transferencia de materia con reacción química en sistemas formados por dos fluidos puede consultarse en Charpentier, J.C. (1981) [4], Kramers H. y Westerterp K.R. (1963) [6] y Farina y col. (1997) [5].

La resolución del sistema de ecuaciones requiere de la definición de nuevos parámetros adimensionales, a saber, el área interfacial, la retención líquida, la relación entre el volumen del líquido y el volumen de la película, el número de Damköhler y el parámetro de concentración – difusión. El área interfacial,  $a_v$ , se define como:

$$a_v = \frac{\text{área interfase}}{\text{Volumen total equipo}} \quad (2)$$

La retención líquida,  $\phi$ , es el volumen de la fase donde se lleva a cabo la reacción (por lo general la fase líquida), referida al volumen total del reactor:

$$\phi = \frac{\text{Volumen fase líquida}}{\text{Volumen total equipo}} \quad (3)$$

La relación entre el volumen del líquido y el volumen de la película,  $H$ , es:

$$H = \frac{\Phi}{a_V \cdot \delta} = \frac{\frac{\text{Volumen de la fase líquida}}{\text{Volumen total de equipo}}}{\frac{\text{Volumen de la película}}{\text{Volumen total de equipo}}} \quad (4)$$

El número de Damköhler ( $X_{Da}$ ), es un número adimensional característico de los sistemas heterogéneos compuestos por dos fluidos y se emplea para comparar la velocidad de reacción con la velocidad de absorción del fenómeno puramente físico. Surge de realizar la adimensionalización de las ecuaciones de cambio aplicadas a la transferencia de materia con reacción química en estos sistemas y se define, para una reacción de segundo orden, como:

$$X_{Da} = \frac{\langle r \rangle \cdot D_A}{k_{Al}^2 \cdot C_{A,int}(l)} = \frac{\sqrt[2]{k \cdot \bar{C}_B \cdot D_A}}{k_{Al}} \quad (5)$$

$X_{Da}^2$  relaciona los fenómenos de reacción y transporte [1-2, 4]:

$$X_{Da}^2 = \frac{\langle r \rangle \cdot \delta^2}{D_A \cdot C_{A,int}(l)} = \frac{k \cdot C_{A,int}(l) \cdot \bar{C}_B \cdot \delta}{(D_A \cdot C_{A,int}(l) / \delta)}$$

$$X_{Da}^2 = \frac{\text{Máxima conversión posible en la película}}{\text{Máximo transporte por Difusión a través de la película}}$$

Donde:

$\langle r \rangle$ : Representa una velocidad de reacción hipotética y se determina con la concentración de A evaluada en la interfase y la de B en el seno de la fase líquida como:

$$\langle r \rangle = k \cdot C_{A,int}(l) \cdot \bar{C}_B$$

$k$ : Es la constante cinética de la velocidad de reacción

En general se tiene que:

Si  $X_{Da} > 3$ , la reacción ocurre sólo en la película líquida,

- ✓ El área interfacial es importante
- ✓ No es necesario un volumen grande de fase líquida fuera de la película

Si  $X_{Da} < 0,3$ , la reacción ocurre en el seno de la fase líquida,

- ✓ La reacción es despreciable en la película
- ✓ El perfil de concentración es bastante plano en la película, de manera que el volumen de la fase líquida es importante

El parámetro de concentración – difusión ( $a_B$ ) se define como:

$$a_B = \frac{D_B \cdot \overline{C}_B}{b \cdot D_A \cdot C_{A,int}(l)} \quad (6)$$

Con:

b: Coeficiente estequiométrico de B en la reacción

$D_B$ : Difusividad de B en el líquido

Este parámetro podría definirse de manera similar para cualquier especie  $i$  presente en el seno de la fase líquida.

#### 4.3.1.3 Factor de Reacción

Para el diseño de reactores fluido-fluido se requiere el flujo que atraviesa la interfase en función de las propiedades conocidas en el seno de la fase donde ocurre la reacción. El mismo puede obtenerse de la solución de las ecuaciones de cambio en dicha fase. En la mayoría de los casos no es posible obtener una solución analítica completa, sin embargo, puede encontrarse un conjunto de soluciones numéricas y analíticas aproximado. Por tal motivo, los resultados se discuten en términos del factor de reacción ( $F$ ), también denominado factor de aceleración, definido mediante la expresión [2, 5-6]:

$$\emptyset_{As} = F \cdot k_{Al} \cdot C_{A,int}(l) \quad (7)$$

Donde  $\emptyset_{As}$  es la densidad de flujo del componente gaseoso A que atraviesa la interfase.

La expresión de la densidad de flujo que se aplica en ausencia de reacción química es:

$$\emptyset_{As} = k_{Al} \cdot (C_{A,int}(l) - \overline{C}_A(l)) \quad (8)$$

De la ecuación (7), se obtiene  $F$  igual a:

$$F = \frac{\emptyset_{As}}{k_{Al} \cdot C_{A,int}(l)} \quad (9)$$

$F$  representa el cociente entre la velocidad promedio de absorción en un líquido agitado, en presencia de reacción y la velocidad promedio de absorción física pura, cuando la concentración del componente A en el seno de la fase líquida ( $\overline{C}_A(l)$ ) es igual a cero. Este parámetro puede interpretarse como una forma adimensional del flujo que atraviesa la interfase, referido a un flujo hipotético pero calculable.

El factor de reacción es función de parámetros que surgen del proceso de adimensionalización de las ecuaciones de balance y de las condiciones de contorno: el número de Damköhler ( $X_{Da}$ ), el cociente de los volúmenes ( $H$ ) y el parámetro de concentración – difusión ( $a_B$ ).



Nota: No debe confundirse  $\phi$ , la relación de volúmenes, con  $\emptyset_{As}$  la densidad de flujo del componente A a través de la interfase.

A continuación, presentamos las expresiones del factor de reacción y sus representaciones gráficas, en función de los números adimensionales de los que depende, para cinética de primer orden y de segundo orden.

### Cinética de primer orden

Para ciertos casos particulares, como por ejemplo para cinética de primer orden:

$$r = k \cdot C_A$$

Las ecuaciones de cambio se resuelven con cierta facilidad y arrojan la siguiente expresión para el factor de reacción:

$$F = X_{Da} \cdot \left[ \frac{X_{Da} \cdot (H - 1) + \tanh(X_{Da})}{1 + X_{Da} \cdot (H - 1) \cdot \tanh(X_{Da})} \right] \quad (10)$$

La resolución de las ecuaciones de balance de materia, considerando la transferencia de materia con simultánea reacción química a través del modelo de la película, conducen a la obtención de la ecuación (10). Un detalle de los pasos a seguir hasta alcanzar la misma puede consultarse en Charpentier, J. C. (1981) [4], Missen, R. W. y col. (1999) [2] y Farina, I. y col. (1997) [5].

En la Figura 2 se representa gráficamente el factor de reacción en función del número de Damköhler y del parámetro H.

Asimismo, pueden encontrarse soluciones asintóticas que se presentan a continuación:

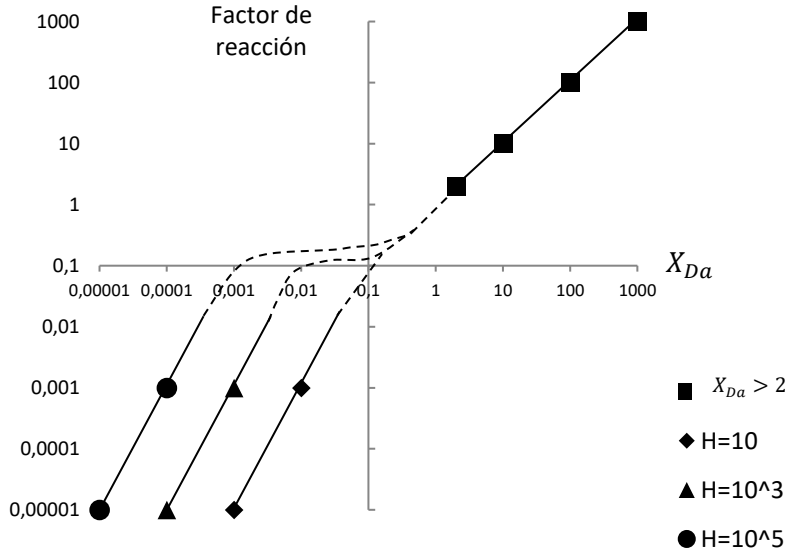
$$X_{Da} > 2 \quad F = X_{Da} \quad (11)$$

$$X_{Da} < 0,5 \quad F = \frac{X_{Da}^2 \cdot H}{X_{Da}^2 \cdot (H - 1) + 1} \quad (12)$$

$$X_{Da} < 0,5 \quad y \quad H > 10 \quad F = \frac{X_{Da}^2 \cdot H}{X_{Da}^2 \cdot H + 1} \quad (13)$$

$$X_{Da} < 0,5, H > 10 \quad y \quad X_{Da}^2 \cdot H \ll 1 \quad F = X_{Da}^2 \cdot H \quad (14)$$

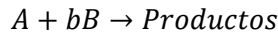
A elevados valores del número de Damköhler,  $X_{Da} > 2$ , la velocidad de reacción es elevada y  $F = X_{Da}$ . En el otro extremo, cuando  $X_{Da} < 0,5, H > 10$  y  $(X_{Da}^2 \cdot H) \ll 1$ ,  $F = X_{Da}^2 \cdot H$  y cobra importancia la relación entre el volumen de la fase líquida y el volumen de la película. Las representaciones asintóticas que se observan en el cuadrante inferior izquierdo de la Figura 2 corresponden a diferentes valores de H. Las líneas punteadas representan a la ecuación completa (ecuación (10)).



**Figura 2:** Representación gráfica de  $F$  vs  $X_{Da}$  y  $H$  para reacciones de primer orden

### Cinética de segundo orden

Uno de los casos que ha recibido más atención es aquel en el cual el componente gaseoso A sufre una reacción irreversible de segundo orden con el componente B disuelto en el líquido [4]. La estequiometría de la reacción puede representarse como:



La velocidad de reacción es:

$$r = k_2 \cdot C_A \cdot C_B$$

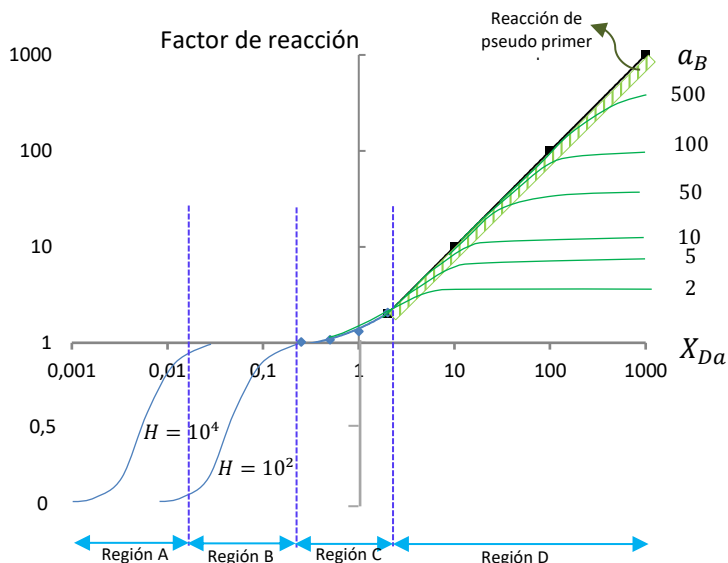
Si la concentración del componente B en el seno de la fase líquida es mucho mayor que la concentración de A en la interfase del lado del líquido, la cinética de la reacción se convierte en una cinética de pseudo primer orden:

$$k_1 = k_2 \cdot \overline{C_B} \quad y \quad r = k_1 \cdot C_A$$

En este caso particular podemos emplear la expresión del factor de reacción derivada en el apartado anterior.

En la Figura 3 se presenta un gráfico de la solución completa de las ecuaciones, donde el factor de reacción se grafica en función de los parámetros adimensionales

$X_{Da}$ ,  $a_B$  y  $H$ . Al ser la reacción de segundo orden cobra importancia el parámetro de concentración - difusión ( $a_B$ ).



**Figura 3:** Representación gráfica de  $F$  vs  $X_{Da}$ ,  $a_B$  y  $H$  para reacciones de segundo orden

En el gráfico el eje de abscisas se representa en escala logarítmica, mientras que, en el eje de ordenadas, que corresponde al factor de reacción, la escala se encuentra dividida. Para valores de  $F > 1$  se emplea la escala logarítmica y para valores de  $F$  inferiores a la unidad la escala es lineal. La Figura 3 posee una representación esquemática de los distintos casos que pueden presentarse y no se encuentra confeccionada a escala. Un gráfico a escala puede ser consultado en Charpentier, J. C. (1981) [4].

Esta figura es importante para la elección del reactor gas-líquido y el número de Damköhler provee información acerca de si la reacción requiere una elevada área interfacial o un parámetro de retención de líquido  $\phi$  elevado. En el gráfico pueden observarse cuatro regiones.

**Región A:** Reacción muy lenta en el seno de la fase líquida.  $X_{Da} < 0,02$ .

La reacción no ocurre en la película. La concentración del componente A en el seno de la fase líquida se mantiene cercana a su valor de saturación que es  $C_{A\text{ int}}(l)$ ; para alcanzar este propósito es necesaria un área interfacial suficiente. Sin embargo, el

requerimiento más importante es que exista un volumen de fase líquida elevado. Bajo estas condiciones sería apropiado el uso de una columna de borboteo.

Región B: Reacción lenta en el seno de la fase líquida.  $0,02 < X_{Da} < 0,3$ .

Una cantidad apreciable de gas reacciona antes de salir del reactor, pero una proporción despreciable de este componente lo hace en la película. En esencia, el proceso consiste en una absorción física seguida de una reacción química en el seno de la fase líquida de manera que  $\phi$  debe ser elevado. El factor de reacción es sensiblemente menor que uno en esta región. El uso de un reactor tanque agitado mecánicamente resultaría adecuado.

Región C: Reacción moderadamente rápida.  $0,3 < X_{Da} < 3$ .

La reacción es lo suficientemente rápida para que una cantidad importante del componente A reaccione en la película, antes de ser transferido al resto de la fase líquida. Por este motivo  $\bar{C}_A(l)$  es muy bajo. Sería apropiado el uso de una columna de lluvia o columna de pulverización, en la que el líquido se dispersa en forma de gotas.

Región D: Reacción rápida en la película.  $X_{Da} > 3$ .

La reacción es rápida y ocurre completamente en la película líquida en forma simultánea al transporte del componente A. La concentración de A en el líquido bulk es nula. Se requiere un área interfacial grande ya que la velocidad de absorción será elevada si el área interfacial también lo es. El volumen de la fase líquida no es importante. Resulta apropiado el uso de columna de relleno o columna de platos.

Van Krevelen y Hoftijzer [7] propusieron una aproximación para expresar el factor de reacción en función del número de Damköhler y del parámetro de concentración – difusión. La expresión válida en la región D, que se obtiene a partir de la expresión general (Farina, I. y col. (1997) [5]) con las simplificaciones correspondientes, se expresa matemáticamente como:

$$F = \frac{X_{Da} \cdot \left[ \frac{F_{\infty} - F}{F_{\infty} - 1} \right]^{1/2}}{\tanh \left\{ X_{Da} \cdot \left[ \frac{F_{\infty} - F}{F_{\infty} - 1} \right]^{1/2} \right\}} \quad (15)$$

Donde  $F_{\infty}$  es el factor de reacción correspondiente a una reacción instantánea y no depende de la cinética de la reacción (Charpentier, J. C. (1981) [4] y Farina, I. y col. (1997) [5]):

$$F_{\infty} = 1 + a_B$$

De manera que:

$$F_{\infty} = 1 + \frac{D_B \cdot \overline{C_B}}{b \cdot D_A \cdot C_{A,int}(l)} \quad (16)$$

Para un valor determinado de  $F_{\infty}$ , o de  $a_B$ , el incremento de  $X_{Da}$  permite un aumento del factor de reacción hasta acercarse a un valor límite en el cual  $F = F_{\infty}$ . Cabe mencionar que las reacciones rápidas de pseudo primer orden se ubican en la región D del diagrama, cercana a la recta  $F = X_{Da}$ , zona indicada con el recuadro con trama a rayas de color verde.

#### 4.3.1.4 Modelos cinéticos

Desarrollamos los modelos cinéticos en orden creciente de complejidad [1, 5]. Abordaremos los siguientes casos:

- El fenómeno de absorción puramente físico.
- La transferencia de materia con reacción química que se produce sólo en la película líquida.
- La transferencia de materia con reacción química que se produce en la película y en el seno de la fase líquida.

Consideremos que se produce el fenómeno de absorción puramente físico. Combinando la velocidad de transferencia del reactivo A en la película gaseosa con la velocidad de transferencia de A en la película líquida resulta:

$$\emptyset_{As} = k_{Ag} \cdot (P_A - P_{Ai}) = k_{Al} \cdot (C_{A,int}(l) - \overline{C_A}(l)) \quad (17)$$

Donde:

$k_{Ag}$ : Coeficiente de transferencia de A en la película gaseosa

$P_A$ : Presión parcial de A en el seno de la fase gaseosa

$P_{Ai}$ : Presión parcial de A en la interfase del lado del gas

El coeficiente de transferencia de materia de A en la película gaseosa se expresa en mol/(m<sup>2</sup>.s.atm) y el correspondiente del lado del líquido en m/s.

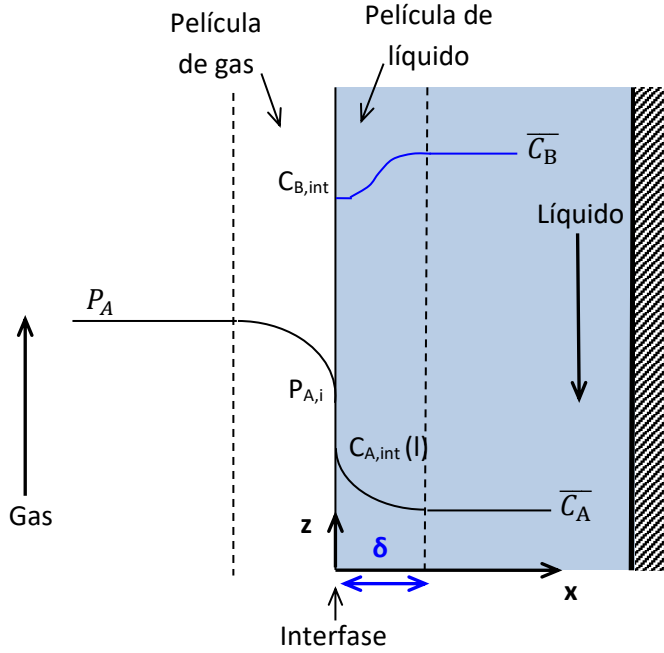
Los perfiles de presión y de concentración de las sustancias que reaccionan pueden verse en la Figura 4.

De acuerdo a la Ley de Henry:

$$P_{Ai} = K_H C_{A,int}(l)$$

Donde  $K_H$  es la constante de Henry.

Incorporando la expresión de  $P_{Ai}$  de acuerdo a la Ley de Henry en la ecuación (17) se obtiene:



**Figura 4:** Esquema de perfiles de concentración/presión en un reactor fluido-fluido

$$C_{Aint}(l) = \frac{k_{Ag} \cdot P_A + k_{Al} \cdot \bar{C}_A(l)}{k_{Al} + k_{Ag} \cdot K_H}$$

Reemplazando en  $\emptyset_{As}$  y reordenando se obtiene:

$$\emptyset_{As} = \frac{k_{Ag} \cdot k_{Al}}{k_{Al} + k_{Ag} \cdot K_H} \cdot (P_A - K_H \bar{C}_A(l))$$

De donde:

$$\begin{aligned} r_{Modelo} \left( \frac{mol}{m^3_s} \right) &= \emptyset_{As} \left( \frac{mol}{m^2_s} \right) \cdot a_v \left( \frac{m^2}{m^3} \right) \\ &= \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag} \cdot a_v} + \frac{K_H}{k_{Al} \cdot a_v}} \cdot (P_A - K_H \bar{C}_A(l)) \end{aligned} \quad (18)$$

Si además del fenómeno de absorción física existe reacción química, la misma puede tener lugar en el seno del líquido, en la película de líquido o en la propia interfase, dependiendo de que la velocidad de reacción sea lenta, rápida o infinitamente rápida.

Como vimos en el apartado anterior, la incidencia de la reacción química se expresa mediante el factor de reacción  $F$  y, cuando el reactivo se agota en la película, se tiene:

$$\emptyset_{As} = k_{Ag} \cdot (P_A - P_{Ai}) = k_{Al} \cdot C_{Aint}(l) \cdot F$$

Reemplazando la Ley de Henry se obtiene:

$$C_{Aint}(l) = \frac{k_{Ag} \cdot P_A}{k_{Al} \cdot F + k_{Ag} \cdot K_H}$$

De donde  $\emptyset_{As}$  es:

$$\emptyset_{As} = \frac{k_{Ag} \cdot k_{Al} \cdot F}{k_{Al} \cdot F + k_{Ag} \cdot K_H} \cdot P_A$$

Reordenando obtenemos la ecuación de velocidad del modelo igual a:

$$r_{Modelo} = \emptyset_{As} \cdot a_V = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag} \cdot a_V} + \frac{K_H}{k_{Al} \cdot a_V \cdot F}} \cdot P_A \quad (19)$$

Si el reactivo A no se agota en la película líquida, la reacción continúa ocurriendo en el seno de la fase líquida. Este es el caso de reacciones lentas donde los valores de  $X_{Da}$  son menores a 0,3 o menores a 0,5, según sea el criterio que se adopte, la solución asintótica del factor de reacción válida, ya sea que se trate de una cinética de primer orden o de segundo orden, es:

$$F = X_{Da}^2 \cdot H$$

En este caso:

$$F = \frac{k \cdot C_{A,int}(l) \cdot \overline{C_B} \cdot \delta}{(k_{Al} \cdot C_{A,int}(l))} \cdot \frac{\phi}{a_V \cdot \delta} = \frac{k \cdot \overline{C_B}}{k_{Al}} \cdot \frac{\phi}{a_V} \quad (20)$$

Así, cuando la reacción ocurre en el resto de la fase líquida, fuera de la película, es válida la expresión:

$$k_{Al} \cdot a_V \cdot F = k \cdot \overline{C_B} \cdot \phi$$

El proceso de reacción en el seno de la fase líquida ocurre seguido de la reacción en la película; es decir, los procesos ocurren en serie. De forma tal que las resistencias a estos fenómenos se suman. Así, la expresión general de la velocidad para este tipo de procesos es:

$$r_{Modelo} = \emptyset_{As} \cdot a_V = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag} \cdot a_V} + \frac{K_H}{k_{Al} \cdot a_V \cdot F} + \frac{K_H}{k \cdot \bar{C}_B \cdot \phi}} \cdot P_A \quad (21)$$

Los sumandos del denominador representan la resistencia global a que se produzca el proceso:

$$\frac{1}{k_{Ag} \cdot a_V} + \frac{K_H}{k_{Al} \cdot a_V \cdot F} + \frac{K_H}{k \cdot \bar{C}_B \cdot \phi}$$

El primer término ( $1/k_{Ag} \cdot a_V$ ) es la resistencia a la transferencia en la película gaseosa.

El siguiente término ( $K_H/k_{Al} \cdot a_V \cdot F$ ) es la resistencia a la transferencia en la película líquida, que ocurre simultáneamente con la reacción química cuya incidencia se considera a través del factor de reacción. En este término aparece el factor de reacción que da cuenta del aumento de la velocidad de desaparición del reactivo A como consecuencia de la existencia de la reacción química en la película con relación al fenómeno de absorción puramente físico.

El último término ( $K_H/k \cdot \bar{C}_B \cdot \phi$ ) es la resistencia a la reacción química en el seno de la fase líquida. El factor  $\phi$  es la relación entre el volumen de la fase líquida y el volumen total del reactor, denominado también retención líquida o “liquid hold-up” (en inglés). Este parámetro es de gran importancia cuando la reacción ocurre mayoritariamente en el seno de la fase líquida.

Obtenida la expresión general de la velocidad de reacción (ecuación (21)), debemos identificar qué resistencias se encuentran presentes. Por ejemplo, si la reacción se llevara a cabo en la interfase, sólo existirá resistencia debida a la película gaseosa; si el reactivo que proviene de la fase gaseosa se consume por completo en la película líquida, no consideraremos la resistencia relacionada a la reacción química en el seno del líquido. Los términos no considerados no figurarán en la expresión de velocidad del modelo.

En la Tabla 2 se resumen los modelos de velocidad de reacción para los distintos casos planteados en este apartado.

#### 4.3.2 Diseño de reactores para reacciones fluido – fluido

La información requerida para realizar el diseño comprende los siguientes ítems:

- El modelo cinético



**Tabla 2:** Modelos cinéticos en reacciones gas-líquido

Fenómeno	Ecuación de Velocidad, $r_{Modelo} [=] \left(\frac{mol}{m^3 s}\right)$
Absorción puramente física	$r_{Modelo} = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag} \cdot a_V} + \frac{K_H}{k_{Al} \cdot a_V}} \cdot (P_A - K_H \bar{C}_A(l)) \quad (18)$
Absorción física + Reacción química en la película	$r_{Modelo} = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag} \cdot a_V} + \frac{K_H}{k_{Al} \cdot a_V \cdot F}} \cdot P_A \quad (19)$
Absorción física + Reacción química en la película+ Reacción en el seno de la fase líquida	$r_{Modelo} = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag} \cdot a_V} + \frac{K_H}{k_{Al} \cdot a_V \cdot F} + \frac{K_H}{k \cdot \bar{C}_B \cdot \phi}} \cdot P_A \quad (21)$

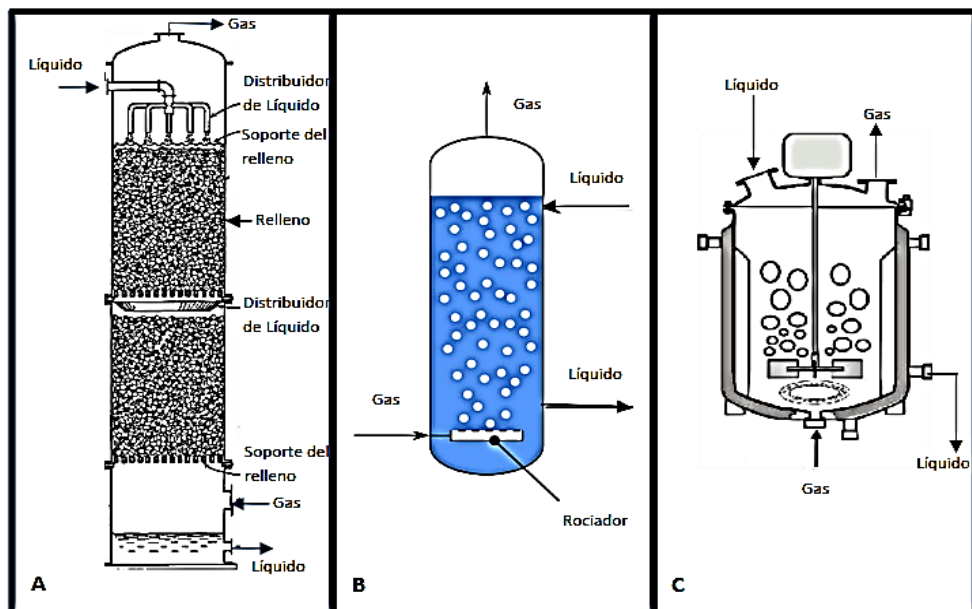
- El régimen cinético
- Los modelos de flujo de cada fase

El modelo cinético incluye la ecuación de la velocidad de reacción y comprende el análisis de las resistencias que están involucradas. Los más comúnmente empleados se reportan en la Tabla 2. A ellos se añaden otros como el modelo que tiene en cuenta el control exclusivo de la película gaseosa y el modelo que representa a las reacciones instantáneas (Iborra, M. y col. (2013) [1]).

El régimen cinético indica el valor de la velocidad de reacción comparativamente con la del proceso de absorción puramente físico, que puede ir desde reacciones instantáneas hasta reacciones muy lentas, además de permitir seleccionar el tipo de reactor gas – líquido para realizar el dimensionamiento. Estos regímenes se corresponden con las regiones A, B, C y D indicadas en la Figura 3 (para reacción de segundo orden). Es posible diferenciarlas entre sí, indicando el rango de valores que toma el número de Damköhler para cada una de ellas.

Existe una gran diversidad de reactores usados en las reacciones entre un gas y un líquido, pero fundamentalmente podemos distinguir dos clases; las torres (o columnas) y los tanques. Las torres pueden ser de lluvia, con relleno (Figura 5 A), de platos, de pared húmeda y de borboteo (Figura 5B). Algunas funcionan en contracorriente y otras en co-corriente. Los tanques pueden ser agitados mecánicamente (Figura 5 C) y también a través del burbujeo del gas. En ellos la fase líquida puede ser operada en forma continua o discontinua.

En los reactores gas-líquido tales como tanque agitado con burbujeo, columnas de borboteo y columnas de platos el gas se dispersa en el líquido. No obstante, en algunas circunstancias es preciso dispersar la fase líquida en la gaseosa, en estos casos se emplean las columnas de relleno y de lluvia (o pulverización).



**Figura 5:** Equipos utilizados en reacciones gas-líquido: A) Torre rellena, B) Columna de borboteo y C) Reactor tanque agitado.

Las torres de pared mojada (pared húmeda o película descendente) son muy empleadas para reacciones fuertemente exotérmicas, por su facilidad para intercambiar calor.

Los equipos mostrados en la Figura 5 fueron tomados y adaptados de las referencias [8-10].

El modelo de flujo se considera ideal y define el contacto entre fases. Así, para las torres de relleno y platos se asume para la fase gaseosa y la líquida el flujo en pistón. En las columnas de borboteo se supone flujo en pistón para el gas y mezcla perfecta para el líquido. En los tanques agitados se adopta mezclado perfecto, tanto para la fase gaseosa como para la líquida.

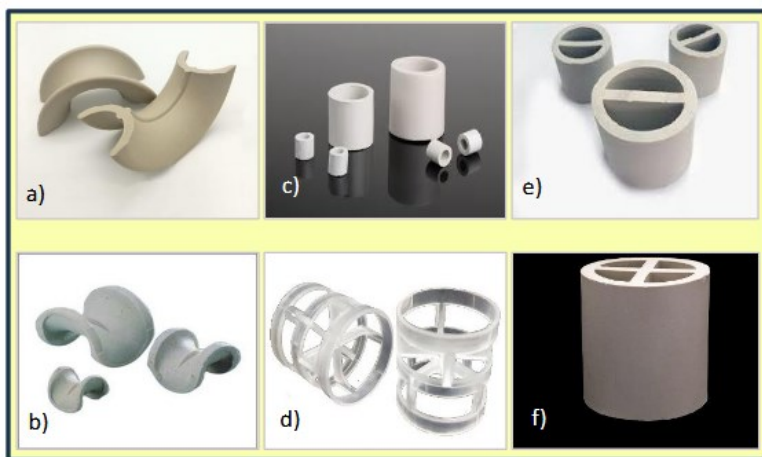
Nos focalizaremos en el diseño de una columna de relleno y de un reactor tanque agitado.

#### 4.3.2.1 Columnas de Relleno

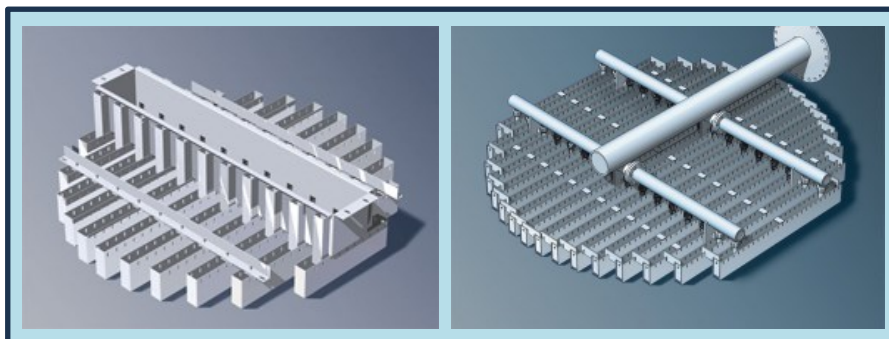
Para reacciones gas-líquido se usan principalmente las torres o columnas. Estos equipos poseen una relación altura a diámetro considerablemente mayor que uno. Una torre empacada posee diferentes rellenos cuya finalidad es asegurar la mezcla apropiada de los fluidos. Estos consisten en formas cerámicas tales como sillas Intalox, sillas Berl, anillos Raschig, anillos Pall, anillos Lessing y anillos en Cruz (Figura 6).

El flujo es por lo general en contracorriente con el fluido menos denso ingresando por la parte inferior de la torre. El área de interfase entre el gas y el líquido mejora debido al contacto del gas que asciende a través del espacio vacío de las partículas de relleno con la película líquida, que fluye hacia abajo por efecto de la gravedad mojando uniformemente la superficie del relleno que ocupa el volumen de la columna [2, 5-6]. Un plato distribuidor de líquido situado en la cabeza de la columna permite asegurar una distribución uniforme de esta fase (Figura 7).

Para evitar la circulación mayoritaria de líquido por la pared es necesario que la relación entre el diámetro de la columna y el del relleno tenga un valor entre 15 y 20. Por otra parte, si la columna tiene una altura mucho mayor que el diámetro es necesario instalar redistribuidores intermedios de líquido (Figura 5 A). Finalmente, debe existir un espacio suficiente entre el relleno y la cabeza de columna para poder retener las gotas de líquido arrastradas por la corriente gaseosa.



**Figura 6:** Rellenos empleados en torres: a) Sillas Intalox, b) Sillas Berl, c) Anillos Raschig, d) Anillos Pall, e) Anillos Lessing y f) Anillos en Cruz. Tomados de catálogos



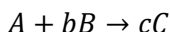
**Figura 7:** Plato distribuidor de líquido para columnas  
(Tomados de catálogos)

### Balance de materia en la torre rellena

Las columnas de relleno se utilizan en los casos donde la reacción sólo tiene lugar en la película líquida y la concentración del reactivo A en el seno del líquido puede considerarse prácticamente nula mientras que el reactivo B no se haya agotado.

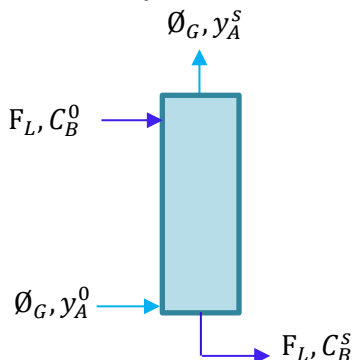
En el planteo de las ecuaciones de diseño realizaremos las siguientes suposiciones:

- La fase en la que ocurre la reacción química es la líquida y su estequiometría es:



- El reactivo A es soluble en el líquido en tanto que el reactivo B y el producto de reacción C no son volátiles, razón por la cual, no pasan a la fase gaseosa.
- La mezcla gaseosa posee comportamiento ideal.
- La modificación de la temperatura es despreciable, suposición válida para la mayoría de los casos de reacciones gas-líquido.
- La presión es constante.
- Las densidades de flujo molares totales del gas y del líquido son constantes a través de la columna; es decir la transferencia de materia de una fase a otra no afecta las velocidades de flujo de las fases (suposición válida en sistemas muy diluidos). Sin embargo, Missem y col. (1999) [2] reportan que esta suposición no es siempre aplicable; en reacciones de hidrogenación una gran parte del gas pueden ser consumida durante la reacción.
- Cada fase cumple la hipótesis de flujo en pistón.
- La operación se efectúa en estado estacionario.

### Balance de materia en la columna completa



**Figura 8:** Esquema de una torre rellena con flujo en contracorriente

Un balance de materia para A entre el fondo y la cabeza de la columna (Figura 8) se expresa como:

$$\varnothing_G \cdot (y_A^0 - y_A^s) \cdot A = -\frac{1}{b} \cdot F_L \cdot (C_B^s - C_B^0) \quad (22)$$

Donde:

- $\varnothing_G$ : Densidad de flujo molar total del gas
- $y_A^0$ : Fracción molar de A, en la fase gaseosa, a la entrada
- $y_A^s$ : Fracción molar de A, en la fase gaseosa, a la salida
- $A$ : Sección transversal de la torre
- $b$ : Coeficiente estequiométrico del reactivo en fase líquida
- $F_L$ : Caudal volumétrico total del líquido
- $C_B^s$ : Concentración del reactivo B, en la fase líquida, a la salida
- $C_B^0$ : Concentración del reactivo B, en la fase líquida, a la entrada

### Balance de materia diferencial

De acuerdo a la estequiometría de la reacción podemos plantear:

$$\text{Moles de A perdido por el gas} = \frac{1}{b} \text{ Moles de B perdido por el líquido}$$

Así, el balance de materia diferencial para A, para el flujo en contracorriente, es:

$$\varnothing_G \cdot dy_A = -\frac{\varnothing_L \cdot dx_B}{b} \quad (23)$$

Donde:

- $\varnothing_L$ : Densidad de flujo molar total del líquido
- $x_B$ : Fracción molar de B en fase líquida

A partir de la ecuación (23), introduciendo la presión parcial de A y concentración de B, se obtiene:

$$\emptyset_G \cdot d\left(\frac{P_A}{P}\right) = -\frac{\emptyset_L}{b} \cdot d\left(\frac{C_B}{C_{T(liq)}}\right) \quad (24)$$

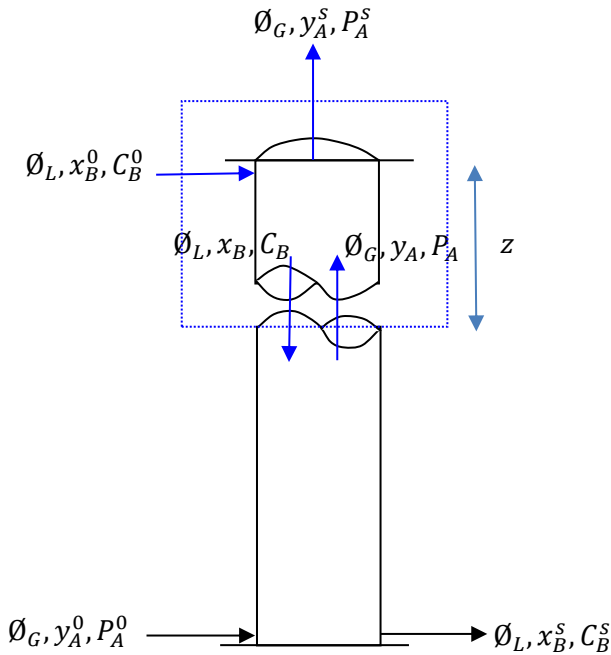
Donde:

$C_{T(liq)}$ : Concentración total del líquido

La integración de esta ecuación permite obtener  $P_A$  y  $C_B$  en cualquier punto de la torre.

El balance de materia para la porción de columna comprendida entre la cabeza de la torre y una sección ubicada a una altura  $z$ , encerrada por la línea azul en la Figura 9, que resulta de integrar la ecuación (23), es:

$$\emptyset_G \cdot (y_A - y_A^s) = -\frac{\emptyset_L}{b} \cdot (x_B - x_B^0) \quad (25)$$



**Figura 9:** Columna de relleno con flujo en contracorriente.  
Porción en la que se aplica el balance de materia (recuadro en color azul)

Expresado en función de las presiones parciales y las concentraciones resulta:

$$\frac{\emptyset_G}{P} \cdot (P_A - P_A^s) = -\frac{\emptyset_L}{b \cdot C_T} \cdot (C_B - C_B^0) \quad (26)$$

La densidad de flujo molar total del líquido, en función del caudal de la fase líquida se expresa como:

$$\emptyset_L \cdot A = W_L = F_L \cdot C_{T(liq)}$$

Donde:

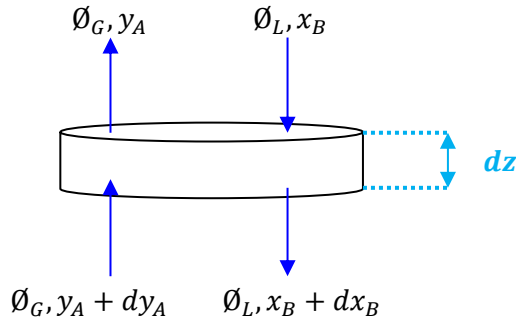
$W_L$ : Flujo molar total del líquido

De donde es posible obtener el balance de materia en función del caudal volumétrico de la fase líquida, que viene dado por:

$$\frac{\emptyset_G}{P} \cdot (P_A - P_A^s) = -\frac{F_L}{b \cdot A} \cdot (C_B - C_B^0) \quad (27)$$

#### Balance de materia para A en el volumen de control ubicado a la altura z

Nos ubicamos a una altura z de la columna y consideramos un diferencial de volumen de altura dz. Si la columna tiene un área de interfase por unidad de volumen  $a_V$ , el área total del elemento diferencial será:  $a_V \cdot A \cdot dz$ .



**Figura 10:** Elemento diferencial de una columna de relleno

Si A se transfiere a la fase líquida con una densidad de flujo  $\emptyset_{As}$  los moles transferidos desde el gas hacia el líquido en el volumen ( $A \cdot dz$ ) serán:

$$\emptyset_{As} \cdot a_V \cdot A \cdot dz$$

Combinando el balance de materia diferencial (ecuación (23)) con el modelo cinético ( $r_{Modelo} = \emptyset_{As} \cdot a_V$ ), que a su vez depende del factor de reacción, se tiene:

$$\emptyset_G \cdot A \cdot dy_A = -\frac{\emptyset_L \cdot A \cdot dx_B}{b} = -\emptyset_{As} \cdot a_V \cdot A \cdot dz$$

A partir de la cual:

$$\emptyset_G \cdot \frac{dy_A}{dz} = -\emptyset_{As} \cdot a_V \quad (28)$$

La determinación de la altura de la columna puede realizarse de dos formas:

- 1) Por integración de la ecuación diferencial, obteniéndose la altura de la columna:

$$z = \emptyset_G \cdot \int_{y_A^s}^{y_A^0} \frac{dy_A}{(-\emptyset_{As} \cdot a_V)} = -\frac{\emptyset_L}{b} \int_{x_B^0}^{x_B^s} \frac{dx_B}{(-\emptyset_{As} \cdot a_V)}$$

En este caso la evaluación de la integral se realiza numéricamente o gráficamente.

- 2) A través de la resolución de la ecuación diferencial, empleando un método iterativo de resolución numérica, como por ejemplo un Runge Kutta RKF45.

Para el contacto en paralelo o corriente con flujo descendente basta sustituir  $\emptyset_G$  por  $-\emptyset_G$ , y para flujo ascendente  $\emptyset_L$  por  $-\emptyset_L$ .

Se indican a continuación algunos aspectos de interés a considerar:

- Es conveniente verificar si a lo largo de la columna el régimen cinético es siempre el mismo; en caso existir un cambio se debe determinar a qué altura se produce. Es necesario comprobar también si el reactivo B se agota en el interior de la columna (si B está en defecto), caso en el cual en un sector de la torre debe considerarse absorción física.
- Para la aplicación del modelo de flujo en pistón, tanto para el gas como para el líquido, la altura de la columna, y por lo tanto del relleno, debe ser considerable a fin de evitar el incumplimiento de esta hipótesis. En caso de existir retromezcla, siempre es mayor la del líquido y se tiene en cuenta en la determinación de los coeficientes de transferencia.
- El desarrollo realizado posee también validez para sistemas formados por dos líquidos inmiscibles. En este tipo de sistemas debe determinarse qué fase será la continua y cuál la dispersa. Por lo general, se considera continua a la de mayor tensión superficial, que con frecuencia es la más polar.
- Es importante considerar la mojabilidad del relleno. Si la fase continua moja el relleno, fluye formando una película alrededor del mismo, en caso contrario circula en forma de gotas de diferente tamaño. Por otra parte, las

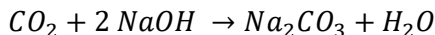


gotas o burbujas que conforman la fase dispersa mejoran los coeficientes de transferencia e incrementan el área interfacial.

#### 4.3.2.1.1 Ejemplo 1. Resolución con Polymath

Se quiere reducir la cantidad de  $CO_2$  contenido en una corriente de aire desde 1% en volumen a  $5 \cdot 10^{-3}$  % en volumen por absorción utilizando una solución 1N de NaOH que fluye a contracorriente a través de una columna de relleno. La presión total es de 15 atm y la operación puede considerarse isotérmica y transcurre a una temperatura media de  $20^\circ C$ . El caudal de aire es de  $50000 \text{ m}^3/\text{día}$  (CNPT) y el de líquido de  $2,5 \text{ m}^3/\text{h}$ . La sección transversal de la columna es de  $0,212 \text{ m}^2$  y se asume comportamiento ideal del gas.

El  $CO_2$  se disuelve en la solución de NaOH, difunde hacia el interior de la misma al mismo tiempo que reacciona con los iones  $OH^-$  de acuerdo a una reacción de pseudo 1º orden:



Con:

$$r = k_2 \cdot C_{CO_2} \cdot C_{NaOH} = k_1 \cdot C_{CO_2}$$

Se cuenta con los siguientes datos adicionales:

Coeficiente de distribución o Constante de reparto  $K_{reparto} = 0,535$

Difusividad de  $CO_2$  en el líquido  $D_{CO_2} = 1,77 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

Constante de velocidad de reacción a  $20^\circ C$   $k_2 = 5700 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{Kmol})$

Coeficiente de transferencia de  $CO_2$  del lado del gas  $k_{CO_2,g} = 15,7 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$

Coeficiente de transferencia de  $CO_2$  del lado del líquido  $k_{CO_2,l} = 0,37 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$

- Calcular la altura de columna necesaria para que la corriente de salida tenga el contenido de  $CO_2$  deseado.
- Muestre cómo se modifica la presión parcial de  $CO_2$  y la concentración de NaOH a lo largo de la columna de relleno.
- ¿Qué puede decirse acerca del control de transferencia de masa en la película gaseosa, el orden de reacción y el factor de reacción (F)?

#### Solución:

Se utiliza Polymath 6.0 para la resolución del problema. A tal efecto planteamos la ecuación diferencial y las ecuaciones explícitas correspondientes.

### a) Ecuación diferencial

Partimos de la ecuación (28):

$$\emptyset_G \cdot \frac{dy_{CO_2}}{dz} = -\emptyset_{CO_2,s} \cdot a_V$$

Por otra parte, la densidad de flujo molar total del gas, en función del caudal de la fase gaseosa se expresa como:

$$\emptyset_G \cdot A = W_G = F_G \cdot C_{T(g)}$$

Donde:

$W_G$ : Flujo molar total del gas

$F_G$ : Caudal volumétrico total del gas

Multiplicamos ambos miembros de la ecuación (28) por la sección transversal de la torre (A), ponemos la fracción molar del gas en función de la presión parcial y la densidad de flujo molar total del gas en función del caudal y obtenemos:

$$F_G \cdot C_{T(g)} \frac{d(P_{CO_2}/P)}{dz} = -\emptyset_{CO_2,s} \cdot a_V \cdot A \quad (29)$$

Dado que existe comportamiento ideal de la fase gaseosa:

$$\frac{P}{C_{T(g)}} = R \cdot T$$

Reemplazando en (29) se tiene:

$$\frac{F_G}{R \cdot T} \frac{dP_{CO_2}}{dz} = -\emptyset_{CO_2,s} \cdot a_V \cdot A$$

Y finalmente:

$$\frac{dP_{CO_2}}{dz} = -\frac{\emptyset_{CO_2,s} \cdot a_V \cdot A \cdot R \cdot T}{F_G} \quad (30)$$

### b) Ecuaciones explícitas

A fin de determinar la variación de la concentración de B a lo largo de la torre planteamos una ecuación análoga a la (27) para la porción de columna comprendida entre la base de la torre y una sección ubicada a una altura z:

$$\frac{\emptyset_G}{P} \cdot (P_{CO_2}^0 - P_{CO_2}) = -\frac{F_L}{b \cdot A} \cdot (C_B^s - C_B)$$

Introducimos el caudal de gas:

$$\frac{F_G}{R \cdot T} \cdot (P_{CO_2}^0 - P_{CO_2}) = -\frac{F_L}{b} \cdot (C_B^s - C_B)$$

Despejamos la concentración de B y resulta:

$$C_B = C_B^s + \frac{2 \cdot F_G}{R \cdot T \cdot F_L} \cdot (P_{CO_2}^0 - P_{CO_2}) \quad (31)$$

La expresión de la velocidad de reacción del modelo, corregida por la resistencia a la transferencia de materia en la película gaseosa y la simultánea transferencia de materia y reacción química en la película de líquido para el caso del ejemplo 1, viene dada por la ecuación (19):

$$r_{Modelo} = \frac{1}{\frac{1}{k_{CO_2,g} \cdot a_V} + \frac{K_H}{k_{CO_2,l} \cdot a_V \cdot F}} \cdot P_{CO_2}$$

De donde la densidad de flujo molar del componente que se transfiere es:

$$\emptyset_{CO_2,s} = \frac{1}{\frac{1}{k_{CO_2,g}} + \frac{K_H}{k_{CO_2,l} \cdot F}} \cdot P_{CO_2}$$

La relación existente entre la constante de Henry y la constante de reparto es:

$$K_H = \frac{R \cdot T}{K_{reparto}}$$

De donde:

$$\emptyset_{CO_2,s} = \left[ \frac{1}{\frac{1}{k_{CO_2,g}} + \frac{1}{K_{reparto} \cdot k_{CO_2,l} \cdot F}} \right] \cdot \frac{P_{CO_2}}{R \cdot T} \quad (32)$$

Otras ecuaciones explícitas a emplear son las siguientes:

El número de Damköhler:

$$X_{Da} = \frac{\sqrt[2]{k_2 \cdot C_B \cdot D_{CO_2}}}{k_{CO_2,l}} \quad (5)$$

El factor de reacción para reacciones rápidas con  $X_{Da} > 2$  es:

$$F = X_{Da} \quad (11)$$

La presión parcial de CO<sub>2</sub> en la interfase puede obtenerse a partir de la expresión de la densidad de flujo en función del coeficiente de transferencia de materia:

$$\emptyset_{CO_2,s} = k_{CO_2,g} \cdot (P_{CO_2} - P_{CO_2,i})$$

Al encontrarse  $k_{Ag}$  expresado en m/s, debemos dividir sobre (R.T), a fin de convertir las presiones parciales en concentraciones:

$$\emptyset_{CO_2,s} = \frac{k_{CO_2,g}}{R \cdot T} \cdot (P_{CO_2} - P_{CO_2,i})$$

De donde resulta  $P_{CO_2,i}$  igual a:

$$P_{CO_2,i} = P_{CO_2} - \frac{\emptyset_{CO_2,s} \cdot R \cdot T}{k_{CO_2,g}} \quad (33)$$

La concentración de CO<sub>2</sub> en la interfase, del lado de la fase líquida, puede obtenerse a partir de la constante de reparto:

$$K_{reparto} = \frac{C_{CO_2,i}(l)}{P_{CO_2,i}} \cdot R \cdot T \quad (34)$$

De donde  $C_{CO_2,i}(l)$  es:

$$C_{CO_2,i}(l) = K_{reparto} \cdot \frac{P_{CO_2,i}}{R \cdot T} \quad (35)$$

Es interesante evaluar el cociente entre la concentración de NaOH en solución y la concentración de CO<sub>2</sub> en la interfase a fin de verificar el cumplimiento de la hipótesis de reacción de pseudo primer orden:

$$Cociente = \frac{C_B}{C_{CO_2,i}(l)}$$

### **c) Cálculos preliminares**

Calculamos  $C_B^0$ ,  $C_B^s$  y  $\alpha_V$ .

#### **c.1) Concentración inicial de B**

Una disolución 1N de NaOH posee una concentración, expresada en kmol/m<sup>3</sup>, de:

$$C_B^0 = 1 \frac{Kmol}{m^3}$$

#### **c.2) Concentración de B a la salida**

La concentración de salida de la solución puede determinarse realizando un balance de materia en la columna completa adaptando la ecuación (31) como se muestra a continuación:

$$C_B^s = C_B^0 - \frac{2 \cdot F_G}{R \cdot T \cdot F_L} \cdot (P_{CO_2}^0 - P_{CO_2}^s)$$

El caudal total de gas es:

$$F_G = 0,579 \frac{m^3}{s} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{15 \text{ atm}} \cdot \frac{293K}{273K} = 0,041 \frac{m^3}{s}$$

Con lo cual:

$$C_B^s = 1 \frac{Kmol}{m^3} - \frac{2 \cdot (0,041 \frac{m^3}{s})}{0,082 \frac{m^3 \cdot atm}{K \cdot Kmol} \cdot 293K \cdot (6,94 \cdot 10^{-4} \frac{m^3}{s})} \cdot (0,15 - 7,5 \cdot 10^{-4}) atm$$

$$C_B^s = 0,267 \frac{Kmol}{m^3}$$

### c.3) Área Interfacial por unidad de volumen ( $a_V$ )

La sección transversal de la columna es de 0,212 m<sup>2</sup>, por lo tanto, el diámetro es 0.52 m. Se selecciona como material de relleno anillos Raschig con un diámetro de 0.025 m. Con estos valores se cumple la condición de que la relación geométrica empírica entre el diámetro de la torre y el del relleno se encuentre en un rango comprendido entre 15~20, a fin de evitar la circulación mayoritaria del líquido por la pared:

$$\frac{D_{columna}}{D_{relleno}} = 20,8$$

Los anillos Raschig poseen un área específica de 220 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Se estima que la superficie específica efectiva para la transferencia de masa de CO<sub>2</sub> es del 50%, con lo cual  $a_V=110 \text{ m}^2/\text{m}^3$  es el valor apropiado para una columna empaquetada (Kramers H. y Westerterp K.R. (1963) [6]).

### d) Resultados

Los resultados se obtienen realizando las siguientes consideraciones:

- Bajo las condiciones explicitadas en el enunciado del problema, la reacción ocurre dentro de la película de líquido.
- Se supone que la dispersión longitudinal en el flujo de gas y del líquido puede despreciarse. En caso de existir dispersión longitudinal en ambas

fases la misma puede ser compensada incrementando el valor calculado de la longitud de la columna en un 10 a 20%.

- La constante de reparto, los coeficientes de transferencia de materia del lado del gas y del líquido y el área por unidad de volumen permanecen constantes.
- El número de Damköhler y el factor de reacción se modifican a lo largo de la columna.
- La operación es isotérmica.

Se selecciona la resolución de ecuaciones diferenciales ordinarias. Se debe colocar el valor inicial y final de la variable independiente, en este caso  $z$ , que es la altura de la torre rellena. Este último se modifica hasta obtener el valor deseado de  $P_{CO_2}^s$  de  $7,5 \cdot 10^{-4}$  atm. Se reportan a continuación los resultados obtenidos.

### POLYMATH Report

Ordinary Differential Equations

#### Calculated values of DEQ variables

	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1	$z$	0	0	6.68	6.68
2	PA	0.15	0.0007498	0.15	0.0007498
3	CB	0.267	0.267	1.007695	1.007695
4	XDa	4.435861	4.435861	8.617612	8.617612
5	F	4.435861	4.435861	8.617612	8.617612
6	FiAs	5.189E-06	4.799E-08	5.248E-06	4.799E-08
7	PAi	0.1420551	0.0006763	0.1420551	0.0006763
8	CAi	0.0031613	1.505E-05	0.0031613	1.505E-05
9	CB/CAi	84.4592	84.4592	6.695E+04	6.695E+04

#### Differential equations

1  $d(PA)/d(z) = -FiAs * a_v * A * R * T / FG$

Balance de materia para A en fase gas. PA presión parcial de A (atm).  $z$  longitud de la columna (m)

#### Explicit equations

1  $CBs = 0.267$

Concentración del reactivo líquido B a la salida ( $kmol/m^3$ )

2  $R = 0.08205$

Constante de los gases  $\text{m}^3 \cdot \text{atm} / \text{K} \cdot \text{kmol}$

3  $T = 293$

Temperatura (K)

4  $FG = 0.0414$

Caudal de Gas ( $\text{m}^3/\text{s}$ )

5  $FL = 0.694\text{E-}3$

Caudal del líquido ( $\text{m}^3/\text{s}$ )

6  $PA0 = 0.15$

Presión parcial de A a la entrada (atm)

7  $A = 0.212$

Sección transversal de la torre ( $\text{m}^2$ )

8  $av = 110$

Area superficial específica para la transferencia de masa ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )

9  $Krep = 0.535$

Coefficiente de distribución o Constante de reparto

10  $DA = 1.77\text{E-}9$

Difusividad de A ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

11  $k = 5700$

Constante Cinética de Velocidad de Reacción ( $\text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{kmol})$ )

12  $kAg = 15.7\text{E-}3$

Coefficiente de Transferencia de materia de A en el gas (m/s)

13  $kAl = 0.37\text{E-}3$

Coefficiente de Transferencia de materia de A en fase líquida (m/s)

14  $CB = CBs + (PA0 - PA) * 2 * FG / (R * T * FL)$

Concentración de B a una determinada altura de la torre ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )

15  $XDa = (DA * k * CB) ^ 0.5 / kAl$

XDa N° de Damkohler

16  $F = XDa$

Factor de Reacción, para reacciones rápidas

17  $FiAs = (PA/(R * T)) * (1 / (Krep * F * kAl) + 1 / kAg) ^ (-1)$

Densidad de Flujo de A corregida por el factor de Reacción ( $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ )

18  $PAi = PA - (FiAs * R * T / kAg)$

Presión parcial de A en la interfase (atm)

19  $CAi = Krep * (PAi / (R * T))$

CAi Concentración de A en la interfase del lado del líquido (kmol/m<sup>3</sup>)

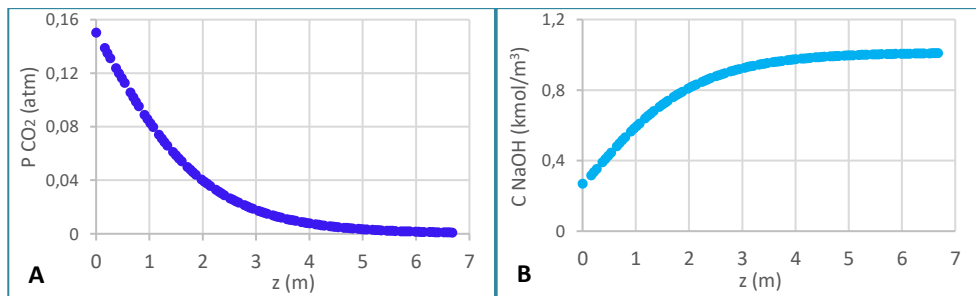
20 Cociente =  $CB / CAi$

Cociente entre las concentraciones del reactivo en fase liq. y el reactivo en fase gas.

### General

Total number of equations	21
Number of differential equations	1
Number of explicit equations	20
Elapsed time	1.157 sec
Solution method	RKF_45
Step size guess. h	0.000001
Truncation error tolerance. eps	0.000001

- a. La altura de columna necesaria para que la corriente de salida tenga una presión parcial de CO<sub>2</sub> de  $7,5 \cdot 10^{-4}$  atm es 6,68 m.
- b. La Fig. 11 (A y B) muestra la variación de la presión parcial de CO<sub>2</sub> y la concentración de NaOH a lo largo de la columna de relleno. Puede apreciarse que en la base de la columna ( $z=0$ ), la corriente gaseosa ingresa con una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 0,15 atm y la corriente líquida sale con una concentración de NaOH de 0,267 kmol/m<sup>3</sup>. En la cabeza de la torre, el líquido ingresa con una concentración 1 N de NaOH y la corriente gaseosa sale con el contenido de CO<sub>2</sub> requerido de  $5 \cdot 10^{-3}$  % en volumen.



**Figura 11:** A) Variación de la presión parcial de CO<sub>2</sub> a lo largo de la columna. B) Modificación de la concentración de NaOH en la columna. Disposición de los flujos en contracorriente.

- c. ¿Qué puede decirse acerca del control de transferencia de masa en la película gaseosa, el orden de reacción y el factor de reacción (F)?



En la Tabla 3 se lista la presión parcial de  $\text{CO}_2$ , la presión parcial del gas en la interfase, el cociente entre la concentración de B y la concentración del gas en la interfase del lado del líquido y el factor de reacción. Se reportan 11 valores de las 100 iteraciones realizadas por el programa.

Puede observarse que las presiones de  $\text{CO}_2$  en la interfase son inferiores que las presiones parciales de  $\text{CO}_2$  obtenidas a distintas alturas de la torre. Así, la caída de presión en la capa límite gaseosa oscila entre 5 a 10%, atribuida a la resistencia a la transferencia de masa del lado del gas. El cociente entre  $C_{\text{NaOH}}$  y  $C_{\text{CO}_2,i}(l)$  presenta siempre valores lo suficientemente elevados como para que la consideración de cinética de pseudo primer orden sea aceptable. Finalmente, los valores del factor de reacción se modifican entre 4,4 en la base de la columna a 8,6 en la cabeza de la misma, lo cual permite corroborar que la reacción es rápida y ocurre enteramente en la película en una región cercana a la interfase gas-líquido. En consecuencia, la concentración de  $\text{CO}_2$  en el seno de la fase líquida es prácticamente nula. Asimismo, puede corroborarse que la expresión  $F = X_{Da}$  empleada es la correcta.

**Tabla 3:** Variación de la presión parcial de  $\text{CO}_2$ , el cociente  $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{CO}_2,i}(l)$  y el factor de reacción a lo largo de la columna rellena

$z \text{ (m)}$	$P_{\text{CO}_2}$	$P_{\text{CO}_2,i}$	$C_{\text{NaOH}}/C_{\text{CO}_2,i}(l)$	$F$
0,00	0,150	0,142	84	4,44
0,70	0,102	0,096	232	6,05
1,34	$6,57 \cdot 10^{-2}$	$6,15 \cdot 10^{-2}$	496	7,07
2,03	$3,88 \cdot 10^{-2}$	$3,61 \cdot 10^{-2}$	1016	7,75
2,67	$2,31 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$	1876	8,12
3,37	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$	3548	8,35
4,01	$7,51 \cdot 10^{-3}$	$6,94 \cdot 10^{-3}$	6300	8,47
4,70	$4,14 \cdot 10^{-3}$	$3,82 \cdot 10^{-3}$	11640	8,54
5,34	$2,38 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$	20410	8,58
6,04	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$	37440	8,61
6,68	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$6,76 \cdot 10^{-4}$	66950	8,62

#### 4.3.2.2 Reactor Tanque Agitado

Los reactores tanque por lo general emplean agitación mecánica para favorecer el contacto íntimo entre las fases. La relación altura/diámetro de estos equipos es aproximadamente igual a 1. La fase gaseosa ingresa al reactor por la base a través de un distribuidor ubicado debajo del agitador. Puede consistir en un plato perforado o un tubo cerrado en forma de anillo con perforaciones que permiten múltiples entradas para el gas.

El uso de estos reactores es recomendable para reacciones que requieren una retención líquida ( $\phi$ ) grande o un tiempo de residencia de la fase líquida elevado. La operación puede ser continua con respecto a ambas fases o semicontinua, en este último caso discontinua con respecto al líquido [1-2, 5].

Los reactores tanque con agitación mecánica presentan la ventaja de proveer una mayor área interfacial ya que permite modificar el tamaño de las burbujas y producir a una transferencia de materia más eficiente cuando el diámetro de las mismas es más pequeño. Además, la mejora del mezclado asegura una mayor uniformidad de la temperatura en el reactor. Los agitadores más comunes poseen paletas rotatorias que pueden ser rectas o inclinadas. El diámetro de las paletas es alrededor del 35% del diámetro del reactor. También suelen colocarse baffles, que poseen un ancho del 10% del diámetro del reactor fijados a la pared alrededor del mismo a fin de favorecer la homogeneización de la mezcla.

El modelo de flujo existente para cada fase es el flujo con retromezclado (o dispersión axial), no obstante, la suposición de que la fase líquida está perfectamente mezclada es bastante exacta. No ocurre lo mismo con respecto a la fase gaseosa. Esta última presenta un grado considerable de retromezclado a medida que el gas circula en sentido ascendente por el reactor. El régimen de flujo de la fase gas está comprendido entre el mezclado perfecto y el flujo pistón. Trataremos aquí un caso límite y a la vez simple en el cual se considera mezclado perfecto para ambas fases.

#### Balance de materia para reactores tanque agitado

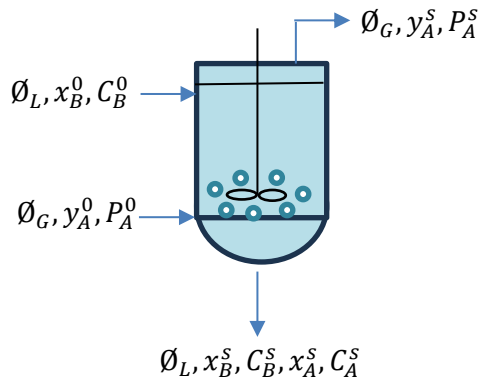
El sistema de ecuaciones a emplear se aplicará a reacciones gas-líquido, aunque cabe aclarar que también es válido para reacciones líquido-líquido.

Consideremos un reactor tanque agitado con burbujeo como el mostrado en la Fig. 12. Si se considera mezclado perfecto para ambas fases, es necesario resolver un sistema de ecuaciones que involucre el balance de materia para A tanto en la fase gaseosa como en la fase líquida y el balance de materia global del sistema.

#### Balance de materia para A en fase gas

$$\emptyset_G \cdot (y_A^0 - y_A^S) = \emptyset_{As} \cdot a_V \cdot z \quad (36)$$

El flujo de gas que llega a la interfase es igual al flujo que atraviesa la misma para ingresar a la fase líquida.



**Figura 12:** Reactor tanque agitado continuo para reacciones gas-líquido

#### Balance de materia para A en fase líquida

$$\emptyset_{AS} \cdot a_V \cdot z = \phi \cdot r \cdot z + \emptyset_L \cdot x_A^s \quad (37)$$

El flujo de A que ingresa a la fase líquida es igual a lo que reacciona en el tanque más el excedente de A sin reaccionar que es eliminado con la corriente de líquido.

#### Balance de materia global del sistema

$$\emptyset_G \cdot (y_A^0 - y_A^s) = \frac{\emptyset_L \cdot (x_B^0 - x_B^s)}{b} + \emptyset_L \cdot x_A^s \quad (38)$$

El balance de materia global del sistema tiene en cuenta las cantidades estequiométricas de A y B reaccionados y el exceso de A no reaccionado que se elimina en la corriente líquida de salida.

Al considerar mezclado perfecto para ambas fases, las concentraciones son uniformes y no hace falta plantear un sistema de ecuaciones diferenciales.

#### Parámetros de diseño para reactores tanque

Los principales parámetros requeridos para el diseño de un reactor tanque son: el área de interfase por unidad de volumen de equipo ( $a_V$ ) definida a través de la ecuación (2); la retención líquida o holdup de líquido ( $\phi$ ) definida en la ecuación (3) y la retención de gas o holdup de gas ( $\varepsilon_G$ ) que es el volumen de gas por unidad de volumen total de equipo.

La relación existente entre la retención líquida y la del gas viene dada por:

$$\Phi = 1 - \varepsilon_G \quad (39)$$

En tanto que,  $a_V$  se relaciona con  $\varepsilon_G$  a través de la siguiente expresión:

$$a_V = a. (1 - \varepsilon_G) \quad (40)$$

Donde  $a$  es el área de interfase por unidad de volumen de fase líquida.

Dado que en los reactores tanque con burbujeo el área interfacial está provista por las burbujas,  $a_V$  se relaciona con el diámetro de las burbujas a través de la siguiente expresión:

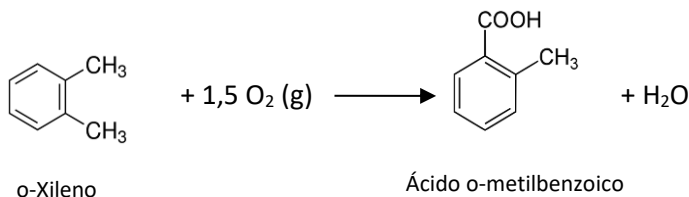
$$a_V = \frac{6. \varepsilon_G}{d_{burb}} \quad (41)$$

Donde  $d_{burb}$  es el diámetro de las burbujas y  $(6/d_{burb})$  es la superficie de las burbujas de gas por unidad de volumen del gas.

La ecuación (41) es válida para una operación en las que las burbujas ascienden de forma uniforme por el seno del líquido. Si las burbujas ascienden de forma turbulenta y caótica, esta área está sobrestimada. El área de interfase depende de la velocidad de agitación ya que, tanto la retención o holdup del gas como el tamaño de burbuja, dependen de dicha variable.

#### 4.3.2.2.1 Ejemplo 2. Resolución con Polymath

La oxidación en fase líquida de o-xileno con aire para dar ácido orto-metilbenzoico se lleva a cabo en un reactor tanque agitado continuo a 13,6 atm y 160°C. Se necesita producir 6000 tn de ácido al año (considere que el tiempo de operación es de 8000 horas por año). Para mantener una buena selectividad la conversión del o-xileno no debe exceder el 16%. El oxígeno se alimenta en un 25% de exceso con respecto al estequiométrico y la velocidad de reacción es de pseudo primer orden con respecto al oxígeno.



La reacción puede esquematizarse de acuerdo a:



Donde  $b$  es el coeficiente estequiométrico del reactivo líquido. La velocidad de desaparición de o-Xileno, expresada en  $\text{kmol}/(\text{m}^3.\text{h})$ , viene dada por:

$$-R_{o-xileno} = 2,4 \cdot 10^3 \cdot C_{O_2}$$

Por otra parte, la velocidad de desaparición de  $O_2$  y de o-Xileno se relacionan, de acuerdo a la estequiometría de la reacción, a través de la expresión:

$$-R_{o-xileno} = b \cdot (-R_{O_2})$$

Se realizan las siguientes suposiciones:

1. La resistencia en la película del lado del gas es despreciable.
2. La relación altura a diámetro del tanque es 1.
3. El diámetro del agitador es un tercio del diámetro del tanque.

Se cuenta con los siguientes datos adicionales:

Peso Molecular de o-Xileno	$PM_{o-xileno} = 106,16 \text{ kg/kmol}$
Densidad del líquido	$\rho_l = 750 \text{ kg/m}^3$
Tensión interfacial del líquido	$\sigma_l = 16,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}^2$
Viscosidad del líquido	$\mu_l = 0,828 \text{ kg/(m.h)}$
Difusividad de o-Xileno en el líquido	$D_{o-xileno} = 2,45 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$
Difusividad de $O_2$ en el líquido	$D_{O_2,l} = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$
Constante de Henry	$K_H = 124,9 \text{ m}^3 \cdot \text{atm/kmol}$
Velocidad de agitación	$N = 125 \text{ rpm}$

- a) Calcular el volumen y diámetro del tanque y el diámetro del agitador.
- b) Determinar la presión parcial de oxígeno en la corriente gaseosa de salida y la concentración de oxígeno y de o-Xileno en la corriente líquida de salida.

### **Solución:**

El diseño consiste en la resolución de un sistema de 4 ecuaciones (2 no lineales y 2 lineales) que provienen de las ecuaciones de balance y la ecuación que tiene en cuenta el modelo cinético.

Se incluye el cálculo de los parámetros de diseño para reactores tanque que son: el área interfacial, el holdup o retención de gas y el holdup o retención del líquido.

#### **a) Cálculos Preliminares**

a.1) Cálculos vinculados a la estequiometría de la reacción

a.1.1) Presión parcial de  $O_2$  a la entrada:

$$P_A^0 = 0,21 \cdot P = 2,86 \text{ atm}$$

Donde A es el oxígeno.

a.1.2) Flujo molar del ácido o-metilbenzoico y del o-Xileno:

$$W_{Acido} = \frac{6 \cdot 10^6 \text{ kg ácido}}{8000 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ kmol ácido}}{136.16 \text{ kg ácido}} = 5,5 \frac{\text{kmol ácido}}{\text{h}}$$

$$W_{o-Xileno} = 5,5 \frac{\text{kmol ácido}}{\text{h}} \cdot \frac{\text{kmol xileno}}{\text{kmol ácido}} \cdot \frac{1}{0,16} = 34,37 \frac{\text{kmol xileno}}{\text{h}}$$

a.1.3) Caudal volumétrico de o-Xileno:

$$F_L = \frac{W_{o-Xileno} \cdot PM_{o-Xileno}}{\rho_L} = \frac{34,37 \cdot 106,16}{750} = 4,87 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

a.1.4) Flujo molar de O<sub>2</sub> y de aire:

$$W_{O_2} = 5,5 \frac{\text{kmol ácido}}{\text{h}} \cdot 1,5 \frac{\text{kmol O}_2}{\text{kmol ácido}} \cdot 1,25 = 10,31 \frac{\text{kmol O}_2 \text{ alimentado}}{\text{h}}$$

Y el flujo de aire es:

$$W_G = 10,31 \frac{\text{kmol O}_2 \text{ alimentado}}{\text{h}} \cdot \frac{1 \text{ kmol aire}}{0,21 \text{ kmol O}_2} = 49,09 \frac{\text{kmol aire}}{\text{h}}$$

a.1.5) Caudal volumétrico del gas:

$$\frac{F_{G,1} \cdot P_1}{T_1} = \frac{F_{G,0} \cdot P_0}{T_0} = \frac{W_G \cdot 22,4 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}} \cdot P_0}{T_0}$$

$$F_{G,1} = W_G \cdot 22,4 \cdot \frac{T_1 P_0}{T_0 P_1} = 49,09 \cdot 22,4 \cdot \frac{433}{273} \cdot \frac{1}{13,6} = 128,24 \text{ m}^3 \text{ aire/h}$$

a.1.6) Cantidad de Xileno reaccionado:

La cantidad de o-Xileno reaccionado es el caudal volumétrico de o-Xileno por la diferencia de concentración de o-Xileno entre la entrada y la salida, que es coincidente con el flujo molar de ácido formado:

$$C_B^0 = \frac{\rho_l}{PM_B} = \frac{750 \text{ kg/m}^3}{106,16 \text{ kg/kmol}} = 7,06 \text{ kmol/m}^3$$

Para una conversión del 16%:

$$C_B^s = C_B^0 \cdot (1 - X_B) = 7,06 \cdot (1 - 0,16) = 5,93 \text{ kmol/m}^3$$

$$F_L \cdot (C_B^0 - C_B^s) = 4,87 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot (7,06 - 5,93) \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} = 5,5 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

Donde B es el o-Xileno.

a.2) Parámetros de diseño en reactores tanque

a.2.1) Hold up del gas

La correlación planteada por Hassan y Robinson (1977) [11] para el hold up del gas para fases líquidas no electrolíticas es:

$$\varepsilon_G = 0,11 \cdot \left( \frac{F_G \cdot N^2}{\sigma_l} \right)^{0,57}$$

Donde:

$F_G$ : caudal volumétrico de aire, expresado en  $\text{m}^3/\text{s}$

$N$ : La velocidad de rotación del agitador, expresada en Hz (ciclos/s)

$\sigma_l$ : Tensión interfacial expresada en  $\text{N/m}$  o  $\text{kg/s}^2$ .

La correlación es sencilla, se basa en reactores de escala planta piloto y laboratorio y no tiene en cuenta la geometría del reactor y del agitador.

$$F_G = 128,24 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} = 0,036 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

$$N = 125 \text{ rpm} = 2,08 \text{ Hz}$$

$$\varepsilon_G = 0,11 \cdot \left( \frac{0,036 \cdot 2,08^2}{16,5 \cdot 10^{-3}} \right)^{0,57} = 0,395$$

a.2.2) Diámetro de las burbujas de gas

De acuerdo con Westerterp, K. R. y col. [12] el diámetro de la burbuja puede obtenerse mediante la siguiente relación si la velocidad de agitación es mayor que

2,5 veces la velocidad de agitación mínima:

$$d_{burb} = \sqrt{\frac{0,41 \cdot \sigma_l}{(\rho_l - \rho_g) \cdot g}}$$

Donde la velocidad de agitación mínima puede calcularse de acuerdo a la ecuación de Zwietering (McCabe, W. (2007) [13]) como:

$$N_{min} = \left( F_G \cdot \left( \frac{d_{agit}}{D} \right)^{-3,3} \cdot \frac{g}{16 \cdot D^4} \right)^{1/3}$$

De manera que, considerando un diámetro aproximado del reactor de 1,15 m, la velocidad de agitación mínima sería:

$$N_{min} = \left( 128,24 \cdot \left( \frac{1}{3} \right)^{-3,3} \cdot \frac{9,8}{16 \cdot (1,15)^4 \cdot 3600} \right)^{1/3} = 0,78 \text{ rev/s}$$

$$2,5 \cdot N_{min} = 2,5 \cdot 0,78 \text{ rev/s} = 1,95 \text{ rev/s}$$

$$N = 2,08 \frac{\text{rev}}{\text{s}} > 2,5 \cdot N_{min}$$

Diámetros de reactor mayores a 1,15 m cumplen igualmente esta condición, mientras que para diámetros menores deberá elegirse otra expresión para el cálculo del diámetro de las burbujas.

La densidad del gas se calcula como:

$$\rho_g = \frac{P \cdot \overline{PM}}{R \cdot T} = \frac{13,6 \cdot 28,84}{0,08205 \cdot 433} = 11,04 \text{ kg/m}^3$$

$$d_{burb} = \sqrt{\frac{0,41 \cdot 16,5 \cdot 10^{-3}}{(750 - 11,04) \cdot 9,8}} = 0,966 \cdot 10^{-3} \text{ m} = 0,966 \text{ mm}$$

### a.2.3) Área de interfase por unidad de volumen de equipo

De la ecuación (41):

$$a_V = \frac{6 \cdot \varepsilon_G}{d_{burb}} = \frac{6 \cdot 0,395}{0,966 \cdot 10^{-3}} = 2453,42 \text{ m}^{-1}$$

### a.2.4) Área de interfase por unidad de volumen de fase líquida

De la ecuación (40):



$$a = \frac{a_v}{(1 - \varepsilon_G)} = \frac{2453,42}{(1 - 0,395)} = 4055,24 \text{ m}^{-1}$$

a.2.5) Hold up del líquido sin considerar la película

$$\Phi_{\sin película} = (1 - a \cdot \delta) \cdot (1 - \varepsilon_G)$$

$$\Phi_{\sin película} = \left(1 - a \cdot \frac{D_{O_2,l}}{k_{O_2,l}}\right) \cdot (1 - \varepsilon_G)$$

El coeficiente de transferencia de materia del oxígeno en la fase líquida, que es independiente de la potencia de agitación para valores bajos de la misma, puede determinarse para líquidos puros y diámetros de burbujas menores a 2,5 mm a través de la expresión:

$$k_{O_2,l} = 0,31 \cdot \sqrt[3]{\frac{\mu_l \cdot g}{\rho_l}} \cdot Sc^{-2/3}$$

Con el número de Schmidt igual a:

$$Sc = \frac{\mu_l}{\rho_l \cdot D_{O_2,l}} = \frac{0,828}{750 \cdot 5,2 \cdot 10^{-6}} = 212,30$$

$$k_{O_2,l} = 0,31 \cdot \sqrt[3]{\frac{0,828 \cdot 9,8 \cdot (3600)^2}{750}} \cdot (212,30)^{-2/3} = 0,45 \text{ m/h}$$

De modo que la retención líquida, excluyendo la cantidad de líquido contenida en la película, es:

$$\Phi_{\sin película} = \left(1 - 4055,24 \text{ m}^{-1} \cdot \frac{5,2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{h}}}{0,45 \frac{\text{m}}{\text{h}}}\right) \cdot (1 - 0,395) = 0,577$$

a.3) Parámetros vinculados al modelo cinético

a.3.1) Constante cinética

$$-R_{O_2} = \frac{1}{b} \cdot (-R_{o-xileno}) = 1,5 \cdot 2,4 \cdot 10^3 \cdot C_{O_2}$$

$$k = 1,5 \cdot 2,4 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1} = 3,6 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$$

a.3.2) Número de Damköhler

$$X_{Da} = \sqrt[2]{\frac{k \cdot D_{O_{2,l}}}{k_{O_{2,l}}^2}} = \sqrt[2]{\frac{3,6 \cdot 10^3 h^{-1} \cdot 5,2 \cdot 10^{-6} m^2 h^{-1}}{0,45^2 m^2 / h^2}} = 0,304$$

a.3.3) Parámetro H, volumen de fase líquida sobre volumen de la película, ecuación (4):

$$H = \frac{\phi}{a_V \cdot \delta} = \frac{1 - \varepsilon_G}{a_V \cdot \delta}$$

$$H = \frac{(1 - 0,395) \cdot 0,45 m/h}{2453,42 m^{-1} \cdot 5,2 \cdot 10^{-6} m^2/h} = 21,34$$

a.3.4) Factor de reacción, ecuación (13):

$$X_{Da} < 0,5 \quad y \quad H > 10 \text{ es:} \quad F = \frac{X_{Da}^2 \cdot H}{X_{Da}^2 \cdot H + 1}$$

$$F = \frac{0,304^2 \cdot 21,34}{0,304^2 \cdot 21,34 + 1} = 0,66$$

## b) Sistema de ecuaciones

El balance de materia global del sistema (ecuación (38)) es:

$$\emptyset_G \cdot (y_A^0 - y_A^s) = \frac{\emptyset_L \cdot (x_B^0 - x_B^s)}{b} + \emptyset_L \cdot x_A^s$$

Expresada en función de los flujos molares de gas y líquido:

$$W_G \cdot (y_A^0 - y_A^s) = \frac{W_L \cdot (x_B^0 - x_B^s)}{b} + W_L \cdot x_A^s$$

En función de la presión parcial de oxígeno y la concentración de o-Xileno en fase líquida, la expresión anterior se transforma en:

$$\frac{W_G}{P} \cdot (P_A^0 - P_A^s) = \frac{F_L \cdot (C_B^0 - C_B^s)}{b} + F_L \cdot C_A^s \quad (42)$$

Se obtiene así una ecuación lineal que relaciona  $P_A^s$  con  $C_A^s$ .

La segunda ecuación proviene del balance de materia para A en la fase gas (ecuación (36)):

$$\emptyset_G \cdot (y_A^0 - y_A^s) = \emptyset_{As} \cdot a_V \cdot z$$

Que, expresada en función del flujo molar de gas, la presión parcial y el volumen del reactor resulta:

$$\frac{W_G}{P} \cdot (P_A^0 - P_A^S) = \emptyset_{AS} \cdot a_V \cdot V \quad (43)$$

La siguiente ecuación a tener en cuenta proviene del balance de materia para A en la fase líquida (ecuación (37)):

$$\emptyset_{AS} \cdot a_V \cdot Z = \phi_{\sin pel\acute{u}cula} \cdot r \cdot Z + \emptyset_L \cdot x_A^S$$

Expresando la ecuación (37) en función del volumen del reactor, el caudal del líquido y la concentración de A a la salida, eliminada con la corriente de líquido, se tiene:

$$\emptyset_{AS} \cdot a_V \cdot V = \phi_{\sin pel\acute{u}cula} \cdot r \cdot V + F_L \cdot C_A^S \quad (44)$$

Con la velocidad de reacción igual a:

$$r = 3,6 \cdot 10^3 \cdot C_A^S \text{ kmol}/(m^3 \cdot h)$$

Y finalmente, la ecuación que representa al modelo cinético (ecuación (21)):

$$\emptyset_{AS} \cdot a_V = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag} \cdot a_V} + \frac{K_H}{k_{Al} \cdot a_V \cdot F} + \frac{K_H}{k \cdot \overline{C_B} \cdot \phi_{\sin pel\acute{u}cula}}} \cdot P_A$$

Deben tenerse en cuenta las siguientes consideraciones:

- 1) La resistencia en la película del lado del gas es despreciable.
- 2) En el término correspondiente a la resistencia a la reacción química en el seno de la fase líquida, no debe considerarse la concentración de B, debido a que la reacción es de pseudo primer orden.

Con lo cual la expresión queda reducida a:

$$\emptyset_{AS} \cdot a_V = \frac{1}{\frac{K_H}{k_{O_2,l} \cdot a_V \cdot F} + \frac{K_H}{k \cdot \phi_{\sin pel\acute{u}cula}}} \cdot P_A^S \quad (45)$$

Cabe aclarar que la primera resistencia que figura en el denominador tiene en cuenta la reacción química en la película a través del factor de reacción. Mientras que, la segunda resistencia corresponde a la reacción química que se lleva a cabo en el resto de la fase líquida fuera de la película. Por este motivo se emplea el parámetro  $\phi_{\sin pel\acute{u}cula}$  en lugar de  $\phi$ .

El volumen del reactor es:

$$V = \pi \cdot \frac{D^2}{4} \cdot h = \pi \cdot \frac{D^3}{4}$$

Donde D es:

$$D = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot V}{\pi}}$$

La relación altura a diámetro del tanque es 1, de manera que:

$$h = D$$

El diámetro del agitador es un tercio del diámetro del tanque:

$$d_{agit} = \frac{D}{3}$$

En la Tabla 4 se reporta el sistema de ecuaciones empleados para la resolución del ejemplo 2.

**Tabla 4.** Sistema de ecuaciones para la resolución del Ejemplo 2

<b>SISTEMA DE ECUACIONES</b>	
<b>ECUACIONES NO LINEALES</b>	
1)	$f(V) = \frac{W_G}{P} \cdot (P_A^0 - P_A^s) - \emptyset_{As} \cdot a_V \cdot V \quad (43)$
2)	$f(C_A^s) = \phi_{\sin película} \cdot r \cdot V + F_L \cdot C_A^s - \emptyset_{As} \cdot a_V \cdot V \quad (44)$
<b>ECUACIONES LINEALES</b>	
3)	$\frac{W_G}{P} \cdot (P_A^0 - P_A^s) = \frac{F_L \cdot (C_B^0 - C_B^s)}{b} + F_L \cdot C_A^s \quad (42)$
4)	$\emptyset_{As} \cdot a_V = \frac{1}{\frac{K_H}{k_{O_2,l} \cdot a_V \cdot F} + \frac{K_H}{k \cdot \phi_{\sin película}}} \cdot P_A^s \quad (45)$
<b>ECUACIONES AUXILIARES</b>	
5)	$r = 3,6 \cdot 10^3 \cdot C_A^s$

6)	$D = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot V}{\pi}}$
7)	$h = D$
8)	$d_{agit} = \frac{D}{3}$

### c) Resultados

Se trabaja con Polymath 6.0 seleccionando la resolución de ecuaciones no lineales e ingresando las dos ecuaciones no lineales y el valor estimado inicial para la variable no lineal. Posteriormente se ingresan las restantes ecuaciones como ecuaciones explícitas y los datos correspondientes a las variables y parámetros calculados preliminarmente. El reporte de Polymath se encuentra a continuación.

#### POLYMATH Report

Nonlinear Equations

#### Calculated values of NLE variables

	Variable	Value	f(x)	Initial Guess
1	CAs	0.0011941	-7.547E-10	0
2	V	3.32319	5.736E-12	0

	Variable	Value
1	D	1.617415
2	dagit	0.5391383
3	h	1.617415
4	PA <sub>s</sub>	0.574725
5	rModelo	2.482204

#### Nonlinear equations

1  $f(\text{CAs}) = \text{Fisinpelicula} * \text{rint} * V + \text{FL} * \text{CAs} - \text{rModelo} * V = 0$

CAs concentración de A a la salida en la corriente líquida en kmol/m<sup>3</sup>.

2  $f(V) = \text{WG} * (\text{PA}_0 - \text{PA}_s) / P - \text{rModelo} * V = 0$

V es el volumen del tanque en  $\text{m}^3$ .

### Explicit equations

1  $F = 0.66$

Factor de reacción.

2  $\text{Fisinpelicula} = 0.577$

Volumen de fase líquida, sin considerar a la película, por unidad de volumen de equipo.

3  $aV = 2453.42$

Área de interfase por unidad de volumen de equipo en  $\text{m}^{-1}$ .

4  $k = 3.6\text{E}+03$

Constante cinética en  $\text{h}^{-1}$

5  $ko_2l = 0.45$

Coefficiente de transferencia del oxígeno del lado del líquido en  $\text{m/h}$ .

6  $KH = 124.9$

Constante de Henry en  $\text{m}^3.\text{atm/kmol}$ .

7  $FL = 4.87$

Caudal de líquido en  $\text{m}^3/\text{h}$

8  $WG = 49.09$

Flujo molar total de gas en  $\text{kmol aire/h}$ .

9  $b = 1 / 1.5$

Coefficiente estequiométrico del o-Xileno.

10  $CBs = 5.93$

Concentración de o-Xileno a la salida en  $\text{kmol/m}^3$ .

11  $CB0 = 7.06$

Concentración inicial de o\_Xileno en  $\text{kmol/m}^3$ .

12  $PA0 = 2.86$

Presión parcial inicial de  $\text{O}_2$  en atm.

13  $P = 13.6$

Presión total en atm.

14  $D = (4 * V / 3.1416) ^ { ( 1 / 3 )}$

Diámetro del tanque en m.

15  $\text{dagit} = D / 3$

Diámetro del agitador en m.

16  $h = D$

Altura del tanque en m.

$$17 \text{ r}_{\text{int}} = 3.6\text{E}+03 * \text{CAs}$$

Velocidad de reacción intrínseca en  $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ .

$$18 \text{ PAs} = \text{PA0} + (\text{FL} * \text{P} / \text{WG}) * (\text{CAs} - (\text{CB0} - \text{CBs}) / \text{b})$$

Presión parcial de oxígeno a la salida en atm.

$$19 \text{ rModelo} = \text{PAs} / (\text{KH} / (\text{ko2I} * \text{aV} * \text{F}) + \text{KH} / (\text{k} * \text{Fisinpelicula}))$$

Expresión de velocidad de reacción según el modelo, que tiene en cuenta las resistencias en las distintas zonas, expresada en  $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ .

## General Settings

Total number of equations	21
Number of implicit equations	2
Number of explicit equations	19
Elapsed time	0.0000 sec
Solution method	SAFENEWT
Max iterations	150
Tolerance F	0.0000001
Tolerance X	0.0000001
Tolerance min	0.0000001

- a) Se obtuvieron los siguientes resultados:

$$V = 3,32 \text{ m}^3$$

$$D = h = 1,62 \text{ m}$$

$$d_{\text{agit}} = 0,54 \text{ m}$$

Dado que el valor del diámetro del tanque obtenido es mayor que 1,15 m, es válida la expresión empleada para el cálculo del diámetro de burbujas.

- b) La presión parcial de oxígeno en la corriente gaseosa de salida y la concentración de oxígeno y de o-Xileno en la corriente líquida de salida son:

$$P_A^s = 0,57 \text{ atm}$$

$$C_A^s = 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ kmol}/\text{m}^3$$

$$C_B^s = 5,93 \text{ kmol}/\text{m}^3$$

La comparación de  $C_A^s$  y  $C_B^s$  permiten verificar el cumplimiento de la consideración de cinética de pseudo primer orden.

# Bibliografía

1. **Iborra, M.; Tejero, J. y Cunill, F.;** "Reactores Químicos. Apuntes". Universidad de Barcelona, Barcelona, España (2013).
2. **Missen, R.W.; Mims, Ch.A.; Saville, B.A.;** "Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics". John Wiley & Sons, Inc., Estados Unidos (1999).
3. **Danckwerts P. V.;** "Gas-Liquid Reactions". Ed. Prentice-Hall, New York (1965).
4. **Charpentier, J. C.;** "Mass-transfer rates in gas-liquid absorbers and reactors". Advances in Chemical Engineering, Volume 11, Pag. 1-133 (1981).
5. **Farina, I.; Ferretti, O.; Barreto G.;** "Introducción al Diseño de Reactores Químicos", Nueva Librería, Buenos Aires, Argentina (1997).
6. **Kramers, H.; Westerterp, K. R.;** "Elements of Chemical Reactor Design and Operation". Chapman and Hall LTD. London (1963).
7. **Van Krevelen, D. W.; Hoftijzer, P. J.;** Int. Congr. Chim. Ind., 21st, Brussels Special No., p. 168 (1948).
8. <https://quimicaindu.wordpress.com/torres-empacadas>
9. [https://hmong.es/wiki/Bubble\\_column\\_reactor](https://hmong.es/wiki/Bubble_column_reactor)
10. [https://www.researchgate.net/figure/Figura-2-Tanque-Reactor-de-Base-Circular-Para-reactores-conareacon-conarea-transversal\\_fig2\\_308862955](https://www.researchgate.net/figure/Figura-2-Tanque-Reactor-de-Base-Circular-Para-reactores-conareacon-conarea-transversal_fig2_308862955)
11. **Hassan, I. T.; Robinson, C. W.;** "Stirred-Tank Mechanical Power Requirement and Gas Hold up in Aerated Aqueous Phases". AIChE J., Vol. 23, Pag. 48 (1977).
12. **Westerterp, K. R.; Van Dierendonck, L. L.; Kraa, J. A.;** "Interfacial areas in agitated gas-liquid contactors". Chem. Eng. Sci., Vol. 18, Pag. 157-176 (1963).
13. **McCabe, W.; Smith, J. C.; Harriott, P.;** "Operaciones Unitarias en Ingeniería Química". McGraw Hill Interamericana, México (2007).



# Nomenclatura

$A$	Sección transversal del reactor tubular
$a_{v0}^0$	Área externa inicial por unidad de volumen inicial de una pastilla
$a_v$	Área de interfase por unidad de volumen total de equipo
$a_B$	Parámetro de concentración – difusión
$a$	Área de interfase por unidad de volumen de fase líquida
$B_{im}$	Número Biot de materia
$B_c$	Número de Biot en la capa de cenizas
$B_F$	Número de Biot en la película de fluido
$b$	Coeficiente estequiométrico del reactivo sólido (fluido - sistemas sólido reactivo) o del reactivo líquido (sistemas gas – líquido)
$C_i^0$	Concentración molar inicial de la especie i
$C_i$	Concentración molar de la especie i
$C_{1e}$	Concentración de la especie 1 en la superficie externa de la pastilla
$C_{1f}$	Concentración de la especie 1 en el seno de la fase fluida
$C_T^0$	Concentración total inicial
$C_A(R)$	Concentración del fluido en el borde externo de la partícula de sólido reactivo
$C_A(x)$	Concentración del fluido en la interfase sólido reactivo-sólido producto
$\bar{C}_A(g)$	Concentración de A en el seno de la fase gaseosa
$C_{A\text{int}}(g)$	Concentración de A en la interfase del lado del gas
$C_{A\text{int}}(l)$	Concentración de A en la interfase del lado del líquido
$\bar{C}_A(l)$	Concentración de A en el seno de la fase líquida
$\bar{C}_B$	Concentración de B en el seno de la fase líquida
$C_{B\text{int}}$	Concentración de B en la interfase
$C_B^s$	Concentración de la especie B en la corriente líquida de salida
$C_A^s$	Concentración de la especie A en la corriente líquida de salida
$C_T$	Concentración total
$C_T(\text{liq})$	Concentración total en la fase líquida
$C_T(g)$	Concentración total en la fase gas
$C(t)$	Concentración de trazador a la salida
$C_{norm}$	Función respuesta normalizada para una señal tipo impulso
$C_{pi}$	Capacidad calorífica molar del componente i a presión constante
$c_{pi}$	Capacidad calorífica másica del componente i a presión constante
$C_{pMZ}$	Capacidad calorífica volumétrica media de la mezcla a presión constante
$C_{p\text{fl}}$	Capacidad calorífica másica del fluido refrigerante/calefactor a presión constante
$\Delta C_p$	Cambio total de la capacidad calorífica de la reacción
$D$	Diámetro del reactor
$D_i$	Difusividad de la especie i
$D_{iM}$	Difusividad molecular de la especie i
$D_{it}$	Difusividad turbulenta de la especie i
$D_{iK}$	Difusividad Knudsen de la especie i
$D_{ief}$	Difusividad efectiva de la especie i
$D_p$	Diámetro de las partículas catalíticas

$d_p$	Diámetro efectivo de las partículas catalíticas
$\bar{D}_p$	Diámetro medio de poros
$d_{burb}$	Diámetro de burbujas
$d_{agit}$	Diámetro del agitador
$E_t$	Difusividad de materia o térmica ocasionada por el flujo turbulento
$E$	Energía de activación
$F_0$	Caudal volumétrico inicial
$F$	Caudal volumétrico a lo largo del reactor
$F_G$	Caudal volumétrico total del gas
$F_L$	Caudal volumétrico total de líquido
$F_{norm}$	Función respuesta normalizada para una señal tipo escalón
$f$	Factor de fricción
$g$	Aceleración de la gravedad
$G$	Densidad de flujo másico
$H_V$	Densidad de flujo de entalpía que acompaña al flujo de materia
$h$	Módulo de Thiele
$h$	Altura del tanque
$h_c$	Coeficiente de transferencia de calor
$h_i$	Entalpía de la especie i
$h_i^0$	Entalpía de la especie i en la alimentación
$\Delta H_r$	Calor de reacción
$\Delta H_r^0(T_{ref})$	Calor de reacción a la temperatura de referencia
$\Delta H_{ad}$	Calor de adsorción
$H$	Parámetro que representa el volumen de fase líquida sobre volumen de la película
$I$	Número total de especies químicas
$k_t$	Conductividad térmica de la superficie de intercambio
$k_{ef}$	Conductividad térmica efectiva del sólido catalítico
$k$	Constante específica de velocidad de la reacción directa
$k'$	Constante específica de velocidad de la reacción inversa
$k_s$ y $k'_s$	Constante cinética de velocidad de reacción superficial (directa e inversa)
$k_g$	Coeficiente de transferencia de materia
$k_{Al}$	Coeficiente de transferencia de materia de A en la fase líquida
$k_{Ag}$	Coeficiente de transferencia de materia de A en la fase gas
$K$	Constante de equilibrio
$K_c$	Constante de equilibrio expresada en función de las concentraciones
$K_i$	Constante de equilibrio de adsorción de la especie i
$K_H$	Constante de Henry
$K_{reparto}$	Coeficiente de distribución o constante de reparto
$L$	Longitud del reactor
$L_p$	Longitud del poro
$L_c$	Longitud característica de la pastilla catalítica
$m_i$	Masa de la especie i
$m_s$	Masa del sólido
$\dot{m}_{fl}$	Caudal másico del fluido refrigerante/calefactor
$\dot{m}_i$	Flujo másico de la especie i
$n_i^0$	Número inicial de moles del componente i

$n_i$	Número de moles del componente i
$n$	Número total de moles, $n = \sum_i n_i$
$n_0$	Número total inicial de moles, $n_0 = \sum_i n_i^0$
$n_I$	Número de moles de gases inertes
$N_t$	Número de tubos, en un reactor multitubular
$N$	Velocidad de agitación
$N_{min}$	Velocidad de agitación mínima
$P_0$	Presión total inicial
$P$	Presión total
$P_i^0$	Presión parcial inicial de la especie i
$P_i$	Presión parcial de la especie i
$P_I$	Presión parcial de gases inertes
$P_{A,i}$	Presión parcial de A en la interfase
$P_A^s$	Presión parcial de A en la corriente de salida
$P_i$	Producción de la especie i
$PM_i$	Peso molecular de la especie i
$Q$	Flujo de calor
$q$	Densidad de flujo de calor
$q_{dif m}$	Densidad de flujo de calor difusivo molecular (debido a gradientes de temperatura)
$q_{dif t}$	Densidad de flujo de calor difusivo turbulento (debido a gradientes de temperatura)
RT-FP	Reactor tubular de flujo pistón
$R$	Radio de partículas de sólido B
$R_i$	Velocidad de producción del componente i (consumo para reactivos y generación para productos)
$R_h$	Radio hidráulico; área transversal al flujo sobre el perímetro mojado en un RT-FP
$Re$	Número de Reynolds
$r$	Velocidad de reacción
$r_0$	Velocidad de reacción inicial
$r_j$	Velocidad de la reacción j
$r_{wcat}$	Velocidad de reacción por unidad de masa de catalizador
$r_s$	Velocidad de reacción por unidad de superficie
$r_{ef}$	Velocidad de reacción efectiva u observada
$r_e$	Velocidad de reacción intrínseca, evaluada a $C_{ie}$ y $T_e$
$r_f$	Velocidad de reacción intrínseca, evaluada a $C_{if}$ y $T_f$
$r_{V0}$	Velocidad de reacción por unidad de volumen inicial de una partícula
$r_{V0}^0$	Velocidad de reacción inicial por unidad de volumen inicial
$\langle r \rangle$	Velocidad de reacción hipotética determinada con la concentración del reactivo gaseoso A evaluada en la interfase, del lado del líquido, y la del reactivo líquido B en el seno de la fase líquida
$r_{Modelo}$	Velocidad de reacción corregida por la resistencia a la transferencia de materia en la película gaseosa, en la película líquida y a la reacción química
$S$	Superficie
$S_5$	Superficie de intercambio con el fluido refrigerante/calefactor
$S_g$	Superficie específica (superficie interna)

$S_x$	Superficie externa de la partícula catalítica
$\Delta S_{ad}$	Entropía de adsorción
$Sc$	Número de Schmidt
TAC	Tanque agitado continuo
TAD	Tanque agitado discontinuo
$T$	Temperatura
$T_0$	Temperatura inicial
$T_{fl}$	Temperatura del fluido refrigerante/calefactor
$T_e$	Temperatura sobre la superficie externa de la pastilla catalítica
$T_f$	Temperatura en el seno de la fase fluida
$t$	Tiempo
$t_R$	Tiempo de reacción
$t_M$	Tiempo muerto
$t_{1/2}$	Tiempo de vida media o vida media
$U$	Coeficiente global de transferencia de calor
$V$	Volumen
$V_0$	Volumen inicial
$V_s$	Volumen del sólido
$V_p$	Volumen de la pastilla
$V_{Lecho}$	Volumen del lecho
$V_{poros}$	Volumen de poros
$V_g$	Volumen específico (volumen de poros por unidad de masa de sólido)
$v$	Velocidad lineal de un fluido
$v_B$	Velocidad lineal del sólido B
$W_1^0$	Flujo molar del componente guía en la alimentación
$W_i^0$	Flujo molar inicial de la especie i
$W_{Total}^0$	Flujo molar total inicial
$W_{Total}$	Flujo molar total
$W_i$	Flujo molar de la especie i
$\Delta W_1^C$	Variación del Flujo molar convectivo del componente i
$W_1^D$	Flujo molar difusivo del componente i
$W_{fl}$	Flujo molar del fluido refrigerante/calefactor
$W_L$	Flujo molar total del líquido
$W_G$	Flujo molar total del gas
$w_{cat}$	Masa de catalizador
$x_1^0$	Fracción molar inicial del componente guía
$x_i^0$	Fracción molar inicial de la especie i
$x_i$	Fracción molar de la especie i
$x_B^s$	Fracción molar de B en el líquido, en la corriente de salida
$x_A^s$	Fracción molar de A en el líquido, en la corriente de salida
$X$	Conversión de la reacción
$X_{eq.}$	Conversión en el equilibrio químico
$X_B$	Conversión del sólido B (sistemas sólido reactivo-fluido) o del líquido (sistemas gas-líquido)
$x$	Radio de la partícula en la interfase sólido reactivo-sólido producto
$X_{Da}$	Número de Damköhler

$y_A^0$	Fracción molar de A en fase gas, en la alimentación
$y_A^s$	Fracción molar de A en fase gas, en la corriente de salida
$z$	Coordenada axial en un reactor tubular
$Z$	Factor de compresibilidad

<b>Símbolos griegos</b>	
$\alpha$	Orden de la reacción directa
$\alpha_i$	Coeficiente estequiométrico de la especie i
$\alpha_t$	Coeficiente de difusión térmico, por el fenómeno de turbulencia
$\Delta\alpha$	Variación del número de moles de la reacción
$\beta$	Orden de la reacción inversa
$\beta_i$	$\beta_i = n_i^0/n_t^0$ . Proporción entre el número inicial de moles de la especie i y el número inicial de moles de la especie considerada reactivo guía (en defecto)
$\gamma$	Número de Arrhenius
$\delta_T$	Número de Prater
$\delta$	Espesor de la película (Modelo de la Película)
$\varepsilon$	Cambio fraccionario del volumen, como consecuencia del cambio en el número total de moles, para reacciones en fase gaseosa
$\varepsilon_p$	Porosidad de la pastilla
$\varepsilon_L$	Porosidad del lecho catalítico
$\varepsilon_B$	Fracción de volumen de B en el reactor
$\varepsilon_G$	Retención del gas o “hold up” del gas
$\eta$	Factor de efectividad interno
$\eta_g$	Factor de efectividad global
$\mu_f$	Viscosidad del fluido
$\xi$	Grado de avance de la reacción
$\xi_{max}$	Grado de avance máximo
$\xi_B$	Radio adimensional de una partícula de sólido reactivo B
$\rho$	Densidad
$\rho_L$	Densidad del lecho catalítico
$\rho_s$	Densidad del sólido compacto (sin poros)
$\rho_p$	Densidad de la pastilla catalítica
$\rho_f$	Densidad del fluido
$\rho_B$	Densidad del sólido reactivo B
$\rho_l$	Densidad del líquido
$\rho_g$	Densidad del gas
$\sigma_l$	Tensión superficial de la fase líquida
$\tau_0$	Tiempo de residencia
$\bar{\tau}$	Tiempo de residencia medio
$\tau'$	Parámetro que tiene en cuenta el camino no lineal en los poros y el diámetro no uniforme de los mismos.
$\varphi_H$	Densidad de flujo de entalpía que acompaña a los flujos de materia
$\varphi(X)$	Función de la conversión que tiene en cuenta la modificación del volumen
$\phi_i^D$	Densidad de flujo difusivo de la especie i
$\phi_i^C$	Densidad de flujo convectivo de la especie i

$\emptyset_{As}$	Densidad de flujo de A a través de la interfase
$\emptyset_G$	Densidad de flujo total del gas
$\emptyset_L$	Densidad de flujo total del líquido
$\Phi$	Retención líquida o “hold up” del líquido. Volumen de fase líquida por unidad de volumen total de equipo.
$\Phi_{\text{sin película}}$	Volumen de fase líquida (exceptuando la película) por unidad de volumen total de equipo.

## Acerca de la Autora



Mónica Parentis es Ingeniera Química y Doctora en Ingeniería de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Salta (UNSa), Argentina.

Se desempeña como docente investigadora en esa misma institución, donde ha dictado la asignatura Físicoquímica en las carreras de Ingeniería Química y la Tecnicatura Universitaria en Tecnología de los Alimentos. Actualmente es Profesora Titular de la cátedra de Cinética Química en la carrera de Ingeniería Química.

Ha publicado trabajos en revistas internacionales de relevancia, entre ellas Reaction Kinetics and Catalysis Letters, Applied Catalysis, Catalysis Today, Chemical Engineering Science y Microporous & Mesoporous Materials. Ha dirigido numerosos proyectos de investigación y ha supervisado tesis de grado y posgrado, tanto en Proyectos Finales de Ingeniería Química como en los Doctorados en Ingeniería y en Ciencias (Área Química Aplicada) de las Facultades de Ingeniería y Ciencias Exactas de la UNSa.

Es miembro del Instituto de Investigaciones para la Industria Química, con sede en la Facultad de Ingeniería de la UNSa, donde desarrolla actualmente investigaciones en materiales avanzados para la adsorción de dióxido de carbono, entre otras aplicaciones.

# INTRODUCCIÓN AL DISEÑO DE REACTORES QUÍMICOS

Este libro presenta de manera acotada y resumida los conceptos básicos que deben enseñarse a alumnos de grado de la carrera de Ingeniería Química sobre reactores químicos. Sobre esta base el estudiante podrá ampliar su horizonte de conocimientos empleando la bibliografía citada en el libro para cada caso específico.

El libro se divide en cuatro capítulos. El Capítulo 1 define y clasifica a los reactores químicos y plantea las hipótesis fundamentales que permiten considerarlos como un reactor ideal. En el Capítulo 2 se desarrollan los balances de materia y energía generales y aplicados a reactores tanque agitado continuo (TAC), tanque agitado discontinuo (TAD) y reactor tubular de flujo pistón (RT-FP) para reacciones en fase homogénea. El Capítulo 3 está dedicado a la determinación experimental de cinéticas focalizándose en las condiciones bajo las cuales deben ser realizadas a fin de obtener una medida precisa y eliminar las limitaciones de transporte, si el sistema es heterogéneo. El Capítulo 4 se enfoca en el diseño de reactores donde el sistema de reacción es heterogéneo y abarca a los casos: sólido catalítico – fluido, sólido reactivo – fluido y fluido – fluido. Incluye una breve reseña de los modelos teóricos que se emplean para la interpretación de los sistemas, poniendo especial énfasis en el uso de los mismos para el diseño de reactores heterogéneos.

Acompañan al desarrollo teórico ejercicios conceptuales para el afianzamiento del tema. En algunos casos se emplean programas matemáticos para la obtención de soluciones numéricas. Los ejercicios de aplicación pueden tomarse como referencia para la resolución de casos similares o de mayor complejidad.

ISBN 978-987-633-633-8



UNSa

Editorial  
Universitaria