

UNIVERSITAT DE BARCELONA

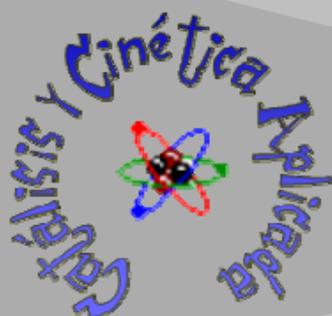
REACTORES MULTIFÁSICOS

APUNTES

MONTSERRAT IBORRA.

JAVIER TEJERO.

FIDEL CUNILL.



2013

ERO

BIBLIOGRAFIA

1. Aris, R. (1973), *Análisis de Reactores*, Ed. Alhambra. Madrid
2. Carberry, J. J. (1976) *Chemical and catalytic reaction engineering*. New York [etc.]. : McGraw-Hill, Ed. posteriors al CCUC.
3. Carberry, J. J. ; Varma, A., Eds. (1987) *Chemical reaction and reactor engineering*. New York : Dekker.
4. Carberry, J.J, White, D. (1969), *Ind. Eng. Chem.* 61, 27
5. Dixon, A.G., DiConstanzo, M.A., Soucy, B.A., (1984) *Int. J. Heat and Mass Transfer* 27(10), 1701-13
6. Doraiswamy, L. K.; Sharma, M. M. (1984) *Heterogeneous reactions : analysis, examples and reactor design*. New York : Wiley.
7. Ergun, S. (1952), *Chem. Eng. Progress*, 48, 93
8. Fogler, H. Scott. (2001) *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. 3a ed. México : Pearson Educación, 2001.
9. Froment, G.F., Bischoff, K.B. (1990), *Chemical Reactor Analysis and Design. 2nd Edition*, Wiley, New York
10. Gianetto, A. ; Silveston, P. L., Eds. (1985) *Multiphase chemical reactors : theory, design, scale-up*. Washington : Hemisphere, cop.
11. Horn, F. (1961), *Chem. Eng. Sci.*, 14, 20
12. Izquierdo, J.F., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., Fité, C. (2004), *Cinética de las reacciones químicas*. Colección Metodología. Eds. Universitat de Barcelona. Barcelona
13. Konocki, K. K. (1956), *Chem. Eng. (Japan)*, 21, 408
14. Kunii, D. ; Levenspiel, O. (1969) *Fluidization engineering*. Malabar (Fla.) : Krieger, 1969.
15. Leva, M. (1949), *Chem. Eng.*, 56, 115
16. Levenspiel, O. (1999), *Chemical Reaction Engineering, 3rd Edition*, Wiley, New York. (2004) *Ingeniería de las reacciones químicas*. 3a ed. México : Wiley.
17. Levenspiel, O. (1986. Reimp. 2002) *El omnilibro de los reactores químicos*. Barcelona : Reverté.
18. Maeda, S. (1952), *Tech. Dep. Tohoku Univ.* 16, 1
19. Minhas, S., Carberry, J.J. (1969), *Br. Chem. Eng.*, 14, 799.
20. Missen, R.W.; Saville, B.A. ; Mimes, Ch.A. (1999) *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*. New York: Wiley, cop.
21. Rase, H.F (1977), *Chemical Reactor Design for Process Plants. Volume One: Principles and Techniques*, Wiley, New York
22. Santamaría, J.M., Herguido, J., Menéndez, M.A., Monzón, A. (1999), *Ingeniería de Reactores*, Ed. Síntesis, Madrid
23. Smith, J.M. (1981) *Chemical engineering kinetics*. 3rd ed. Aukland Madrid: McGraw-Hill
24. Smith, W.R., Missen, W.R. (1991), *Chemical Reaction Equilibrium Analysis*, Krieger, Malabar, FL
25. Stankiewicz, A., *Chem. Eng. Technol.* (1989), 12, 113
26. Stull, D.R., Westrum, E.F. Jr., Sinke, G.C. (1969), *The Chemical thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley Interscience, New York
27. Trambouze, P. et al. (1988) *Chemical reactors : design, engineering, operation*. Paris : Technip.
28. Verschoor, H., Schuit, G. (1950), *Appl. Sci. Res.*, A2, 97
29. Westerterp, K.R. et al. (1984) *Chemical reactor design and operation*. Chichester: Wiley.

INDICE

1. INTRODUCCION A LOS REACTORES MULTIFASICOS: TIPOS, CARACTERISTICAS Y APLICACIONES
2. REACTORES CATALITICOS DE LECHO FIJO.
 - 2.1. Introducción a los reactores catalíticos.
 - 2.1.1. Tipos de reactores catalíticos de 2 fases.
 - 2.1.2. Tipos de reactores de lecho fijo y modos de operación
 - 2.1.3. Consideraciones de diseño. Características de las partículas y del lecho. Interacción fluido-partícula. Pérdida de presión ($-\Delta P$). Reversibilidad de la reacción.
 - 2.1.4. Tipos de modelos matemáticos para lechos fijos.
 - 2.2. Reactor catalítico de lecho fijo (RCLF).
 - 2.2.1. Reactor adiabático, con y sin recirculación. Reactor autotérmico.
 - 2.2.2. Sistemas de reactores adiabáticos por etapas: con refrigeración intermedia, con refrigeración por alimento frío, con refrigeración por gas inerte frío. Operación en varias etapas con intercambio de calor entre etapas. Operación óptima en varias etapas con refrigeración intermedia. Operación en varias etapas con inyección de alimento frío. Cálculos en un RCLF con inyección de alimento frío.
 - 2.2.3. Operación no adiabática. Reactor multitubular: catalizador en el interior de los tubos. Reactor multitubular: catalizador fuera de los tubos. Cálculo de U.
 - 2.3. Modelo de flujo en pistón heterogéneo y unidimensional
 - 2.4. Modelos unidimensionales versus bidimensionales. Ecuación de continuidad. Balance de energía. Coeficientes de difusión efectivos para el reactor. Conductividad térmica efectiva en el reactor.
 - 2.5. Notación
 - 2.6. Problemas
3. REACTORES CATALITICOS DE LECHO FLUIDIZADO
 - 3.1. Hidrodinámica de la fluidización
 - 3.1.1. Velocidad mínima de fluidización
 - 3.1.2. Velocidad de arrastre
 - 3.1.3. Expansión del lecho fluidizado
 - 3.1.4. Diámetro de burbuja.
 - 3.1.5. Diseño del distribuidor de gas
 - 3.2. Modelo de burbujeo de Kunii-Levenspiel
 - 3.3. Diseño de reactores catalíticos de lecho fluidizado
 - 3.4. Diseño de reactores catalíticos de lecho móvil.
 - 3.5. Notación
 - 3.6. Problemas
4. REACTORES PARA REACCIONES GAS-SÓLIDO NO CATALÍTICAS
 - 4.1. Reactores de lecho móvil.
 - 4.1.1. Flujo en pistón de sólidos con partículas de un sólo tamaño y composición uniforme del gas.
 - 4.1.2. Flujo en pistón de sólidos con partículas consistentes de tamaños diferentes y composición uniforme del gas.
 - 4.1.3. Flujo en pistón de las partículas sólidas y gas en flujo en pistón de composición variable.
 - 4.2. Reactores de lecho fluidizado
 - 4.2.1. Flujo de mezcla perfecta con partículas de un sólo tamaño y composición uniforme del gas.
 - 4.2.2. Flujo de mezcla perfecta con partículas de diversos tamaños y composición uniforme del gas.
 - 4.2.3. Lecho fluidizado con arrastre de finos
 - 4.2.4. Composición del gas variable.

- 4.3. Reactores de lecho fijo: operación semicontinua
- 4.4. Reactores para reacciones instantáneas
 - 4.4.1. Cargas de sólidos: lecho de relleno y lecho fluidizado sin cortocircuito de gas en forma de grandes burbujas
 - 4.4.2. Flujo en pistón de gases y sólidos en contracorriente: lecho móvil
 - 4.4.3. Flujo en pistón de gases y sólidos en cocorriente y corriente cruzada: lecho móvil
- 4.5. Notación
- 4.6. Problemas

- 5. REACTORES PARA REACCIONES FLUIDO-FLUIDO
 - 5.1. Diseño de columnas de relleno
 - 5.1.1. Hidrodinámica columnas de relleno
 - 5.1.2. Coeficientes de transferencia de materia en columnas de relleno.
 - 5.1.3. Diseño de columnas de relleno para regímenes A,B,C o D: reacciones rápidas
 - 5.2. Diseño de columnas de borboteo para reacciones lentas.
 - 5.2.1. Modelo de flujo: MP para ambas fases
 - 5.2.2. Modelo de flujo: FP para ambas fases
 - 5.2.3. Modelo de flujo: gas en FP y líquido MP
 - 5.2.4. Modelo de flujo: gas en FP y líquido entre MP y FP
 - 5.3. Diseño de tanques agitados considerando el flujo ideal MP en las dos fases. Reacciones lentas, regímenes E y F. Sistemas Gas-líquido y líquido-líquido.
 - 5.4. Determinación de la cantidad de gas (holdup), el diámetro de burbuja, el área interfacial y β en columnas de burbujeo y tanques agitados
 - 5.4.1. Columnas de borboteo
 - 5.4.2. Tanques agitados
 - 5.4.3. Tanques agitados líquido-líquido
 - 5.5. Diseño de reactores semicontinuos G-L
 - 5.6. Notación
 - 5.7. Problemas

- 6. REACTORES MULTIFASICOS GAS-LIQUIDO-SOLIDO CATALITICO
 - 6.1. Diseño de reactores con el sólido en suspensión (slurry).
 - 6.1.1. Columnas de borboteo con sólidos en suspensión (slurry)
 - 6.1.2. Reactores tanque agitado
 - 6.2. Diseño de reactores de lecho fijo.
 - 6.3. Reactor de lecho fijo y flujo en cocorriente descendente
 - 6.4. Notación
 - 6.5. Problemas

TEMA 1: INTRODUCCION A LOS REACTORES MULTIFASICOS: TIPOS, CARACTERISTICAS Y APLICACIONES

Hasta principios de los años ochenta no existían muchos estudios sobre reactores multifásicos a pesar de su extensa utilización industrial. De hecho, los *reactores multifásicos*, junto con las calderas de fusión (tanques agitados) y los hornos, son los primeros tipos empleados en nuestra civilización. En los jeroglíficos egipcios del año 2500 a. C. ya se describe la fabricación del vino; desde principios del siglo XX se usan en el tratamiento de los residuos domésticos; en los años 20 se desarrolla el proceso de síntesis del butadieno a partir del acetileno en cuatro etapas una de ellas un reactor *trickle bed*. Sin embargo, no es hasta los años cincuenta que no se extiende industrialmente con gran fuerza el uso de los reactores multifásicos con el hidrotreamiento de aceites, las hidrodesulfuraciones y los hidrocrakings.

En 1922 se puso en marcha el primer lecho fluidizado industrial, el de Fritz Winkler, destinado a la gasificación del carbón. Este lecho de 12 m de altura y 12 m² de sección presentaba un elevado arrastre y consumo de oxígeno. (Carberry pag 441)

Un reactor multifásico es aquel en el cual se hallan presentes dos o tres fases. Los reactantes y productos pueden hallarse en fase gas, líquido o sólido. Sin embargo, la fase sólida puede tener además otros papeles como por ejemplo el de catalizador, inerte para proporcionar la distribución de flujo de calor adecuada o incluso el de crear superficies adecuadas de transferencia de materia.

En la actualidad, los reactores multifásicos se pueden encontrar en múltiples aplicaciones como la producción de productos y combustibles derivados del petróleo, en la producción de especialidades químicas, farmacéuticas, herbicidas y pesticidas, en el refinado de menas, la producción de polímeros y en el tratamiento de la contaminación. En todas estas aplicaciones, es necesario conocer de la dinámica de fluidos y los parámetros de transporte para poder desarrollar las modelizaciones adecuadas y las reglas de escalado.

La necesidad de cuantificar el comportamiento de los reactores multifásicos conduce a la modelización. El modelo típico de reactor pasa por la resolución de los balances de materia y energía. En el diseño y la operación de los reactores multifásicos hay muchos factores que interaccionan: la cinética, hidrodinámica, contacto, turbulencia, fenómenos de transporte y fenómenos de superficie. En los sistemas multifásicos la presencia de varias fases conlleva el que la velocidad de reacción dependa del contacto entre fases y de los factores característicos de las reacciones homogéneas (T, P, c). Los factores que gobiernan las transferencias de calor y materia tienen una gran relevancia en la velocidad de reacción. Por tanto, todo ello condiciona y determina el tipo de reactor y el modo de operación adecuado para cada sistema. A pesar del progreso realizado en las décadas anteriores el conocimiento de cada una de las fases de los distintos reactores aún es incompleta y compleja requiriéndose la ayuda de programas de simulación complejos como el FLOW 3D. La sofisticación del modelo resultante depende del nivel de descripción empleado (Tabla 1). Al final el éxito del escalado depende de la habilidad para entender y cuantificar las interacciones entre el transporte y la cinética, el modelo de flujo de cada fase, el modelo de contacto y los cambios producidos en todo ello al cambiar las medidas del reactor y sus condiciones de operación.

Tabla 1: Niveles de modelización de los reactores multifásicos

<i>Escala Molecular (Cinética)</i>	
Estrictamente empírica -----	Basada en mecanismos -----Elemental
<i>Fenómenos de transporte locales</i>	
Empírica-----	Modelos de Micromezcla -----DNS CFD(modelos computacionales de flujo)
<i>Escala de reactor (modelo de flujo, contacto y régimen de circulación)</i>	
Reactores ideales-----	Modelos empíricos-----Modelos fenomenológicos-----CFD

El nivel escogido para el desarrollo del presente temario es el de escala de reactor, fundamentalmente ideales, en el que incorporaremos los fenómenos de transporte locales desde el punto de vista empírico.

A pesar de los problemas de ingeniería que conllevan los sistemas multifásicos, a menudo es inconveniente o imposible operar solo con gas o líquido-sólido subiendo o bajando, respectivamente, la temperatura. La tendencia actual en la mayor parte de procesos químicos es operar a temperaturas y presiones lo más bajas posibles. La utilización de bajas temperaturas y fase líquida se prefiere por las siguientes razones:

- a) ahorro de energía
- b) prevenir la descomposición de las sustancias termosensitivas
- c) prevenir la descomposición de los catalizadores
- d) obtener mejor selectividad, por evitar reacciones secundarias o por actuar como disolvente de los productos
- e) aumentar la efectividad del catalizador y su vida útil ya que la fase líquida favorece la disolución de los depósitos
- f) mejorar el control de temperatura debido a su mayor conductividad térmica y capacidad calorífica
- g) aumentan las opciones de diseño

Estas ventajas están acompañadas por las siguientes desventajas:

- a) un aumento de la resistencia de la transferencia de materia
- b) descenso de la velocidad cinética debido a la menor T.

En la tabla siguiente puede apreciarse una clasificación elemental de reactores según las fases y el modo de operación, y se indica la frecuencia de utilización de estos reactores en la industria.

FASES PRESENTES	MODO DE OPERACION			
	DISCONTINUO	CONTINUO		
		TUBULAR	MULTIETAPAS	AGITADO
GAS	*	*** CRAQUEO VAPOR	*	*
LIQUIDO	** DISOLUCION POLIMERIZACION	** PRODUCCION UREA	** DISOLUCION POLIMERIZACION	*** ESTERIFICACION
G-L	** FERMENTACION	*** ABSORCION CO ₂	**OX.CICLOHEXANO	***BIOTRAT.AGUA
L-L	** SULFONACION AROMATICOS	** HIDROLISIS ESTER	**POLIMERIZACION	**NITRACION AROMATICOS
F-S cat.	** HIDROGENACION	***L.FIJO**L.MOVIL	**L.FLUIDIZADO	***L. FLUIDIZADOS
F-S	** COMBUSTION SOLIDO	** LECHO MOVIL	** TOSTACION MENAS	** COMBUSTION EN L.FLUID.
FRECUENCIA DE USO: *** PREFERENCIAL ** A MENUDO * RARO O MUY RARO				

Los sistemas F-S catalíticos pueden ser de dos o tres fases. En general, las reacciones que requieren **tres fases** son *catalíticas*.

Las reacciones sólido-sólido por sus características específicas constituyen un campo a parte, por lo que no serán tratadas en este temario. Un ejemplo de ellas es el tratamiento de la mena de hierro con coque, cerámicas, cemento, etc.

En la práctica existen diversas maneras de poner en contacto las fases. Si se considera el sólido, éste puede estar en forma de **lecho fijo** o mantenerse en suspensión (sólido disperso), **slurry**. Los reactores tipo slurry son tanques agitados, lechos fluidizado, lechos móviles y columnas de borboteo. De igual manera existen varias alternativas para los fluidos (gas y líquido): el flujo del gas a través del líquido confinado en el reactor, o el flujo de ambos fluidos. Dependiendo de si la resistencia a la transferencia de materia se halla en el gas o en el líquido se utiliza el gas como **fase dispersa** y el líquido como **fase continua** o viceversa. El líquido puede dispersarse en forma de gotas, **columna de lluvia**, o en forma de riachuelos, reactor **trickle-bed**. Cuando la fase dispersa es el gas los

reactores se denominan de **borboteo (bubble)**. La operación en cocorriente o contracorriente depende de la disponibilidad de las fuerzas impulsoras para la transferencia de materia y calor y la reacción.

Para obtener un diseño óptimo han de sopesarse numerosos factores, pudiendo ocurrir que el mejor diseño corresponda al empleo de dos tipos de reactores distintos conectados en serie. Por ejemplo, para conseguir conversiones del gas altas en reacciones fuertemente exotérmicas puede resultar conveniente el empleo de un lecho fluidizado seguido de un lecho fijo.

Si se analizan las diferentes aplicaciones industriales podemos clasificar cinco grandes grupos de reactores cuyas principales **características** son:

a) **Tanque agitado**: son útiles para manejar líquidos viscosos y suspensiones. Se usa preferentemente para reacciones en las que se necesita que la razón líquido-gas sea grande para más bien reacciones exotérmicas, ya que la agitación facilita las transferencias de calor. La agitación también es favorable cuando es necesario mantener en suspensión un catalizador finamente dividido, este tipo de reactores se denominan *slurry*. Es un tipo de reactor muy usado en la industria ya sea en continuo o en discontinuo respecto al líquido. En general muestran facilidad para variar el tiempo de residencia del líquido, facilidad para eliminar o suministrar calor, facilidad para variar la agitación: de la gran variedad de agitadores que existen el más común es la turbina con paletas rectas o inclinadas, si la agitación es suficientemente buena no es necesario introducir el gas por el ojo del impeler. También permite alcanzar elevadas áreas interfaciales y de k_L , sin embargo, una excesiva agitación origina burbujas pequeñas que disminuyen éste último. Se usa en hidrogenaciones, halogenaciones, oxidaciones y procesos bioquímicos.

Las partículas sólidas de unos 0.1 mm en concentraciones de g/l se suspenden en la fase líquida por efecto mecánico o por efecto del borboteo del gas. La fase líquida se puede considerar perfectamente agitada mientras que la sólida tan sólo parcialmente debido a un perfil de concentraciones vertical más o menos pronunciado. Por este motivo los puntos de alimento y descarga son una consideración importante de cara a la distribución de tiempos de residencia. Este tipo de reactores se caracterizan por una razón altura-diámetro baja (cap.14,15 Gianetto).

b) **Columnas de relleno**: este tipo de columnas se encuentran frecuentemente en la industria. Su construcción es simple y son versátiles, aunque en general menos que los tanques agitados, ya que fácilmente se pueden adaptar cambiando el relleno. Eligiendo bien el relleno, entre multitud de ellos, ofrece la posibilidad de soportar la corrosión, así como evitar inundaciones. Al escoger el tipo y tamaño del relleno hay que tener presente que a menor tamaño mayor área interfacial por unidad de volumen de relleno y la velocidad de inundación disminuye (tamaños frecuentes son 25-38 mm, hasta 50 mm). El relleno ordenado da menor pérdida de presión que el situado al azar y se usa sólo para tamaños de partícula superiores a 5 μ m y diámetros de reactor superiores a 100 cm. Sin embargo ha sido desplazado por nuevos tipos de relleno que dan pérdidas de presión bajas, incluso con disposiciones al azar, y mayor transferencia de materia debido a una mejor distribución del líquido. Permiten grandes variaciones de las velocidades de flujo y las pérdidas de presión son relativamente bajas. El empaquetamiento a veces se compartimenta con el fin de evitar la mala distribución del flujo y permiten el intercambio de calor intermedio con intercambiadores externos o por inyección de líquido frío. Cuando se utilizan para purificación de gases, sistemas fluido-fluido, se denominan *absorbedores* y operan siempre en contracorriente.

Cuando el relleno es un catalizador se utiliza tanto el flujo en contracorriente como el de cocorriente de flujo ascendente y descendente. Si la reacción es irreversible la fuerza impulsora no se ve afectada por el modo de operación. Con la cocorriente de flujo ascendente el contacto líquido-gas es superior pero la pérdida de presión es mayor y hay restricciones en las velocidades de flujo y diámetro del empaquetamiento a causa de la inundación. La cocorriente descendente no tiene limitaciones de velocidad de flujo por problemas de inundación y el consumo de potencia es menor. Para reacciones reversibles y complejas a veces es mejor la contracorriente por cuestiones de selectividad. Los reactores suelen operar en dos regímenes distintos: trickle cuando la fase gas es continua y la

líquida discreta y el de borboteo (bubble) cuando la fase gas está dispersa y la líquida continua.

Las columnas de relleno no son adecuadas cuando el gas o el líquido llevan impurezas sólidas en suspensión, si la velocidad de flujo a utilizar es demasiado baja y no se moja bien el relleno, cuando hay que dar o eliminar calor (en el caso de sólido inerte en estos casos se utiliza mejor un reactor de paredes mojadas).

Columnas de borboteo de lecho sumergida. las burbujas de gas y el líquido fluyen en contracorriente con el gas de forma ascendente. El flujo del líquido es prácticamente flujo en pistón. Las partículas de sólido son de 1 a 5 mm de diámetro, tamaño considerablemente mayor que el usado en los reactores con el sólido en suspensión. Este tipo de reactores se utiliza preferentemente cuando se requiere que el catalizador esté muy bien mojado para tener una elevada eficiencia, selectividad o para tener una buena estabilidad térmica. Además, también es adecuado, y se prefiere al slurry, cuando se requieren bajas velocidades de flujo del gas y/o se requiere un elevado tiempo de residencia para el líquido para conseguir una conversión adecuada (mejor aproximación al modelo de flujo en pistón). Así mismo el relleno disminuye la mezcla de la fase líquida respecto a la de las columnas vacías y evita la coalescencia de las burbujas. La razón entre el diámetro de la columna y el tamaño de partícula de catalizador puede ser inferior a 15 sin problemas de operación, mientras que para razones inferiores o iguales a 15 los reactores tipo trickle presentan problemas de mala distribución del líquido. $D/d_p < 15$.

Reactor de goteo (trickle bed): este tipo de reactores ha adquirido mucha importancia debido a su aplicación en los procesos del petróleo (hidrodesulfuración, hidrocracking,...). En este tipo de columnas el gas es la fase continua, el líquido disperso circula a través del lecho de catalizador en forma de película, gotas o canales (rivulets). Generalmente gas y líquido se mueven en cocorriente y sólo ocasionalmente en contracorriente. Las velocidades superficiales del gas son del orden de 0.1-0.3 m/s, lo suficientemente bajas para no causar problemas de interacción mecánica entre el gas y el líquido. La velocidad del líquido es también baja ($1-8 \cdot 10^{-3}$ m/s), pero suficiente para garantizar un mojado externo del catalizador satisfactorio. Estas velocidades de flujo son mucho más pequeñas que las usadas en los absorbedores. Por otro lado para evitar problemas de control de TIM (evitar factores de eficacia) es necesario utilizar tamaños de partículas inferiores a los del relleno de los absorbedores, lo cual origina una fracción de huecos mucho menor.

La razón cantidad de catalizador/cantidad de reactante es alta comparada con un slurry y por tanto la velocidad de reacción es alta.

Actualmente se tiende a utilizar mayores velocidades de flujo para mejorar el mojado y aumentar los coeficientes de transferencia de materia L-S y G-L. Evidentemente ello a cambio de un mayor consumo energético.

c) **Columnas vacías:** se caracterizan por la ausencia de materiales o dispositivos en su interior destinados a la dispersión de las fases, lo cual no excluye la presencia de intercambiadores de calor necesarios para un eficiente control de la temperatura. Este tipo de reactores se encuentran para los sistemas F-F y para los F-S catal. y no catal.

Columna de lluvia (spray column): en estos reactores el líquido es la fase dispersa y se obtienen grandes áreas interfaciales. Este tipo es el más sencillo para los sistemas L-L. Dependiendo de si la fase dispersa es más ligera o más pesada que la fase continua se introduce por la base o por la cabeza de la columna. El diámetro del orificio la geometría y la velocidad del distribuidor de la fase dispersa determina el tamaño de las gotas y por tanto el área interfacial. Se usa para reacciones F-F rápidas que requieren tiempos de contacto cortos. Aunque requieren un gran volumen su coste es bajo, así como la caída de presión. MP, si se introducen dispositivos internos se originan

otro tipo de reactores en los que hay menos mezcla de manera que las gotas coalescen menos.

Columnas de borboteo (bubble column): la fase líquida es continua y se utilizan en reacciones F-F lentas dado el elevado hold up de líquido. Los inconvenientes respecto a las de relleno es la mayor pérdida de presión y el importante grado de mezcla axial y radial entre gas y líquido lo que puede originar pérdida de selectividad en las reacciones complejas. Deben usarse cuando los fluidos llevan impurezas sólidas que pueden llegar a taponar las columnas de relleno. Como regla general la razón h/D debe ser mayor que 1, entre 3 y 10. La agitación que provocan las burbujas es suficiente para originar unos coeficientes de transmisión de calor altos, comparables a los de un tanque agitado. Además, debido a la buena agitación del líquido la temperatura en el reactor puede considerarse uniforme. Con ello la eliminación de calor es sencilla y se pueden usar en reacciones exotérmicas.

Columnas de borboteo slurry. en la versión original de este tipo de reactor el líquido está estacionario, el sólido es suspendido por efectos de la turbulencia inducida por las burbujas de gas, el cual se alimenta de forma continua por el fondo del reactor. A veces, si la velocidad y por tanto la turbulencia es insuficiente para mantener la suspensión se procede a reciclar parcialmente el gas. En la actualidad el líquido se introduce en forma de corriente que se mueve muy lentamente, pero ello contribuye muy poco a la mezcla. En este tipo de reactores la mezcla es menos vigorosa que en los tanques agitados.

Lechos fluidizados (slurry): Un lecho fluidizado es un lecho de partículas sólidas en suspensión por efecto del flujo ascendente de uno o más fluidos. Dependiendo del tipo de fluido se pueden distinguir los siguientes lechos fluidizados:

Gas-Sólido catalítico y no catalítico
Líquido-Sólido catalítico y no catalítico
Gas-Líquido-Sólido

El movimiento aleatorio de las partículas causado por el flujo del fluido sólo se puede conseguir si la velocidad del fluido excede un cierto límite. Este límite se llama generalmente velocidad mínima de fluidización. Por encima de esta velocidad el lecho se pone en movimiento y se expande. Las ventajas y desventajas del uso de este tipo de reactores ya se ha visto en la introducción del capítulo 6 de la asignatura de ADRQ.

En los lechos fijos el catalizador se encuentra con tamaños de partícula relativamente grandes y de forma estacionaria dentro del reactor. Por el contrario, en los lechos fluidizados las partículas de catalizador son pequeñas (50-250 micrones) y se mueven por el paso del fluido reactante. En la mayoría de los lechos fluidizados catalíticos de dos fases, el fluido es un gas y las condiciones normales de operación son las del régimen de borboteo ("bubbling"). En estas condiciones el gas circula por el reactor de dos formas: como burbujas ("bubbles") conteniendo poco catalizador moviéndose a la velocidad media, y como una fase continua "densa" o emulsión la cual contiene muchas partículas de catalizador.

En los lechos fluidizados de tres fases el sólido se fluidiza por el flujo ascendente de las fases fluidas, aunque es la fase líquida la responsable principal de ello. La hidrodinámica del sistema varía considerablemente según la razón de las velocidades de flujo gas/líquido. Para valores bajos de esta razón las burbujas pasan a través de una fase líquida continua proporcionando reactante o eliminando producto. Para velocidades elevadas (normalmente a razones elevadas) el sólido y el líquido son arrastrados por el gas, el segundo en forma de gotas grandes. Normalmente la condición más frecuente es la primera. El tamaño de partículas sólidas normalmente son

mayores que las usadas en las columnas de borboteo para permitir velocidades de líquido razonables. La velocidad del líquido debe ser menor que la de arrastre a menos que se pretenda regenerar el catalizador. La razón altura diámetro de estos reactores es mayor que la de los tanques agitados.

d) **Columnas de platos:** se usan para sistemas G-L en los que no interviene ningún sólido y se necesitan grandes tiempos de contacto. Permite manejar grandes variaciones en el caudal de líquido y gas, incluso para caudales de gas altos e inusualmente bajos de líquido. El comportamiento de una columna de platos con rebosadero no se ve prácticamente afectado por el líquido y por ello es posible variar θ_L en un amplio rango. El líquido fluye hacia abajo por efecto de la gravedad y el gas es inyectado a contracorriente. El gas pasa por los platos a través de orificios de tamaño y forma distintos. El líquido pasa de plato a plato a través de rebosaderos situados en la pared de la columna y a veces en el centro. Se utilizan grandes diámetros para que el líquido se distribuya uniformemente en toda la altura de columna. Las áreas interfaciales son superiores a las de las columnas de relleno, pero por otro lado la mezcla F-F sólo se realiza en los platos. El área interfacial en los platos depende de su espaciado, el cual depende de los canales de bajada,... Una aplicación importante de este tipo de reactores es en la producción del ácido nítrico (el NO disuelto en ácido diluido se transforma en nítrico por efecto del oxígeno del aire). El diseño de este tipo de reactores es muy difícil ya que en los platos se produce un flujo no uniforme en corriente cruzada. En general se procede a simplificar suponiendo que cada plato es un tanque agitado para gas y líquido.

e) **Varios:** Existen otros tipos de reactores que son menos comunes que se utilizan con finalidades muy específicas.

Reactor tipo Venturi: se usa para sistemas F-F, p.ej. eliminación de SO₂ de humos, y su ventaja reside en la baja pérdida de presión ya que se agota el gas en el líquido.

Reactor de película o paredes mojadas: útil para reacciones muy exotérmicas y además el hecho de tener un área interfacial perfectamente definida permite controlar muy bien las reacciones muy rápidas.

Lechos móviles: En los lechos móviles las partículas de catalizador fluyen por gravedad y conservan su posición una respecto a otra. Es decir el lecho es móvil respecto a las paredes del reactor. El lecho de sólidos puede moverse en cocorriente, contracorriente o en flujo cruzado respecto a la corriente de fluido reactante. Siendo deseable que ambas fases tengan un comportamiento de flujo en pistón.

Los lechos móviles catalíticos son útiles cuando el catalizador tiene una corta vida, es decir, una rápida desactivación y puede ser regenerado de forma continua. Si en el diseño se consigue que no existan zonas muertas el lecho móvil tiene las características de un lecho fijo y las ventajas de un reactor con gradiente. Sirve para obtener elevadas conversiones con una buena selectividad. El principal handicap de esta tecnología es el manejo de grandes cantidades de sólidos. La resistencia a la atrición de los sólidos empleados es muy importante. Este tipo de reactores sirven adecuadamente para trabajar en régimen adiabático sobretodo para reacciones endotérmicas. El mismo catalizador puede servir como agente calefactor (con el calor que retiene de la regeneración, o por calefacción directa o indirecta).

Los lechos móviles catalíticos tienen pocas aplicaciones pero extremadamente importantes. Entre ellas se incluyen el cracking catalítico del gasoil y el reformado catalítico de las gasolinas. Otras aplicaciones corresponden a reactores con sólidos reactivos y son: la tostación de menas y óxidos.

2. REACTORES CATALITICOS DE LECHO FIJO.

2.1. Introducción a los reactores catalíticos.

El reactor catalítico es el aparato donde una reacción química catalítica tiene lugar de manera controlada. Según la definición aceptada actualmente, un catalizador es una *sustancia que aumenta la velocidad a la que una reacción química se acerca al equilibrio sin intervenir permanentemente en la reacción*. Esta definición, de naturaleza operativa, contiene los conceptos clave necesarios para entender el fenómeno de la catálisis (*Cinética de las reacciones químicas*. Izquierdo, J.F., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., Fité, C. (2004), Colección Metodología. Eds. Universitat de Barcelona. Barcelona. Capítulo 5), y que son básicos para comprender el diseño y el funcionamiento de este tipo de reactores.

La misión básica del reactor catalítico es poner en contacto catalizador y reactantes para que la reacción progrese de forma idónea en el proceso químico que lo incorpora. El catalizador puede estar en la misma fase que los reactantes, o no. Este hecho permite organizar la catálisis en homogénea, heterogénea y enzimática. En consecuencia los reactores catalíticos se clasifican en homogéneos, heterogéneos y enzimáticos. En el diseño del reactor catalítico homogéneo (una sola fase presente) se utilizan los métodos descritos en el capítulo 2. El diseño del reactor enzimático donde el catalizador es una enzima se trata en el capítulo --.

En la catálisis heterogénea, reactantes y catalizador están en diferente fase. Desde el punto de vista de las fases en contacto se observan diferentes posibilidades en la industria. La tabla 2.1 muestra algunos ejemplos.

Tabla 2.1. Ejemplos de reacciones catalíticas de interés industrial. Fases presentes

Proceso	Reacción	Fases presentes
Obtención de SO ₂ (método de contacto)	$\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_3$	Reactantes en fase gaseosa Catalizador sólido: V ₂ O ₅
Alquilación de butenos	$\text{C}_4\text{H}_8 + i\text{-C}_4\text{H}_{10} \leftrightarrow \text{C}_8\text{H}_{18}$	Reactantes en fase líquida orgánica Catalizador en solución acuosa H ₂ SO ₄ o HF
Obtención de metil terc-butil éter (MTBE)	$\text{CH}_3\text{OH} + i\text{-C}_4\text{H}_8 \leftrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$	Reactantes en fase líquida. Catalizador sólido: resina de intercambio iónico
Hidrodesulfuración de corrientes de petróleo	$\text{R-S} + \text{H}_2 \rightarrow \text{R-H} + \text{SH}_2$	Fase líquida: hidrocarburos Fase gaseosa: hidrógeno Catalizador sólido: SCo.SMo ₃ /Al ₂ O ₃
Polimerización de etileno (Proceso Phillips)	$n\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_4)_n$	Reactante en fase gaseosa Catalizador sólido (CrO ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃) en suspensión en hexano líquido
Hidroformilación de propeno	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CH}(\text{CHO})\text{CH}_3$	Fase líquida: olefina Fase gaseosa: CO y H ₂ Catalizador: complejo de Rh y trifenilfosfina soportado [HRh(CO)(TPP) ₃ /SiO ₂]

En la industria química actual la situación más común es la **catálisis por sólidos**: los reactantes y productos forman parte de una corriente líquida o gaseosa, y el catalizador un sólido. Los reactores (heterogéneos) donde estas reacciones tienen lugar se agrupan en:

- Reactores de dos fases: 1 fase fluida (líquida o gaseosa) y 1 sólida (el catalizador)
- Reactores de tres fases: 1 fase líquida, 1 gaseosa y 1 sólida (el catalizador)

La importancia industrial de la catálisis por sólidos es enorme. Actualmente, el 90% de la producción

conjunta de todos los procesos catalíticos se basa en reacciones catalizadas por un sólido. Ello se explica por la fácil separación del sólido del medio de reacción. Ventaja que se suma a las siguientes ventajas genéricas de la catálisis:

- 1) El catalizador aumenta la velocidad de reacción respecto a la reacción sin catalizador, por lo que puede llevarse a cabo a menor presión y temperatura. En consecuencia, de forma más segura y fácil de controlar.
- 2) Aumenta la selectividad al acelerar fundamentalmente una de la reacciones del sistema entre las varias que pueden tener lugar

El objetivo del presente capítulo es discutir el diseño y funcionamiento del reactor con catalizador sólido de 2 fases.

2.1.1. Tipos de reactores catalíticos de 2 fases.

En la industria química existen diversas maneras de poner en contacto un fluido y un catalizador sólido. En la situación más común el sólido se emplea en forma de partículas que suelen disponerse en un lecho a través del cual el fluido circula. Sin embargo, se dan otras disposiciones, como mallas metálicas (o "metal gauzes") en la oxidación de amoníaco a ácido nítrico, monolitos donde el catalizador adopta la forma de panal de abejas en el tratamiento de contaminantes en corrientes gaseosas por oxidación-reducción, o como partículas en suspensión en un tanque agitado mecánicamente (o slurry).

Numerosos procesos de la industria química básica y secundaria, y de tratamiento de fracciones de petróleo emplean reactores con lecho de catalizador. Atendiendo a la disposición del lecho se distinguen reactores de lecho fijo, fluidizado y móvil (Figura 2.1). El uso de reactores de lecho fijo está muy extendido (obtención de SO_3 por el método Phillips, obtención de amoníaco, craqueo con vapor, etc), mientras que los de lecho fluidizado y, en especial, los de lecho móvil se emplean con mucha menos frecuencia. Por su importancia debe citarse el craqueo catalítico en lecho fluidizado.

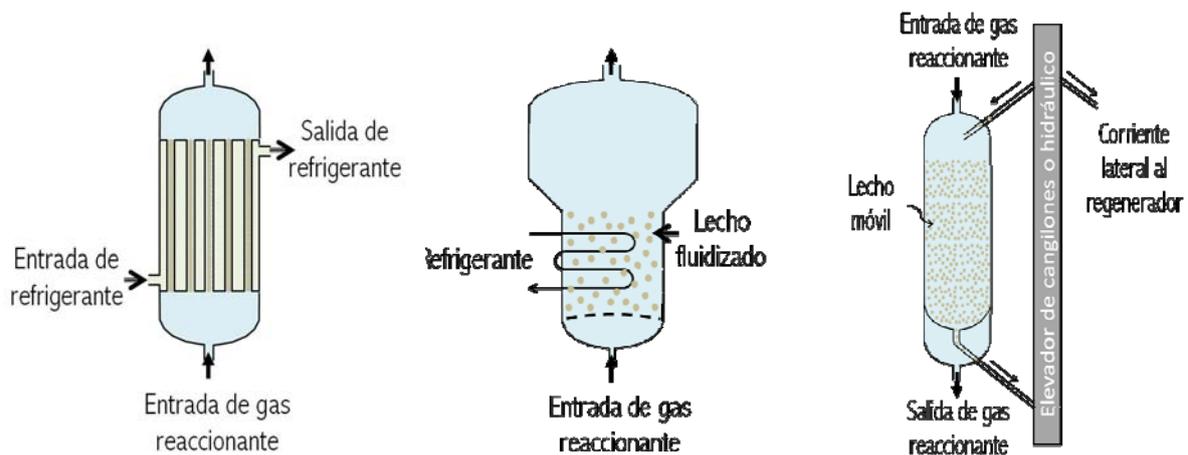


Figura 2.1. Distintos esquemas de reactores catalíticos: a) lecho fijo (multitubular); b) lecho fluidizado; c) lecho móvil.

En el reactor de **lecho móvil** el fluido arrastra las partículas de catalizador que conservan su posición relativa respecto a las otras partículas. Es decir, el lecho es móvil respecto a las paredes del reactor. El lecho de sólidos puede moverse en co-corriente, contracorriente o en flujo cruzado respecto a la corriente de fluido reactante, siendo deseable que ambas fases sigan el modelo de flujo en pistón. El lecho móvil es útil cuando el catalizador sufre desactivación rápida y puede ser regenerado de forma continua. Si no existen zonas muertas, el lecho móvil tiene las características de un lecho fijo y las ventajas de un reactor con gradiente axial de concentración. Permite obtener elevadas conversiones con una buena selectividad. Su principal "handicap" es el manejo de grandes cantidades de

sólidos, siendo su resistencia a la atrición un factor muy importante. Estos reactores son adecuados para trabajar en régimen adiabático, en especial con reacciones endotérmicas. El mismo catalizador puede servir como agente calefactor (con el calor que retiene de la regeneración, o por calefacción directa o indirecta). Los reactores de lecho móvil tienen pocas aplicaciones catalíticas pero extremadamente importantes. Entre ellas, el craqueo catalítico del gasoil y el reformado catalítico de las gasolinas.

En el reactor de **lecho fijo** las partículas están inmobilizadas, y por tanto en íntimo contacto unas con otras. En el reactor de **lecho fluidizado** las partículas están en suspensión, pero la velocidad del fluido no es suficiente para arrastrarlas. Los factores a tener en cuenta para decidir entre uno u otro son: el contacto sólido-fluido, el control de temperatura, el tamaño de partícula a emplear (ligado íntimamente con la pérdida de presión permisible) y la manera de afrontar el problema de la regeneración si el catalizador sufre desactivación rápida.

- 1) **Contacto sólido-fluido.** En el lecho fijo el fluido al circular por el espacio libre entre las partículas sigue un modelo de flujo muy próximo al flujo en pistón. El funcionamiento del reactor es fácil de comprender y de modelizar. En el reactor de lecho fluidizado, el movimiento ascensional del fluido mantiene las partículas en suspensión. El modelo de flujo es complejo. Para describirlo se emplea comúnmente el modelo de borboteo que supone mezcla perfecta para el sólido y flujo en pistón para el fluido. En el fluido se forman burbujas (cortocircuitos o "bypass"), que contribuyen a reducir la eficacia del contacto sólido-fluido.
- 2) **Control de temperatura.** La conducción térmica es el mecanismo principal de transmisión de calor en un lecho fijo. Como la conductividad térmica del lecho es reducida, suelen formarse perfiles axiales y/o radiales de temperatura en el lecho, que pueden ser un problema para la estabilidad térmica del catalizador. En el lecho fluidizado, por el contrario, el mecanismo básico es por convección en el fluido. Éste es un mecanismo más eficaz que la conducción, y el resultado es que el lecho fluidizado, en la práctica, es casi isoterma.
- 3) **Tamaño de partícula de catalizador.** Para facilitar la fluidización las partículas son generalmente de tamaño reducido (típicamente de 50 a 100 μm). Con este tamaño no hay problemas de difusión en la partícula, y la eficacia de partícula es próxima a la unidad. Por otro lado la configuración del reactor hace que la pérdida de presión del fluido sea muy pequeña. En el reactor de lecho fijo, para reducir la pérdida de presión por circulación del fluido se emplean partículas que oscilan desde 1-2 mm. a varios cm. Con este tamaño la eficacia de partícula es baja, de forma que el tamaño de partícula se optimiza para hacer compatible una pérdida de presión aceptable con una eficacia de partícula superior al 50%.
- 4) **Regeneración.** Los catalizadores sufren desactivación cuando están en operación. Si la pérdida de actividad es lenta, puede usarse un reactor de lecho fijo. La dificultad se salva entonces sobredimensionando el reactor y sustituyendo el catalizador usado en las paradas programadas. El lecho fluidizado permite diseñar dispositivos que facilitan el sustituir una fracción del catalizador en operación por una cantidad equivalente de catalizador fresco, de forma que el lecho mantiene la actividad media con el tiempo. Este dispositivo se utiliza, por consiguiente, con catalizadores que se desactivan muy rápidamente.

La Tabla 6.2, atendiendo a estos factores comentados, muestra la comparación entre los reactores de lecho fijo y fluidizado. Las principales ventajas del reactor de lecho fluidizado son el empleo de partículas pequeñas con elevada eficacia, un lecho prácticamente isoterma y con una pérdida de presión muy pequeña, y el poder sustituir el catalizador desactivado sin parar la unidad. Esta propiedad implica que en los procesos donde el catalizador se desactiva con rapidez, el reactor de lecho fluidizado viene acompañado de una unidad para regenerar el catalizador que actúan de forma coordinada. La principal desventaja radica en el modelo de flujo complejo que dificulta la modelización y diseño del reactor. En el reactor de lecho fijo, por el contrario, el modelo de flujo es fácil de entender y modelizar. Sin embargo, tiene serios problemas en cuanto a isotermicidad y pérdida de presión. El uso prácticamente masivo de reactores de lecho fijo en la industria química se debe a la simplicidad de diseño y funcionamiento comparado con el de lecho fluidizado. Como consecuencia, las unidades de lecho fijo son más económicas de construir y de operar.

Tabla 2.2. Comparación básica entre los reactores de lecho fijo y fluidizado

	LECHO FIJO	LECHO FLUIDIZADO
MODELO DE FLUJO-CONTACTO	Flujo del fluido próximo a flujo en pistón por lo que la eficacia del contacto es elevada	Flujo fluido complejo Si el fluido es un gas se forman burbujas grandes (cortocircuito o bypass) por lo que la eficacia contacto es baja
CONTROL DE TEMPERATURA	Formación zonas calientes, con desarrollo de ΔT radial y axial	Control fácil. $\Delta T \approx 0$
PERDIDAS DE PRESION / TAMAÑOS DE PARTICULA	La pérdida de presión es elevada al usar d_p pequeños para reducir la influencia de la transferencia interna de materia (TIM)	Se pueden usar d_p pequeños. La eficacia de partícula es elevada, y la pérdida de presión reducida
DESACTIVACIÓN-REGENERACION	Para solucionar los problemas por desactivación, el reactor se sobre-dimensiona y el catalizador se cambia en las paradas	Permite la extracción fácil del catalizador sin parar la unidad

Las principales dificultades para el diseño son el flujo no ideal del fluido en los lechos fluidizados, y en los lechos fijos el comportamiento no isoterma, y evaluar e implementar los dispositivos para eliminar (o suministrar) calor. Para seleccionar una apropiada configuración para este tipo de reactores el criterio de selección se basa en las necesidades de eliminar calor. Con reacciones exotérmicas es preciso eliminar desarrollos elevados (o incontrolados) de temperatura por su influencia desfavorable sobre la conversión de equilibrio, la selectividad y la actividad del catalizador. También pueden incrementar la peligrosidad de la operación. Con reacciones endotérmicas influye sobre el apagado de la reacción.

Para obtener un diseño óptimo han de sopesarse numerosos factores, pudiendo ocurrir que el mejor diseño corresponda al empleo de dos tipos de reactores distintos conectados en serie. Por ejemplo, para conseguir elevadas conversiones del gas en reacciones muy exotérmicas puede resultar conveniente el empleo de un lecho fluidizado seguido de un lecho fijo.

2.1.2. Tipos de reactores de lecho fijo y modos de operación

A continuación se considerarán las diferentes disposiciones para el flujo de fluidos, ajuste de temperatura y configuraciones para lechos de sólido en reactores de lecho fijo. Éstas se presentan de forma resumida en la Figura 6.2.

- 1) **Disposición del flujo.** Tradicionalmente, la mayor parte de reactores de lecho fijo operan con flujo axial descendente de fluido. Una tendencia moderna es operar en flujo radial hacia el interior o el exterior con el objetivo de reducir la pérdida de presión ($-\Delta P$) al incrementar el área de paso por unidad de volumen de lecho (por ejemplo, en la producción de estireno monómero). En este capítulo se estudiar únicamente el flujo axial.
- 2) **Disposición del lecho y de eliminación de calor.** Con flujo axial de fluido, considerando si hay o no intercambio de calor, se distingue entre operación adiabática y no adiabática.
 - **Operación adiabática.** No se intercambia calor con el exterior. En consecuencia, la temperatura aumenta si la reacción es exotérmica y disminuye si es endotérmica. Si el reactor consiste en un único lecho de catalizador (reactor de una etapa) esto define la situación desde el punto de vista térmico. Sin embargo, si el catalizador está dividido en dos o más lechos dispuestos en serie

(reactor multietapa) hay la oportunidad de ajustar la temperatura entre etapas. Puede hacerse de dos formas. La primera es por intercambio de calor entre etapas con intercambiadores de calor. Este método puede utilizarse tanto con reacciones exotérmicas como endotérmicas. El segundo, llamado por inyección de fluido frío, puede ser empleado con reacciones exotérmicas. Implica dividir el caudal original de fluido frío, de forma que una fracción entra en la primera etapa, y parte se añade a la corriente saliente de cada etapa (entrando en la etapa siguiente), excepto la última. Así, la temperatura de la corriente que abandona cada etapa (excepto la última) puede reducirse al mezclarse con alimento frío sin emplear intercambiadores de calor. La cantidad en que se reduce la temperatura depende de la distribución de flujo entre etapas. Independientemente de cómo se alcance, el propósito de ajustar la temperatura es doble: (1) evitar las limitaciones del equilibrio químico, aumentando la conversión fraccional o el rendimiento y (2) mantener la velocidad de reacción relativamente elevada, para reducir la cantidad de catalizador y el tamaño del reactor necesario.

- **Operación no adiabática.** En operación no adiabática, se intercambia calor con el lecho para controlar la temperatura. El reactor es esencialmente un intercambiador de carcasa y tubos, con el catalizador en el interior o exterior de los tubos y, correspondientemente, con un fluido refrigerante circulando por la carcasa o los tubos

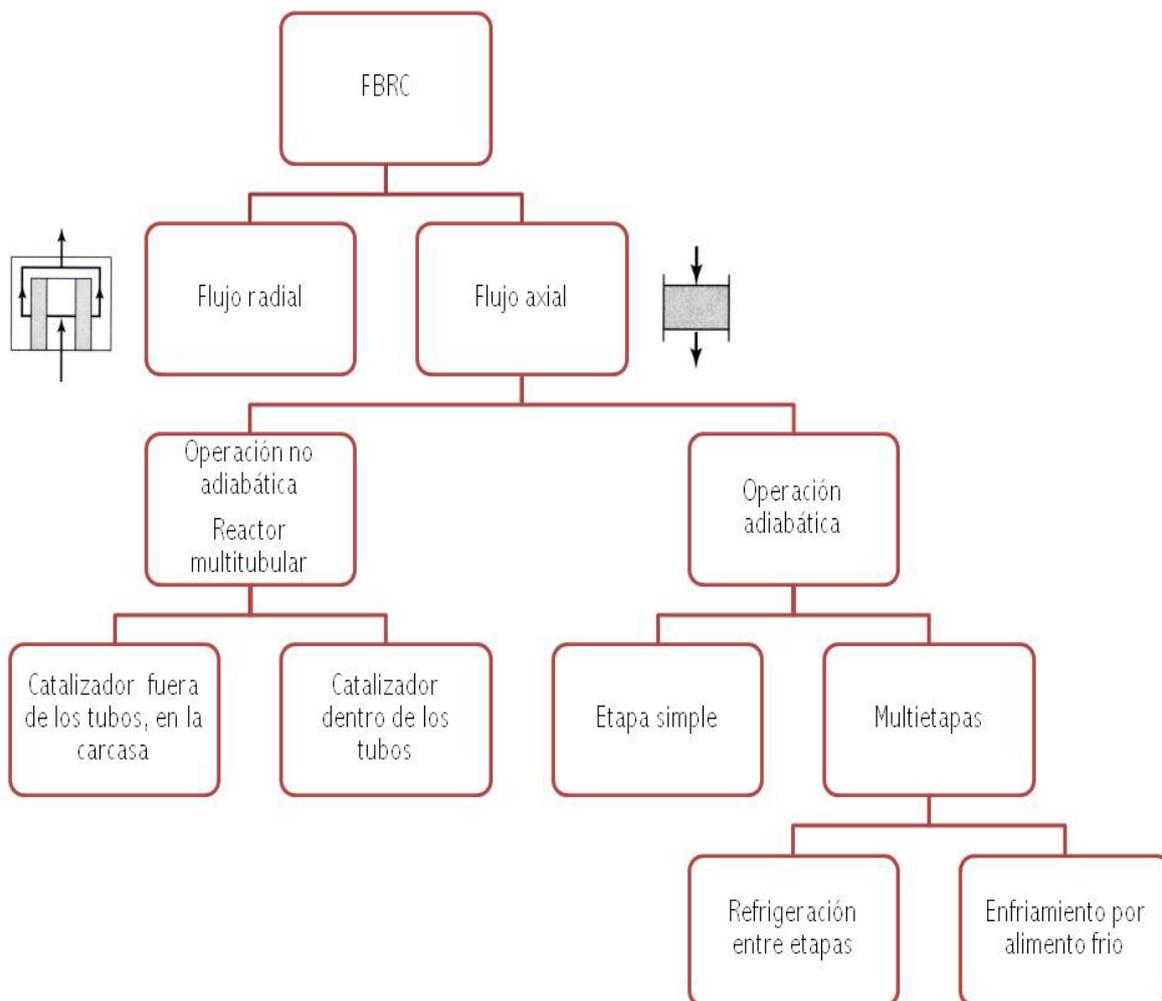
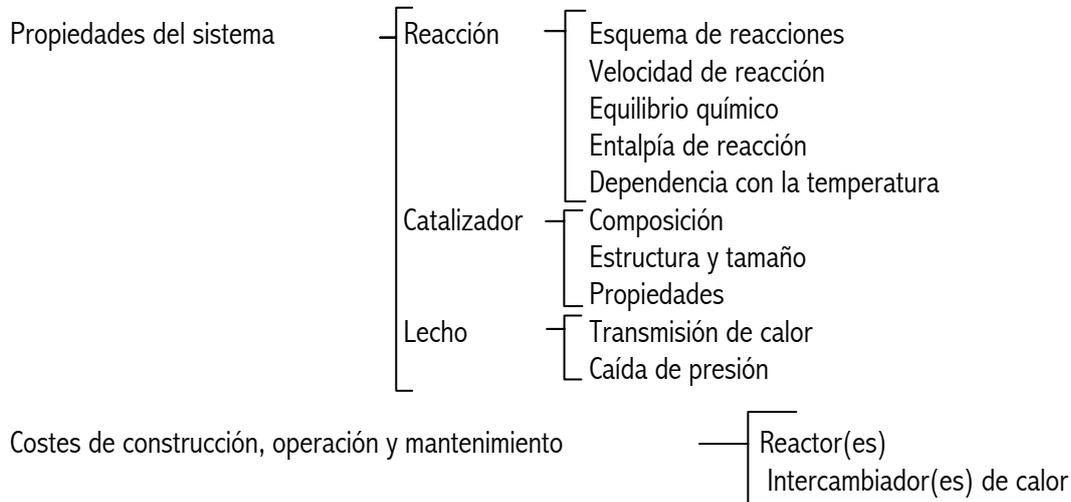


Figura 2.2. Modos de operación en reactores catalíticos de lecho fijo (RCLF) para reacciones de dos fases. Cada rectángulo representa un lecho de catalizador, cada círculo un intercambiador de calor

2.1.3. Consideraciones de diseño

En primer lugar es necesario elegir el dispositivo (tipo de reactor) según las propiedades del sistema y los costes de construcción, operación y mantenimiento.



En segundo lugar hay que proceder al diseño, el problema es encontrar la masa de catalizador mínima (W_{\min}) para alcanzar la conversión de reactante deseada con la selectividad requerida hacia el producto, y su posible distribución en dos o más etapas, dadas

1. unas condiciones del alimento a tratar (caudal, composición, presión y temperatura)
2. un catalizador de naturaleza, dimensiones, estructura y propiedades
3. un diámetro de reactor o número y diámetro de tubos

Debe determinarse también la longitud (L) y diámetro de cada etapa (D). Además de las herramientas habituales (cinética de la reacción, balances de materia y energía) han de considerarse aspectos como las características de las partículas y del lecho, interacciones fluido-partícula, así como aspectos inherentes a la naturaleza química de la reacción como la reversibilidad.

Características de las partículas y del lecho. Las propiedades de la partícula de catalizador incluyen la composición química, que determina básicamente su actividad catalítica, y propiedades físicas como tamaño, forma, densidad y porosidad, que determinan la difusión de reactantes y productos. Son básicas para estimar la velocidad de reacción en la partícula. En general, se usan partículas originadas por extrusión o "pelletización". Las más comunes son paralelepípedos, cilindros o esferas. En lechos fijos su tamaño es relativamente pequeño. Comúnmente, unos milímetros.

Para describir el lecho se emplean propiedades como la densidad y la fracción de huecos. El volumen de un lecho, V, para un recipiente cilíndrico de longitud L y diámetro D es: $V = \pi D^2 L / 4$

La densidad aparente del lecho, ρ_L , es el cociente entre la masa de catalizador W y el volumen total V:

$$\rho_L = W / V$$

La fracción de huecos o porosidad del lecho, ϵ_L , es el cociente entre el espacio inter-partículas vacío y el volumen total V:

$$\varepsilon_L = \frac{V - \text{volumen de las partículas}}{V} = \frac{V - V \rho_L / \rho_p}{V} = 1 - \rho_L / \rho_p \quad (2.1)$$

ρ_p es la densidad de la partícula. La relación entre las densidades de lecho, ρ_L , partícula, ρ_p , y sólido, ρ_s , es: $\rho_L = \rho_p (1 - \varepsilon_L) = \rho_s (1 - \varepsilon_p)(1 - \varepsilon_L)$. ε_p es la porosidad de la partícula

Interacción fluido-partícula. Pérdida de presión (- ΔP). El fluido, al circular a través del lecho, sufre una pérdida de presión por fricción, (- ΔP), cuya estimación permite determinar L y D, si se conocen W (o V). Al aplicar un balance de cantidad de movimiento a un elemento (transversal) de volumen dV y de espesor dx se obtiene que relaciona el gradiente axial (o longitudinal) de presión viene dado por

$$\frac{dP}{dx} = \frac{f u_s^2 \rho_f}{d_p} \quad (2.2)$$

donde x es la profundidad del lecho en la dirección del flujo, f el factor de fricción, ρ_f la densidad del fluido, u_s la velocidad superficial lineal del fluido, y d_p el diámetro efectivo de partícula. Al integrar la ecuación 6.2, suponiendo constante el término de la derecha, se tiene la ecuación de la pérdida de presión:

$$\frac{(-\Delta P)}{L} = \frac{-(P_{salida} - P_{entrada})}{L} = \frac{f u_s^2 \rho_f}{d_p} \quad (2.3)$$

donde L es la profundidad del lecho (L = x a la salida). Nótese que ΔP es negativo. d_p es el diámetro efectivo de partícula que tiene en cuenta su forma y se define como:

$$d_p = 6 \frac{\text{volumen de partícula}}{\text{area superficial externa de la partícula}} \quad (2.4)$$

Para una partícula esférica de diámetro d_p , $d_p = d_p$. Para una partícula cilíndrica de diámetro d_p y longitud L_p , $d_p = 3d_p/(2 + d_p/L_p)$ ó $1,5d_p$, si $d_p/L_p \ll 2$. Para estimar el factor de fricción se emplea comúnmente la correlación de Ergun (1952):

$$f = \frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L^3} \left[1,75 + 150 \frac{(1 - \varepsilon_L)}{\text{Re}'} \right] \quad (2.5)$$

Re' es el número de Reynolds definido respecto al diámetro efectivo de partícula

$$\text{Re}' = \frac{d_p u_s \rho_f}{\mu_f} = \frac{d_p G}{\mu_f} \quad (2.5.a)$$

ρ_f y μ_f son la densidad y la viscosidad del fluido, respectivamente. G es la velocidad másica, definida en función del caudal másico de fluido, w, y el área de la sección transversal del lecho, S, por:

$$G = \frac{w}{S} = \frac{4w}{\pi D^2} \quad (2.5.b)$$

Si D ó L están especificados (conocido W), $(-\Delta P)$ puede calcularse por las ecuaciones 2.3 a 2.5. Alternativamente, estas ecuaciones pueden usarse para calcular D (y L) si la pérdida de presión permisible está especificada. La ecuación 2.3 puede resolverse explícitamente para D (o L). Por ejemplo, reagrupando en función del diámetro del lecho se tiene:

$$D^6 - \beta \kappa D^2 - \kappa = 0 \quad (2.5.c)$$

donde
$$\beta = \frac{150}{4(1,75)} \frac{\pi \mu_f (1 - \varepsilon_L)}{d_p' w} = \frac{67,32 \mu_f (1 - \varepsilon_L)}{d_p' w}$$

$$\kappa = \frac{64 w^2 W}{\pi^3 \rho_f d_p' (-\Delta P) \rho_L} \frac{1,75 (1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L^3} = \frac{112 w^2 W (1 - \varepsilon_L)}{\pi^3 \rho_f d_p' (-\Delta P) \rho_L \varepsilon_L^3}$$

La ecuación 2.5.c permite calcular el diámetro del lecho si se conoce $(-\Delta P)$ permisible, w, W y las propiedades físicas del fluido y del lecho. β y κ son positivas, por ello, según la regla de Descartes sólo hay una raíz positiva para la ecuación 2.5.c. Si las ecuaciones se resuelven en función de L, en lugar de D, se tiene una ecuación cúbica.

En la elección de un valor permisible para $(-\Delta P)$ por una parte, o para D o L por otra (dada W), hay un compromiso entre el coste del recipiente y el coste de bombeo o compresión del fluido. Cuanto más pequeño D, mayor cociente L/D y mayor $(-\Delta P)$. El coste del recipiente es menor, pero el coste del bombeo es mayor, y recíprocamente.

Reversibilidad de la reacción. Muchas reacciones importantes catalizadas por sólidos transcurren en fase gas y son reversibles. Ello tiene claras implicaciones desde el punto de vista del equilibrio químico y de la cinética de reacción en el diseño del reactor. Debe tenerse presente que existen diferencias muy importantes dependiendo de que la reacción sea exotérmica o endotérmica

Sea una reacción $A + \dots \leftrightarrow$ productos. Si la reacción es exotérmica, según la ecuación de van't Hoff, la constante de equilibrio, K_{eq} , disminuye al aumentar la temperatura. Por el contrario, aumenta si la reacción es endotérmica. La conversión de A en el equilibrio, $X_{A,eq}$, varía con la temperatura de la misma forma que K_{eq} . Como ejemplo de reacción exotérmica, la Figura 6.3 muestra $X_{SO_2,eq}$ para una composición inicial y presión que aproximadamente corresponden a las de operación comercial. $X_{SO_2,eq}$ disminuye siguiendo una sigmoide desde el valor 1 a 600 K hasta casi 0 a 1500 K. La situación de no equilibrio sólo es posible en la región A (accesible), y sólo en esta zona puede operar el reactor. La curva de equilibrio representa el límite superior para X_{SO_2} . Como ejemplo de reacción endotérmica la Figura 2.3 muestra cómo varía $X_{EB,eq}$. En ambos casos, al elegir las condiciones de operación, debe tenerse en cuenta que la posición de equilibrio puede alterarse al cambiar la presión total, P, o la composición del alimento.

En una reacción reversible exotérmica, la velocidad de reacción pasa por un máximo con respecto a T, a X_A constante, pero disminuye al aumentar X_A a T constante. Por el contrario, en una reacción reversible endotérmica la velocidad no exhibe un máximo con respecto a T a X_A constante, sino que aumenta monótonamente al aumentar T. Por otro lado la velocidad también disminuye al aumentar X_A a T constante, como en una reacción exotérmica. Estos hechos son independientes de que la reacción sea catalítica o no (véase, Izquierdo et al., 2004). En la figura 2.4 se representa X_A frente a T con la velocidad de reacción, $-r'_A$, como parámetro, para una reacción exotérmica (izquierda) y también para una endotérmica (derecha). De la figura se desprende que la operación óptima en una reacción exotérmica implica conducirla de forma que para cada valor de X_A la temperatura del reactor sea precisamente la que proporciona la velocidad máxima. Mientras

que si la reacción es endotérmica, la operación será óptima si el reactor opera a la máxima temperatura posible para cada valor de X_A .

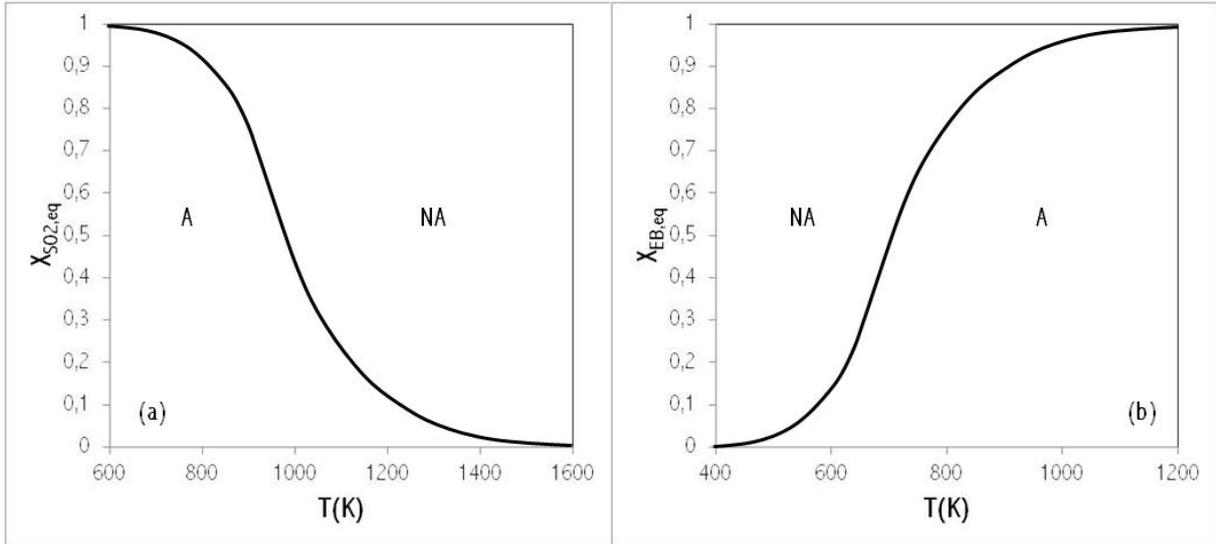


Figura. 2.3. (a) variación de $X_{SO_2,eq}$ con T para $SO_2 + O_2 \leftrightarrow SO_3$ ($P = 0,101$ MPa; composición molar del alimento: 9,5 % SO_2 , 11,5 % O_2 y 79% N_2) [Smith y Missen, 1991]. (b) $X_{EB,eq}$ en función de T para $C_8H_{10} (EB) \leftrightarrow C_8H_8 + H_2$ ($P = 0,14$ MPa, $r = 15$) [basada en datos de Stull et al., 1969]

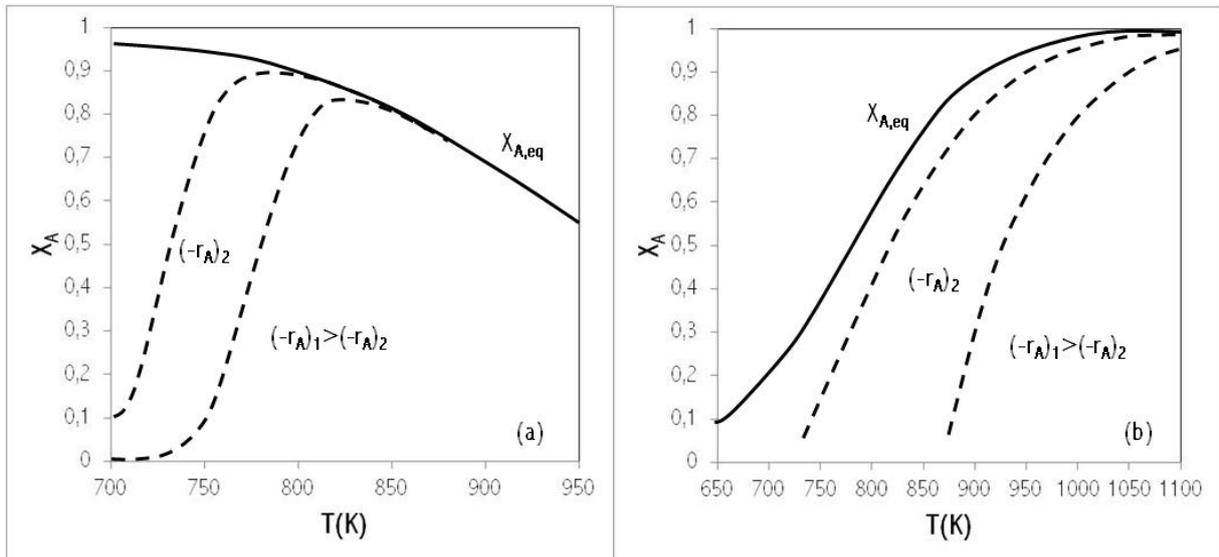


Figura. 2.4. Comportamiento típico X_A en función de T y $-r'_A$ en reacciones reversibles exotérmicas (a) y endotérmicas (b).

Hay que ser extremadamente cuidadoso al especificar la base de referencia para la velocidad de reacción. En el diseño de reactores catalíticos de lecho fijo (RCLF) la base más útil es la masa de catalizador. Es decir la velocidad es $-r'_A$, en unidades (por ejemplo) de mol $(kg\ cat)^{-1} s^{-1}$. $-r'_A$ está relacionada con la velocidad por unidad de volumen de reactor (o lecho) a través de la densidad, ρ_L :

$$\boxed{-r_A = \rho_L (-r'_A)} \tag{2.6}$$

2.1.4. Tipos de modelos matemáticos para lechos fijos.

En el diseño de un RCLF es preciso determinar, entre otras cosas, la cantidad de catalizador necesaria para procesar un alimento de composición conocida, para alcanzar una conversión de reactante y un caudal de producto prefijados; los perfiles de concentración y temperatura; y el modo y caudal de calor a intercambiar calor para alcanzar los objetivos. Al plantear el modelo matemático del reactor de lecho fijo, debe tenerse en cuenta que si la entalpía de la reacción es elevada y/o ésta se lleva a cabo a temperatura elevada localmente pueden observarse los gradientes siguientes:

- 1) Dentro de la partícula → Gradientes de concentraciones y temperatura
- 2) En la interfase partícula-fluido → Gradientes de concentraciones y temperatura
- 3) En el fluido → Gradientes de concentraciones y temperatura axiales y radiales. Los axiales son esperados debido a que el flujo en el lecho fijo tenderá a aproximarse al flujo en pistón (FP). Los radiales aparecen cuando la conducción de calor es deficiente. La mala conducción del calor en el lecho provoca la aparición de gradientes de temperatura radiales y éstos a su vez provocan el gradiente de concentración radial.

El modelo matemático para responder a los requerimientos del diseño, teniendo en cuenta la compleja realidad física del lecho, ha de contener entre otros elementos: el balance de materia al reactante (o ecuación de continuidad), el balance de energía y el de cantidad de movimiento al fluido. Las ecuaciones específicas apropiadas de dichos balances habrán de contener (al igual que en todo reactor multifásico) la ecuación cinética, las ecuaciones de velocidad de transferencia (materia, calor y cantidad de movimiento), e incorporar el modelo de flujo y contacto, y el régimen de circulación. El modelo del reactor incorpora, en consecuencia, elementos de diferentes niveles de descripción, como se ilustra en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Niveles de modelización de los reactores multifásicos

<i>Escala Molecular (Cinética)</i>		
Estrictamente empírica -----	Basada en mecanismos -----	Elemental
<i>Fenómenos de transporte locales</i>		
Empírica-----	Modelos de Micromezcla -----	DNS CFD(modelos computacionales de flujo)
Una parte de la ecuación de velocidad es empírica	Modulo de Thiele, Eficacia global	Riguroso
<i>Escala de reactor (modelo de flujo, contacto y régimen de circulación)</i>		
Reactores ideales-----	Modelos empíricos-----	Modelos fenomenológicos-----CFD
PFR, CSTR	Axial dispersión	

El problema de obtener la ecuación cinética basada en mecanismos, y el de estimar la velocidad de reacción en la partícula teniendo en cuenta la influencia de las transferencias de materia y calor en la partícula de catalizador y la interfase fluido-partícula se han tratado suficientemente con anterioridad (Izquierdo et al., 2004). Por lo tanto, es posible en este momento disponer de una ecuación cinética que incorpora a través de la eficacia de partícula, η , y de la eficacia global, η_g , la influencia de los fenómenos de transporte locales. La figura 2.5 muestra una clasificación de los modelos matemáticos para reactores catalíticos de lecho fijo (RCLF).

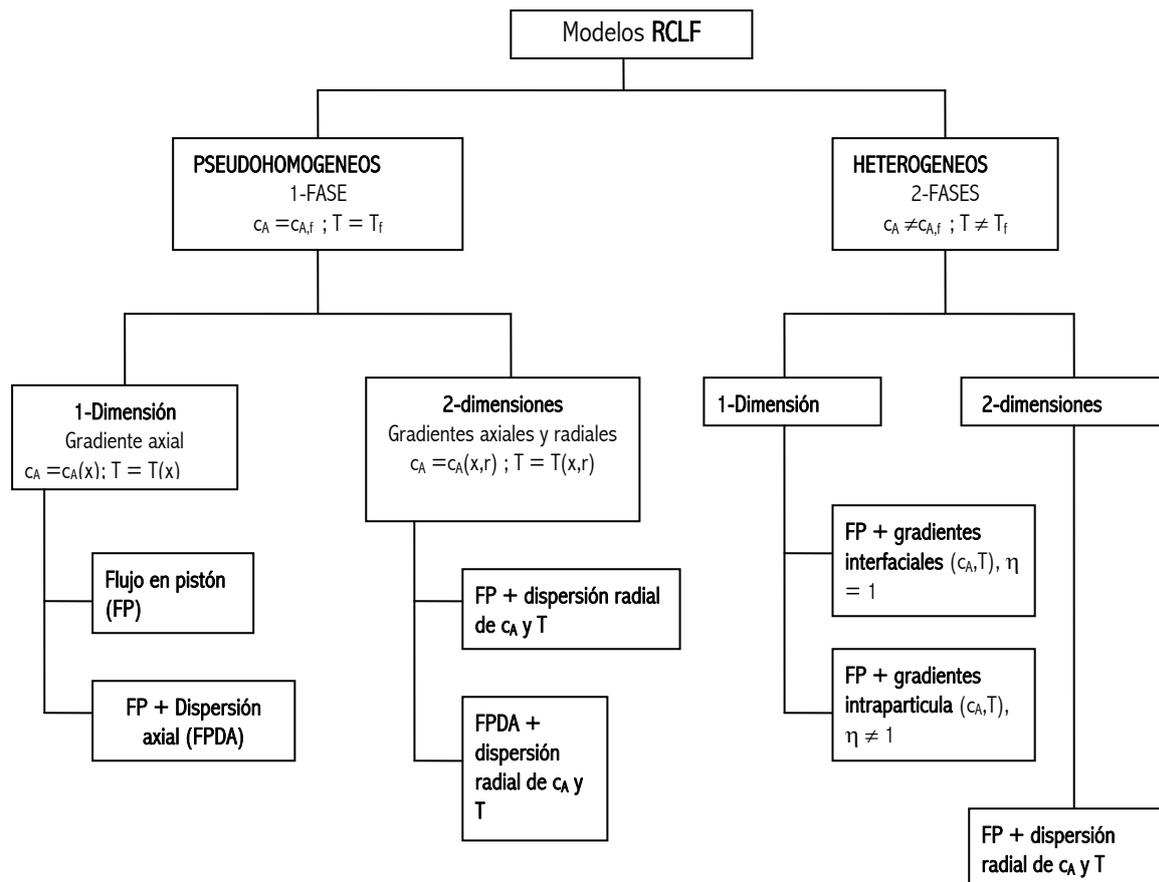


Figura 2.5. Clasificación de los modelos matemáticos para reactores catalíticos de lecho fijo (RCLF).

Como muestra la Figura 2.3, en los modelos habitualmente empleados se distingue entre los tres conceptos clave (o niveles de descripción) siguientes:

- 1) Pseudohomógeno (una fase) vs. heterogéneo (dos fases). En un modelo pseudohomógeno se ignoran los gradientes intra e interpartícula, de forma que el valor de la concentración, c_A , y de la temperatura, T , en cualquier lugar del lecho es igual al valor local en el seno del fluido ($c_{A,f}$ ó T_f). El sistema, que en realidad es de dos fases (fluido y catalizador) se trata como si hubiese una sola. En un modelo heterogéneo se tienen en cuenta los gradientes intra e inter-partícula, de forma que dentro de la partícula, $c_A \neq c_{A,f}$ y $T \neq T_f$. El efecto de estos gradientes se refleja en el factor de eficacia, η , o en la eficacia global, η_g . Si el reactor es casi isoterma, un único valor de η o η_g puede bastar para describir los gradientes de concentración y temperatura. Sin embargo, si η y/o η_g varían a lo largo del reactor (operación no isoterma, o η función de la concentración –si la cinética no es de primer orden–) puede ser necesario tener en cuenta este comportamiento en el modelo.
- 2) Gradientes de c_A y T unidimensionales vs. bidimensionales. En un modelo unidimensional los gradientes de c_A y T en el lecho se consideran sólo en la dirección del flujo (axial). En uno bidimensional los gradientes en el lecho se consideran tanto en dirección axial como radial.
- 3) Flujo en pistón (FP) versus flujo en pistón con dispersión axial (FPDA). Las desviaciones respecto el flujo ideal podrían describirse también mediante el modelo de tanques en serie

Los volúmenes de control para la aplicación de los modelos se muestran en la Figura 2.6. a los casos de catalizador llenando completamente un recipiente o dentro de un tubo en disposición multi-tubular llenando los tubos. Si el catalizador está dispuesto fuera de los tubos los volúmenes de control deben modificarse adecuadamente

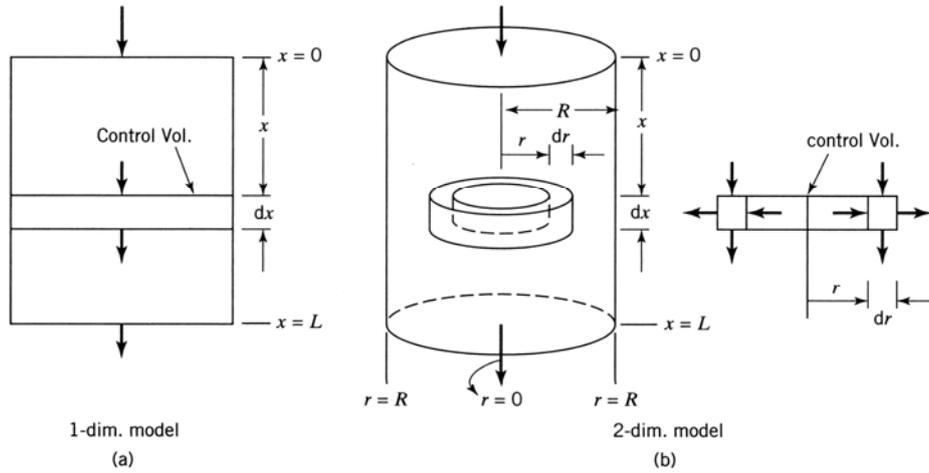


Figura 2.6. Volúmenes de control para modelos de 1 (a) o de 2 dimensiones (b)

2.2. Reactor catalítico de lecho fijo (RCLF).

En este apartado describe el reactor catalítico de lecho fijo en las diferentes disposiciones para intercambiar calor que se adoptan con más frecuencia. El modelo utilizado será el más sencillo: flujo en pistón (FP), pseudohomogéneo y unidimensional. Es el modelo básico, y supone que sólo hay gradiente axial de (concentración (y temperatura)). Con este nivel de descripción se utiliza la velocidad de reacción intrínseca, $(-r'_A)_{int}$, que para abreviar se denotará por $(-r'_A)$, al ignorarse los perfiles en la partícula y en la película que caracterizan los modelos heterogéneos. Debe indicarse que los conceptos ya introducidos para flujo en pistón (Apuntes de Reactores Químicos, Capítulo 2) son aplicables.

Este tipo de modelos en numerosas ocasiones proporciona una descripción (en consecuencia, unas predicciones) suficientemente ajustadas a los fines propuestos. Un lecho fijo es una disposición que se adopta para conseguir un flujo próximo al flujo en pistón (Apuntes de Reactores Químicos, Capítulo 5). En la práctica conseguir un frente plano de velocidades, es decir flujo en pistón, depende de las relaciones geométricas L/d_p y D/d_p entre la longitud y diámetro del reactor (tubo) y el diámetro de partícula (o diámetro efectivo, si es el caso). De forma empírica se ha establecido (Rase, 1977) que si $L/d_p > 100$ y $D/d_p > 10$ (30 para más seguridad) – la desviación respecto al flujo en pistón es despreciable.

El modelo de flujo en pistón se basa en la hipótesis de que todo elemento diferencial de volumen del fluido se desplaza por el reactor sin intercambiar materia con los elementos precedentes ni con los que le siguen. Al mismo tiempo, supone que dicho elemento está perfectamente agitado. Es decir se comporta como un reactor discontinuo. En consecuencia, como la composición del elemento cambia por reacción, la composición y temperatura del reactor evolucionan desde la entrada a la salida de forma continua (gradientes de concentración y temperatura en dirección del flujo (axial), pero los valores de dichas variables son uniformes en dirección radial).

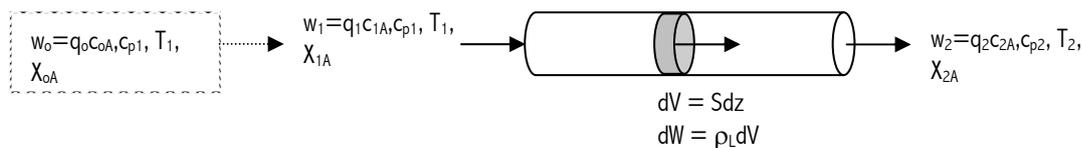


Figura 2.7. Esquema de un reactor de lecho fijo. Elemento de control de volumen dV (sección S , altura dz)

El balance de materia del reactante A en el elemento diferencial de volumen, dV , de la Figura 2.7, en estado estacionario conduce a:

$$\boxed{0 = w_A - (w_A + dw_A) + R_A \Rightarrow dw_A = dR_A} \quad (2.7)$$

Es decir, el cambio de caudal molar experimentado por el reactante A en el elemento de volumen es igual al caudal de generación de A. Expresando el caudal molar de A en función del caudal volumétrico, q , y de la concentración de A, c_A , por un lado; y por otro teniendo en cuenta que 1) la composición y temperatura son uniformes en el elemento diferencial, por tanto la velocidad de generación por unidad de masa de catalizador también lo es, y 2) la masa de catalizador está directamente relacionada con la altura y sección del lecho; se llega a:

$$dw_A = d(qc_A) \quad ; \quad dR_A = r'_A dW = r'_A \rho_L S dz \Rightarrow d(qc_A) = r'_A \rho_L S dz \quad (2.8)$$

Finalmente, teniendo en cuenta que $q/S = u_s$ (velocidad lineal superficial) se tiene

$$\boxed{\frac{d(u_s c_A)}{dz} = r'_A \rho_L = \left(\sum_{i=1}^R \nu_{i,A} r'_i \right) \rho_L} \quad (2.9)$$

Esta ecuación permite determinar el perfil c_A en el lecho (reactor). Alternativamente, integrando la ecuación 2.9 se obtiene la longitud de lecho necesaria, fijada la sección S , para que la concentración del reactante A descienda desde el valor de entrada $c_{A,0}$ al de salida $c_{A,S}$. La ecuación 2.9 es completamente general y tiene en cuenta que A puede intervenir en más de una reacción (en general, R reacciones). Si en el sistema hay una sola reacción, entonces se tiene:

$$\boxed{\frac{d(u_s c_A)}{dz} = r'_A \rho_L = \nu_A r' \rho_L} \quad (2.10)$$

Por otra parte, el balance de entalpía al elemento de volumen, dV , en estado estacionario es:

$$0 = (T - T^*) w \hat{c}_p - (T + dT - T^*) w \hat{c}_p - \sum_{i=1}^R \Delta \hat{H}_i^* \cdot dR_i + d\dot{Q} \Rightarrow 0 = -w \hat{c}_p dT - \sum_{i=1}^R \Delta \hat{H}_i^* \cdot dR_i + d\dot{Q}$$

$$\text{o} \quad \boxed{w \hat{c}_p dT = - \left(\sum_{i=1}^R \Delta \hat{H}_i^* dR_i \right) + d\dot{Q}} \quad (2.11)$$

La variación de caudal de entalpía experimentado por el fluido en el elemento de volumen se debe al caudal entálpico liberado en las R reacciones que tienen lugar y al caudal de calor intercambiado con el exterior del reactor. La ecuación 2.10 permite cuantificar el caudal de calor a intercambiar según el modo de operación seleccionado. Si se desea determinar el perfil de temperatura asociado al lecho, han de tenerse en cuenta las relaciones siguientes:

$$w \hat{c}_p dT = q \rho_f \hat{c}_p dT \quad (2.12.a)$$

$$dR = r' dW = r' \rho_L S dz \quad (2.12.b)$$

$$\begin{aligned} d\dot{Q} &= U(T_R + dT_R - T - dT)dA = 2\pi RU(T_R - T)dz + U d(T_R - T)dz \\ &\cong 2\pi RU(T_R - T)dz \end{aligned} \quad (2.12.c)$$

En la ecuación 2.12.a el caudal másico se expresa en función de la capacidad calorífica, \hat{c}_p , densidad, ρ_f , y caudal volumétrico de fluido, q . La ecuación 2.12.b expresa la velocidad extensiva de la reacción en función de la velocidad intensiva y de la longitud del elemento. Finalmente, la ecuación 2.12.c describe el caudal de calor intercambiado en un elemento diferencial de longitud dz . Es proporcional al área de intercambio de calor, dA , y se expresa en función de la longitud del elemento, dz , del radio del lecho, R , y del coeficiente global de transmisión de calor U . Introduciendo estas ecuaciones en (2.11), se tiene:

$$u_s \rho_f \hat{c}_p \frac{dT}{dz} = -\rho_L \sum_{i=1}^R (\Delta \hat{H}_i^* r_i') + \frac{2U}{R} (T_R - T) \quad (2.13)$$

Si en el sistema reaccionante transcurre una sola reacción, se tiene:

$$u_s \rho_f \hat{c}_p \frac{dT}{dz} = -\Delta \hat{H}^* r' \rho_L + \frac{2U}{R} (T_R - T) \quad (2.14)$$

Por último el balance de energía mecánica proporciona la relación entre la presión del sistema y la longitud del reactor (ecuación 2.2).

En general, las ecuaciones 2.9, 2.13 y 2.2 deben resolverse simultáneamente, puesto que la velocidad lineal de paso, la concentración y la temperatura interaccionan mutuamente. La disminución de presión en el fluido debida a la circulación por el lecho relleno, cuando el fluido es un gas, ejerce un efecto como de descompresión o expansión. Por consiguiente, la concentración del gas se reduce. Este efecto de variación de concentración de reactivos y productos se añade al debido al avance de la reacción y al debido a la variación de temperatura. Sin embargo, la variación de concentración por expansión es normalmente muy pequeña y puede ser ignorada en los cálculos sin introducir desviaciones importantes en la estimación de la masa de catalizador o de la longitud y diámetro del reactor. Sólo puede ser importante si el gas está muy concentrado y la presión total es elevada. En líquidos y en gases diluidos a presión reducida puede llevarse a cabo la siguiente aproximación útil a efectos académicos, partiendo del balance de materia para el reactante A (ecuación 2.7):

$$0 = w_A - (w_A + dw_A) + R_A \Rightarrow dw_A = dR_A \quad (2.7)$$

Si en la ecuación 2.7 se introduce, el caudal molar de A se expresa en función de la conversión fraccional, $w_A = w_{A0}(1 - X_A)$, se obtiene:

$$dw_A = -w_{A0} dX_A = r_A' dW \quad (2.15)$$

Separando variables e introduciendo el caudal de generación de A por unidad de volumen en función de las velocidades intensivas de las reacciones que tienen lugar se llega a:

$$\frac{dW}{w_{A0}} = \frac{dX_A}{-r_A'} = \frac{dX_A}{-\left(\sum_{i=1}^R \nu_{iA} r_i'\right)} \quad (2.16)$$

Por integración se obtiene la expresión siguiente (ecuación de diseño) que permite estimar la masa de catalizador necesaria para alcanzar una conversión dada de reactante A.

$$\frac{W}{W_{A0}} = \int_{X_{1A}}^{X_{2A}} \frac{dX_A}{-r'_A} = \int_{X_{1A}}^{X_{2A}} \frac{dX_A}{-\left(\sum_{i=1}^R \nu_{iA} r'_i\right)} \quad (2.17)$$

La dificultad para integrar la ecuación 2.17 depende del número de reacciones presentes, de la forma matemática de las ecuaciones cinéticas, del perfil de temperatura (ya que los coeficientes cinéticos, k_i , las constantes de equilibrio de las reacciones, K_i , las constantes de equilibrio de adsorción, K_j , de los distintos compuestos, son función de T). Finalmente, hay que tener en cuenta si la densidad del medio cambia con la composición y temperatura. Esta situación se da con más frecuencia en reacciones en fase gaseosa (densidad variable).

En el caso de una sola reacción, el balance de energía (ecuación 2.11) se transforma en:

$$0 = -w\hat{c}_p dT - \Delta\hat{H}^* \cdot dR + d\dot{Q} \quad (2.18)$$

Expresando la conversión extensiva de la reacción en función de la conversión fraccional se tiene la expresión siguiente, que es válida para cualquier tipo de situación térmica (intercambio de calor):

$$w\hat{c}_{p,f} dT = \left(\Delta\hat{H}^*\right) \frac{W_{A,0}}{V_A} dX_A + d\dot{Q} \quad (2.19)$$

6.2.1. Reactor adiabático, con y sin recirculación. Reactor autotérmico.

La construcción más sencilla para llevar a cabo una reacción catalítica en un lecho fijo es en operación adiabática. No se intercambia calor con el exterior del reactor y, como consecuencia, el fluido se calienta (reacción exotérmica), o se enfría (reacción endotérmica), con el progreso de la reacción. En la situación más simple: una sola reacción, caudal molar constante y capacidad calorífica también constante, la integración del balance de entalpía (ecuación 2.19) entre la entrada y la salida del reactor conduce a:

$$T_2 = T_1 + \frac{(\Delta\hat{H}^*) W_{A,0}}{\nu_A w\hat{c}_p} (X_{A,2} - X_{A,1}) \quad (2.20)$$

La ecuación 2.20 indica que la variación de temperatura en el reactor es proporcional al cambio de conversión fraccional. En un diseño óptimo (masa de catalizador mínima) la posición de la adiabática de reacción en el plano X_A versus T es crítica. Como se discutió en el punto 2.5, la trayectoria óptima será una como la de la figura 2.8 que “cabalga” sobre el lugar geométrico de los máximos de velocidades. La posición óptima de la adiabática de reacción debe encontrarse por tanteo.

Una disposición habitual para mejorar la integración energética de la planta y disminuir el aporte de energía externa, si la reacción es exotérmica, es que la corriente de salida (más caliente) intercambie calor con el alimento (más frío). De esta manera se reduce la cantidad de calor adicional necesaria para llevar el alimento a las condiciones óptimas de entrada al reactor. En esta disposición el reactor adiabático funciona en régimen **autotérmico**. La Figura 2.8 muestra esquemáticamente dicha disposición, y los cambios experimentados (en el

diagrama conversión temperatura) por la corriente alimento (1), hasta la entrada al reactor (2), la salida del reactor (3), y salida del sistema (4).

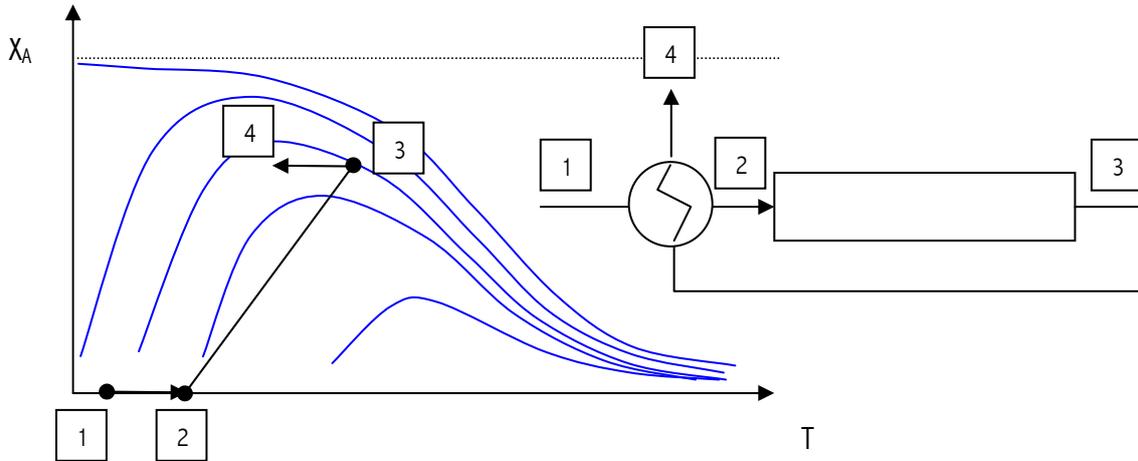


Figura 2.8. Reactor adiabático en disposición autotérmica (derecha). Trayectoria en el plano conversión temperatura: (1) alimento, (2) entrada al reactor, (3) salida del reactor, (4) salida del sistema (izquierda)

Como se ha indicado en el capítulo 3 en determinadas situaciones interesa dividir la corriente de salida de un reactor de flujo en pistón y retornar parte de ella a la entrada del mismo. Se adopta entonces la disposición conocida como **reactor con recirculación**. Esta disposición tiene la ventaja de operar evitando la zona del diagrama X_A versus T donde las velocidades de reacción son excesivamente bajas. En la figura 2.8 se muestra esquemáticamente el reactor adiabático con recirculación. En este dispositivo se introduce una nueva variable, muy importante, en el diseño: la razón de recirculación, R , que se define como el cociente entre el caudal recirculado y el que se extrae del sistema:

$$R = \frac{w_{3A}}{w_{4A}} = \frac{q_3}{q_4} \tag{2.21}$$

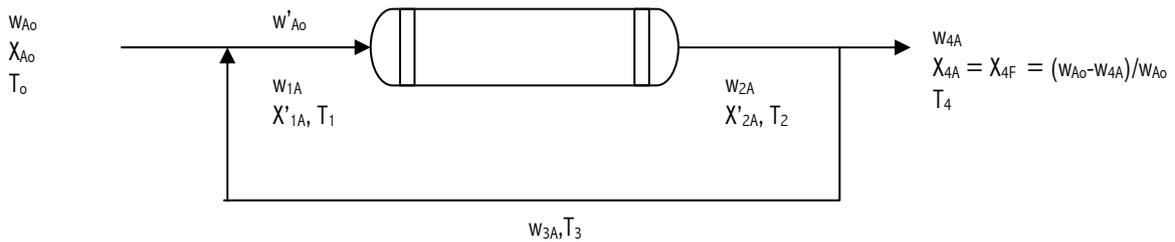


Figura. 2.9. Esquema de un reactor adiabático con recirculación

El caudal de A que entra al reactor, w_{1A} , es la suma del caudal de alimento fresco y recirculado:

$$w_{1A} = w_{A,0} + w_{A,3} = (1 + R) w_{4A}$$

El caudal de entrada al reactor es pues mayor que el de alimento fresco. Ello hace que a la hora de estimar la masa de catalizador necesaria, deba definirse un caudal de referencia para el cálculo de la conversión $w'_{A,0}$, que necesariamente será diferente de $w_{A,0}$ que se emplea para el cálculo de la conversión de alimento fresco. La relación

entre ambos caudales es:

$$w'_{A,0} = (I + R) w_{A,0}$$

Como consecuencia, a la salida del reactor la conversión de A es: $X'_{2A} = X_{4A} = X_{AF}$

Y a la entrada del reactor, la conversión de A es: $X'_{1A} = \left(\frac{R}{R+1}\right) X_{4A} = \left(\frac{R}{R+1}\right) X_{AF}$

Por lo que la ecuación de diseño (6.17), en este caso se transforma en:

$$\frac{W}{w_{A,0}} = (R+1) \int_{\left(\frac{R}{R+1}\right) X_{AF}}^{X_{AF}} \frac{dX_A}{-r'_A} \quad (2.22)$$

La aplicación de sendos balances de materia y de entalpía al nudo de alimentación permite encontrar la relación entre las temperaturas T_0 , T_1 y T_3 , y la razón de recirculación. De un balance de entalpía al nudo de alimentación en estado estacionario se tiene:

$$0 = w_0 \hat{c}_{p,0} (T_0 - T^*) + w_3 \hat{c}_{p,3} (T_3 - T^*) - w_1 \hat{c}_{p,1} (T_1 - T^*)$$

Si $\hat{c}_p \neq f(T)$, como $w_1 = w_3 + w_o$, $w_o = w_4$ y $w_3 = R w_4$ se tiene:

$$0 = w_o T_o + w_3 T_3 - w_1 T_1 = w_o T_o + R w_4 T_3 - (R w_4 + w_o) T_1 = w_o (T_o + R T_3 - (R+1) T_1)$$

$$\text{De donde, despejando, } R = \frac{T_1 - T_o}{T_2 - T_1} \quad \text{o} \quad T_1 = \frac{T_o + R T_2}{1 + R} \quad (2,23)$$

Para una sola reacción la integración del balance de entalpía (ecuación 6.19) entre la entrada al reactor (punto 1) y la salida del mismo (punto 2) conduce a la adiábica del reactor, cuya expresión es:

$$T_2 = T_1 + \frac{(\Delta \hat{H}^*) w_{A,0}}{v_A w \hat{c}_p} \Delta X_A \quad (2,20)$$

Como T_1 es función de R , la temperatura en el reactor varía entre T_o y T_2 . Asimismo, la conversión a la entrada del reactor, X_{1A} , varía entre 0 y X_{2A} . La Figura 2.10 muestra que el reactor con recirculación opera en una zona próxima al lugar geométrico del máximo de velocidades (línea continua), evitando la zona inferior izquierda de la adiábica de reacción (zona punteada) caracterizada por velocidades de reacción reducidas.

La elección de operar el reactor adiábatico con o sin recirculación depende de la sensibilidad del sistema a la temperatura que viene dada por la pendiente de la adiábica (Figura 2.11). Los sistemas cuyo cociente $(v_A w \hat{c}_p / \Delta \hat{H}^* w_{A,0})$ es bajo absorben mal el calor y pequeñas variaciones de X_A producen elevaciones de temperatura grandes. La recirculación óptima permite trabajar en la zona de la adiábica con velocidades de reacción elevadas (línea roja de la Figura 6.11. izquierda) reduciendo de esta manera el volumen de reactor necesario, como muestra la Figura 2.11 (derecha). Mientras que los sistemas con cociente $(v_A w \hat{c}_p / \Delta \hat{H}^* w_{A,0})$ elevado absorben bien el calor y variaciones grandes de X_A originan aumentos pequeños de temperatura. En este

caso puede trabajarse satisfactoriamente sin recirculación ya que las velocidades de reacción son grandes en todo el recorrido de la adiabática. En este caso, la curva $(1/-r'_A)$ versus X_A es una curva suave, como la verde de la Figura 2.11 (derecha), y la complicación de la recirculación no compensa la posible reducción de volumen

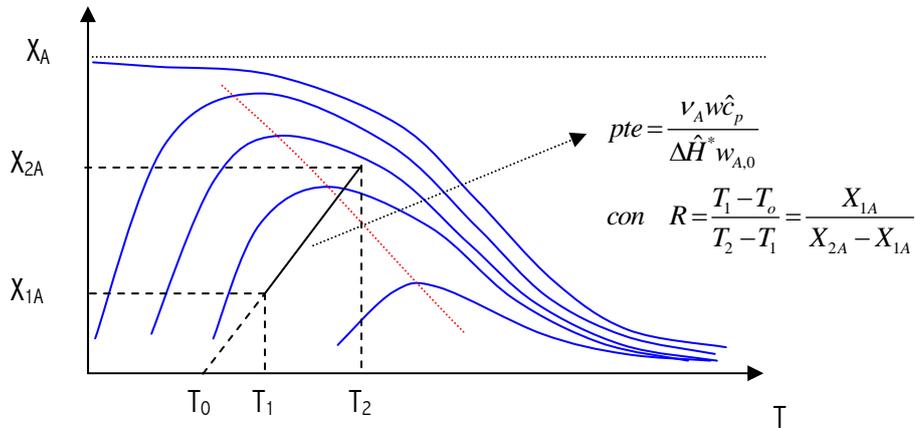


Figura 2.10. Línea de operación en un reactor adiabático con recirculación

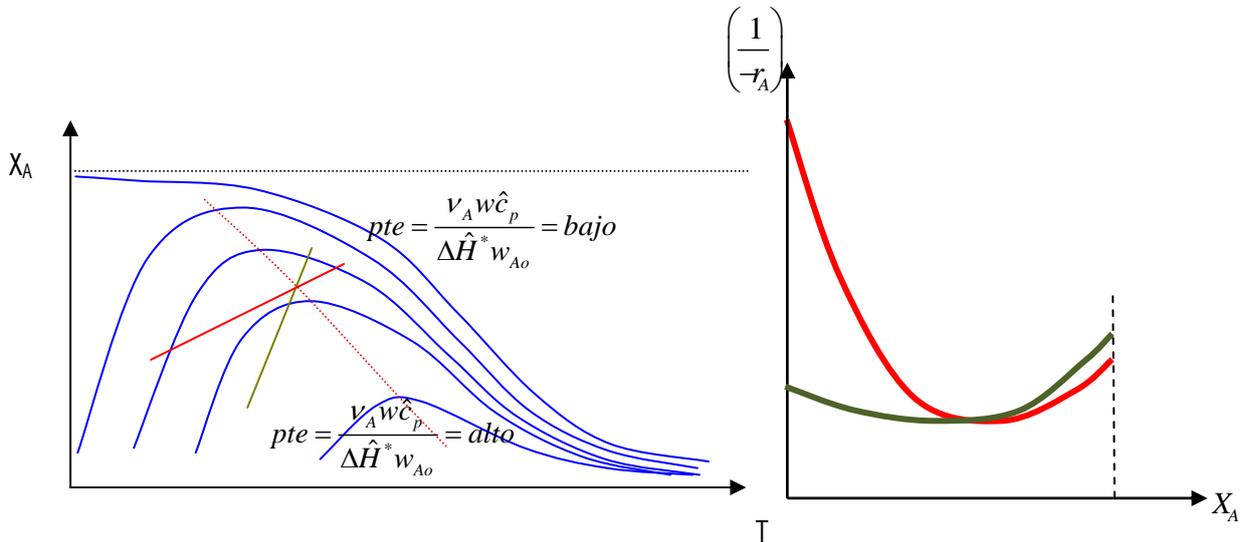


Figura 2.11. Comparación de líneas de operación adiabáticas. Baja sensibilidad a temperatura (línea de operación verde). Elevada sensibilidad a la temperatura (línea de operación roja)

Como norma, la recirculación es atractiva cuando se tratan gases concentrados en reactante, pues su capacidad calorífica por mol de reactivo es reducida (adsorben mal el calor). Por el contrario, para líquidos o gases diluidos en reactante operar sin recirculación es más atractivo. Los líquidos tienen una capacidad calorífica elevada. En gases diluidos el caudal de reactante es pequeño comparado con el caudal total de gas. El resultado es que en ambos casos la capacidad calorífica por mol de reactante es elevada y como consecuencia el incremento de temperatura asociado a la operación es reducido.

¿ESQUEMA DE CÁLCULO?

2.2.2 Sistemas de reactores adiabáticos por etapas: con refrigeración intermedia, con refrigeración por alimento frío, con refrigeración por gas inerte frío.

Los reactores adiabáticos de una sola etapa se usan básicamente por su construcción simple. No obstante como muestra la figura 2.11, salvo en dispositivos con recirculación elevada, la trayectoria en el plano X_A vs. T está lejos del lugar geométrico de los máximos de velocidad. Una forma alternativa de operar siguiendo más fielmente dicho lugar geométrico es utilizar varios reactores adiabáticos en serie. La temperatura del fluido reaccionante se adapta entre etapas (cada una en sí misma es un reactor adiabático) a las necesidades del sistema. Los dispositivos más frecuentes en la industria son con intercambio de calor entre etapas, con refrigeración por alimento frío y por inyección de gas inerte frío.

Operación en varias etapas con intercambio de calor entre etapas. Para flujo en pistón unidimensional y una sola reacción, con $T = T(x)$, la ecuación 6.14 queda, para operación adiabática:

$$G\hat{c}_p \frac{dT}{dz} = -\rho_L (\Delta\hat{H}^*) r' = 0 \quad (2.24)$$

Con la condición límite $T = T_0$ a $z = 0$.

La ecuación 2.24 permite determinar el perfil de temperatura a lo largo del lecho. Para estimar W con la ecuación 2.17, la ecuación 2.24 se transforma para relacionar X_A y T . Dado que $G = u_s \rho_f = w/\pi R^2$ y

$$dz = dV/\pi R^2 = dW/\rho_L \pi R^2 = w_{A,0} dX_A / (-r'_A) \rho_L \pi R^2 = w_{A,0} dX_A / (-v_A r') \rho_L \pi R^2$$

Sustituyendo G y dz en la ecuación 2.24, y reordenando se tiene

$$dX_A = \frac{w\hat{c}_p}{(-\Delta\hat{H}^*)w_{A,0}} dT \quad (2.25)$$

Integrando, con $X_A = 0$ a T_0 , y el grupo $w\hat{c}_p/(-\Delta\hat{H}^*)w_{A,0}$ constante, entonces

$$X_A = \frac{w\hat{c}_p}{(-\Delta\hat{H}^*)w_{A,0}} (T - T_0) \quad (2.26)$$

Del mismo modo, la integración de la ecuación 2.25 desde la entrada a la salida de la etapa i de una disposición en varias etapas, resulta:

$$dX_A = (X_{A,i} - X_{A,i-1}) = \frac{w\hat{c}_p}{(-\Delta\hat{H}^*)w_{A,0}} (T_i - T_{i-1}) \quad (6,27)$$

El producto $w_T C_p$, donde w_T es el caudal molar total y C_p es la capacidad molar de la corriente, puede reemplazar a w_C en estas ecuaciones si la corriente es una solución ideal. Al integrar la ecuación 2.25, o su equivalente, puede ser preciso considerar la variación de w_C o $w_T C_p$ con T y/o X_A , y de $-\Delta H^*$ con T . Sin embargo, el efecto de T sobre $-\Delta H^*$ es normalmente pequeño comparado con su efecto sobre k_A . En operación adiabática, con C_p y $-\Delta H^*$ constantes, la ecuación 2.26 es una relación lineal para (X_A, T) , de pendiente positiva para reacción

exotérmica y negativa para endotérmica. Es una línea de operación, puesto que cada punto (X_A, T) tiene existencia real en una posición z del reactor.

La Figura 2.12 muestra esquemáticamente la adiabática de reacción en una reacción exotérmica (a) y una endotérmica (b). En ambos casos se muestran los límites impuestos por el equilibrio químico en reacciones reversibles. En 2.12.a la línea AB representa la ecuación 2.26. La línea no puede sobrepasar la curva de equilibrio, pero hay que determinar a qué distancia del mismo ha de llegar. Asimismo, la figura muestra como puede superarse la restricción del equilibrio químico en un reactor en varias etapas. La línea CD representa la operación en la segunda etapa, en la que X_A (en D) $>$ X_A (en B). La línea BC representa el enfriamiento entre ambas etapas. Una segunda cuestión para operación óptima es la posición de C. Pueden añadirse etapas adicionales para alcanzar conversiones mayores. Sin embargo en la región de conversiones elevadas se requieren masas de catalizador muy grandes ya que las velocidades de reacción son pequeñas. Obsérvese que las líneas de operación de los lechos catalíticos y de los intercambiadores cabalgan sobre el lugar geométrico de los máximos de velocidad, a fin de reducir W .

La Figura 2.12b muestra cómo puede usarse un reactor adiabático por etapas con una reacción endotérmica. Las principales diferencias entre una reacción endotérmica y una exotérmica son:

- Las líneas de la adiabática de reacción AB y CD son de pendiente negativa
- No hay lugar geométrico de los máximos de velocidad
- El intercambio de calor entre etapas es de calentamiento
- La alimentación a cada etapa se efectúa, en principio, a T_{max} .

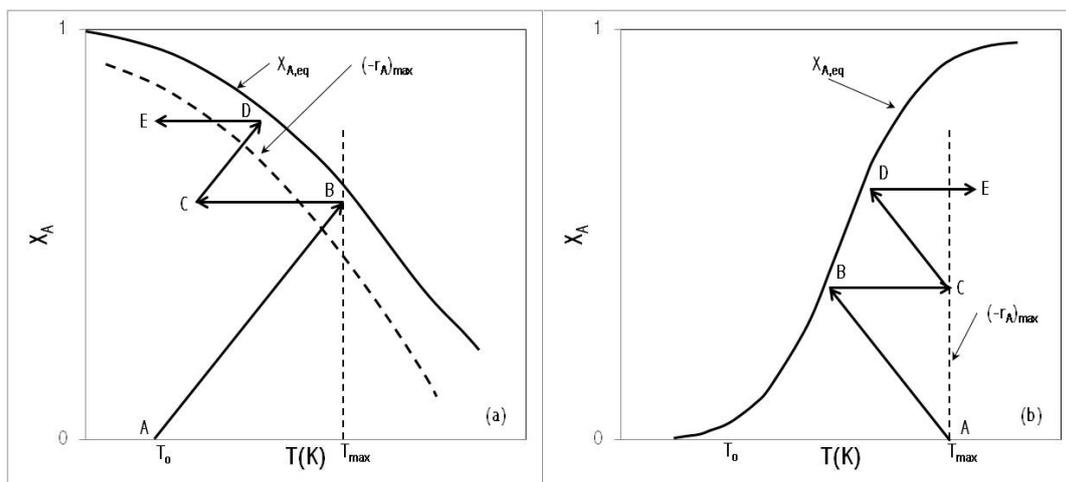


Figura 2.12. Líneas de operación (AB y CD) del balance de energía (ecuación 6.25) para dos etapas adiabáticas en un reactor catalítico de lecho fijo: (a) reacción exotérmica reversible; (b) reacción endotérmica reversible

Operación óptima en varias etapas con refrigeración intermedia. En esta sección se discute el problema de encontrar la cantidad mínima de catalizador, W_{min} , necesaria para alcanzar una conversión especificada a la salida, para una reacción (única) reversible y exotérmica. La existencia de un óptimo resulta de las dos cuestiones tratadas en el punto anterior: el grado de aproximación a la conversión de equilibrio (X_{eq}) en una etapa dada, y la extensión del enfriamiento entre etapas. Acercarse mucho al equilibrio conduce a un número de etapas (N) relativamente pequeño, pero con una masa W por etapa relativamente grande, ya que la velocidad de reacción es cero en el equilibrio; al contrario, distanciarse mucho del equilibrio conduce a menor W por etapa, puesto que la operación es más próxima al lugar geométrico del máximo de velocidades, pero con N mayor. De forma similar, a mayor enfriamiento (T inferior en la entrada a la etapa) más pequeño es N , pero con mayor W por etapa, puesto que la operación está más lejos del máximo de velocidades, y viceversa. Estos extremos pueden verse en la figura 2.13 (a)

para proximidad al equilibrio y (b) para el efecto del enfriamiento. Seguidamente se discuten dos casos típicos de determinación de W_{min} . El método, basado en la programación dinámica se describe con más detalle en Aris (1973, 304-10), Froment y Bischoff (1990, 416-23) o Levenspiel (1999, 431-32).

- (1) **W_{min} para N y $X_{N,salida}$ fijados.** Para un reactor de N etapas hay $2N-1$ decisiones a tomar para determinar W_{min} : N valores de $T_{i,salida}$ y $N-1$ valores de $X_{i,salida}$, donde i se refiere a la etapa i -ésima. Dos criterios para estos valores (Konocki, 1956; Horn, 1961) son:

$$(-r'_A)_{i,salida} = (-r'_A)_{i+1,entrada} \quad (2.28)$$

$$y \int_{X_{A,entrada}}^{X_{A,salida}} \frac{1}{(-r'_A)} \frac{\partial(-r'_A)}{\partial T} dX_A = 0 \quad (2.29)$$

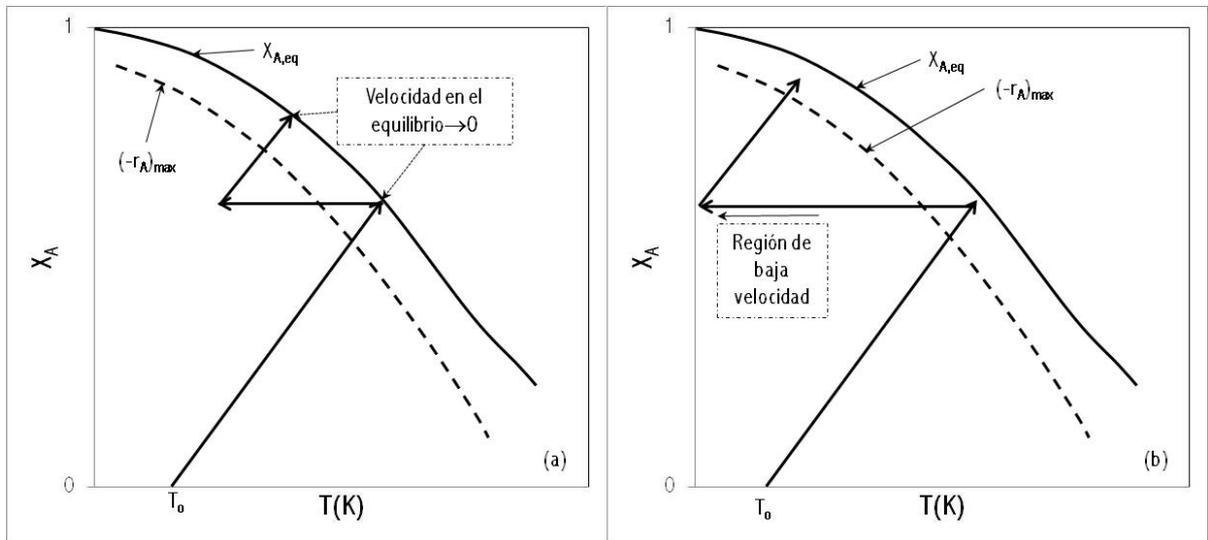


Figura 2.13. casos extremos para RCFP, ambos con W relativamente grande: (a) acercamiento al equilibrio; (b) extensión del enfriamiento entre etapas

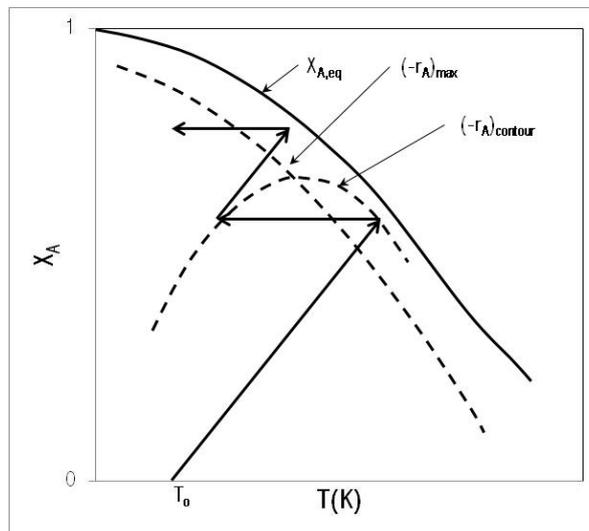


Figura 2.14. Ilustración gráfica del criterio 6.28 y sus consecuencias para determinar W_{mi}

La relación 2.28 establece que el enfriamiento debe ser tal que la velocidad de la reacción al entrar en una etapa dada ha de ser igual a que la de salida de la etapa anterior. La ecuación 2.29 se aplica a la operación adiabática para determinar $X_{A, salida}$ de una etapa particular. La primera es relativamente fácil de implementar (Figura 2.14). La segunda es mucho más difícil. El procedimiento requiere la elección de la temperatura del alimento ($T_0 \equiv T_{1, entrada}$) en una búsqueda uni-dimensional

- (2) **W_{min} para X_{salida} especificada.** El caso en que X_{salida} está especificada pero no N , es más general. Consiste en una búsqueda en dos dimensiones en el que el procedimiento y criterios del apartado anterior constituyen un lazo interior, en un lazo exterior de búsqueda del valor de N apropiado. Como N es un número entero y pequeño, esto resulta en un número pequeño de iteraciones en el lazo externo

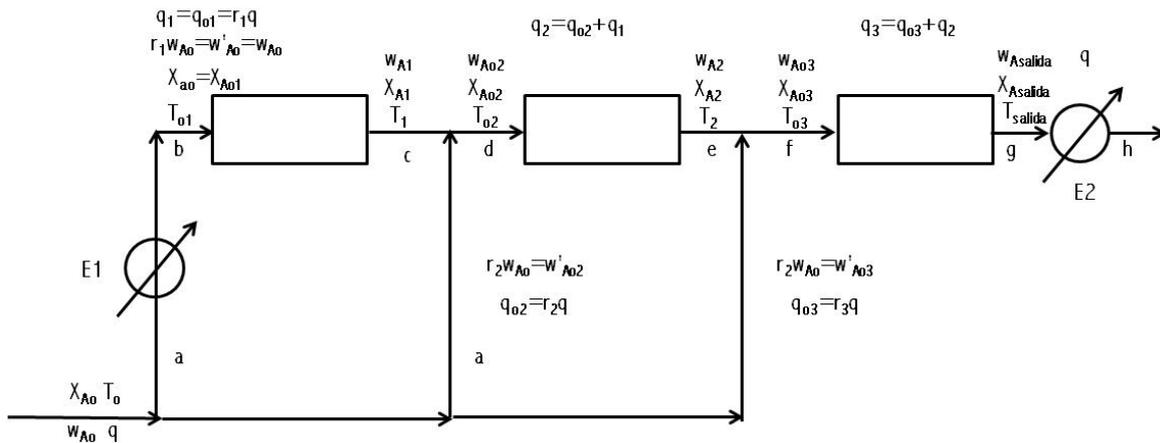


Figura 2.15. Diagrama de flujo y notación para un RCLF de tres etapas con inyección de alimento frío

Operación en varias etapas con inyección de alimento frío. En un RCLF adiabático con enfriamiento por inyección de alimento frío (“cold shot” o “quench”), la temperatura T se reduce al mezclar alimento frío con la corriente que abandona cada etapa (excepto la última). Se precisa dividir el alimento frío en fracciones adecuadas, y se eliminan los intercambiadores de calor entre etapas, pero el alimento a la primera etapa debe precalentarse y el producto debe enfriarse tras la última etapa.

La Figura 2.15 muestra el diagrama de flujo de un RCLF de tres etapas, en el que tiene lugar la reacción $A \leftrightarrow$ productos. El alimento con un caudal w kg/s entra a T_0 (o en términos de A , con caudal molar $w_{A,0}$ y conversión $X_{A,0} = 0$); se divide en S_1 de manera que una fracción r_1 entra en la etapa 1 tras pasar por el precalentador $E1$, donde la temperatura se eleva de T_0 a $T_{0,1}$. Una nueva división ocurre en S_2 de forma que la fracción r_2 de alimento se mezcla con el efluente de la etapa 1 en M_1 , y la mezcla resultante entra a la etapa 2. La fracción restante del alimento se mezcla en M_2 con el efluente de la etapa 2, y la corriente resultante entra en la etapa 3. La fracción del alimento fresco que entra en la etapa i se define como:

$$r_i = w_{0,i} / w = w_{A,0,i} / w_{A,0} \tag{2.30}$$

donde $w_{0,i}$ y $w_{A,0,i}$ denotan el caudal másico o molar, respectivamente, de alimento, que entran a la etapa i , de manera que:

$$\sum_i w_{0,i} = w \tag{2.31.a}$$

$$y \quad \sum_i w_{A,0,i} = w_{A,0} \quad (2.31.b)$$

$$\text{Naturalmente, } \sum_i r_i = I \quad (2.32)$$

Para determinar el tamaño del reactor mediante la ecuación 6.23, se requiere la composición y el caudal de cada etapa. $w_{A,0,i}$ puede relacionarse con $w_{A,i-1}$, la conversión fraccional a la salida de la etapa i , $X_{A,i}$ y r_k ($k = 1, 2, \dots, i$) por un balance de A en el punto de mezcla correspondiente, M_{i-1} . Así para $i = 2$, un balance de A en M_1 , proporciona

$$w_{A,0,2} = w_{A,1} + w'_{A,0,2} = w_{A,1} + r_2 w_{A,0} \quad (2.33)$$

$$\text{puesto que: } X_{A,0,2} = \frac{w'_{A,0,1} + w'_{A,0,2} - w_{A,0,2}}{w'_{A,0,1} + w'_{A,0,2}} = \frac{(r_1 + r_2)w_{A,0} - w_{A,0,2}}{(r_1 + r_2)w_{A,0}} \quad (2.34)$$

$$y \quad X_{A,1} = \frac{w'_{A,0,1} - w_{A,1}}{w'_{A,0,1}} = \frac{r_1 w_{A,0} - w_{A,1}}{r_1 w_{A,0}} \quad (2.35)$$

Sustituyendo 2.34 y 2.35 en 2.33 se tiene:

$$(r_1 + r_2)w_{A,0}(1 - X_{A,0,2}) = r_1 w_{A,0}(1 - X_{A,1}) + r_2 w_{A,0}$$

$$\text{de donde: } X_{A,0,2} = \frac{r_1}{r_1 + r_2} X_{A,1} \quad (2.36)$$

De forma similar para el punto $i = 3$, un balance de A en el nudo M_2 proporciona

$$X_{A,0,3} = \frac{r_1 + r_2}{r_1 + r_2 + r_3} X_{A,2} = (r_1 + r_2) X_{A,2} \quad (2.37)$$

puesto que $r_1 + r_2 + r_3 = 1$ en un reactor de 3 etapas. En general para la etapa i -ésima, excepto la primera, donde $X_{A,0,1} = X_{A,0}$:

$$X_{A,0,i} = \left(\frac{\sum_{k=1}^{i-1} r_k}{\sum_{k=1}^i r_k} \right) X_{A,i-1} \quad (i = 2, \dots, N) \quad (2.38)$$

Nótese que $X_{A,0,i} < X_{A,i-1}$. Es decir, la mezcla de alimento fresco con el efluente de la etapa $i-1$ conduce a una disminución de X_A y de T . Es la principal diferencia entre el enfriamiento por inyección de alimento frío y por refrigeración entre etapas, en la que X_A no cambia entre etapas.

Análogamente, la temperatura a la entrada de la etapa i , $T_{0,i}$, puede relacionarse con la temperatura a la salida de la etapa previa, T_{i-1} , mediante un balance de energía en M_{i-1} . Si suponemos constante la capacidad calorífica del fluido, \hat{c}_p , en el intervalo de temperatura involucrado en el proceso de mezcla (e ignorando el efecto del cambio de composición) un balance de entalpía en M_i conduce a:

$$w_1 \hat{c}_P (T_1 - T_{ref}) + w_{0,2} \hat{c}_P (T_1 - T_{ref}) = (w_1 + w_{0,2}) \hat{c}_P (T_{0,2} - T_{ref}) \quad (2.39)$$

Fijando la temperatura de referencia, $T_{ref} = T_0$, y sustituyendo $w_1 = w_{0,1}$ y $w_{0,2} = r_2 w_{0,1}$, se obtiene, después de cancelar \hat{c}_P ,

$$r_1 w (T_1 - T_0) = (r_1 + r_2) w (T_{0,2} - T_0) \quad (2.40)$$

de donde,
$$T_{0,2} = T_0 + \frac{r_1}{r_1 + r_2} w (T_{0,2} - T_0) \quad (2.41)$$

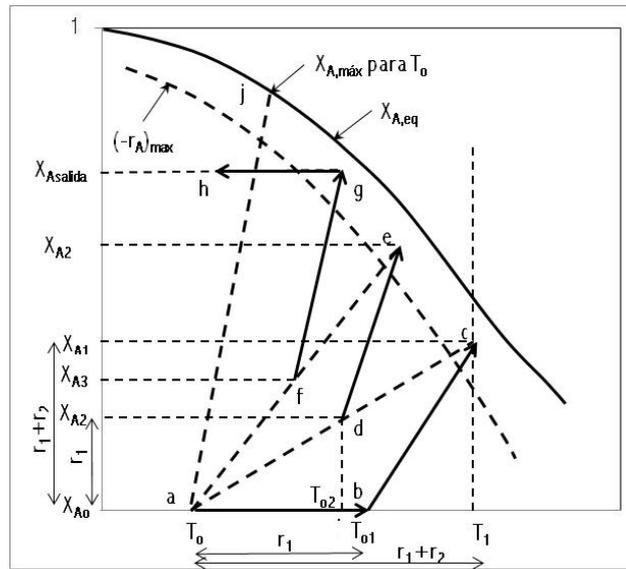


Figura 2.16. Líneas de operación para un RCFP en el diagrama conversión-temperatura para enfriamiento por inyección de alimento frío para una reacción reversible exotérmica

En general, para la etapa i (excepto la primera) en la etapa N del reactor,

$$T_{0,i} = T_0 + \left(\frac{\sum_{k=1}^{i-1} r_k}{\sum_{k=1}^i r_k} \right) (T_{i-1} - T_0) \quad (i = 2, 3, \dots, N) \quad (2.42)$$

En la Figura 2.16 se muestran las líneas de operación en el caso de refrigeración por inyección de alimento frío. Los puntos a, b, c, \dots son estados que corresponden a los puntos a, b, c, \dots de la Figura 2.15. La línea bc es la línea de operación de la primera etapa, y se obtiene de la adiabática de reacción, ecuación 2,25, supuesta lineal. El punto d , en la línea que une a y c , representa el alimento a la segunda etapa, con conversión fraccional $X_{A,0,2}$ dada por la ecuación 2.34. Puede colocarse gráficamente, dadas r_1 y r_2 , en la línea ac de acuerdo con la ecuación 2.36

$$\frac{ac}{ad} = \frac{X_{A,1}}{X_{A,0,2}} = \frac{r_1 + r_2}{r_1} \quad (2.43)$$

Una construcción alternativa, en términos de temperatura, para localizar el punto d se basa en la ecuación 2.41. La elevación de temperatura en la etapa 1 es $T_1 - T_{0,1}$, y el descenso de temperatura en M_1 es $T_{0,2} - T_1$. La línea de es la línea de operación de la 2ª etapa. El punto f en ae es el alimento a la 3ª etapa, y puede localizarse de

manera similar a d. La línea *fg* es la de operación de la 3ª etapa, y *gh* representa el enfriamiento del efluente en el intercambiador E2. Todos los puntos de las líneas de operación (líneas continuas) tienen existencia física en algún lugar del sistema. Las líneas restantes (punteadas) no son de operación. Por ejemplo, en *ac*, solo los puntos a, d, y c, representan estados reales y pueden llamarse puntos de operación; los restantes puntos de *ac* no tienen significado físico. La masa de catalizador de cada etapa, *W*, puede calcularse mediante la ecuación 2.17, la ecuación cinética y el balance de energía. Para minimizar *W* deben elegirse adecuadamente los valores r_i y $X_{A,i}$.

La elección de un dispositivo de enfriamiento por inyección de alimento frío en lugar de uno con refrigeración entre etapas viene influenciada por diversos factores. Una consideración importante es el valor de la conversión, X_A , que, en principio, puede obtenerse. Con refrigeración entre etapas, es posible aumentar X_A indefinidamente para evitar la limitación del equilibrio. Implica aumentar el número de etapas (y *W*), pero ha de tenerse en cuenta que el incremento marginal de X_A se consigue a expensas de grandes incrementos de masa de catalizador, con lo que el rendimiento económico puede resentirse. En operación con inyección de alimento frío, sin embargo, el límite superior de X_A , para T_0 dado, es $X_{A,eq}$ en la intersección de la curva de equilibrio con una adiabática de reacción *aj* dibujada a partir del punto a en la Figura 6.16. Consecuentemente para obtener la misma conversión, T_0 en un reactor con inyección de alimento frío debe ser muy inferior a T_0 con enfriamiento entre etapas. Como la velocidad de reacción es relativamente baja a temperaturas reducidas, el alimento a la 1ª etapa de un reactor con inyección de alimento frío se precalienta (de T_0 a $T_{0,1}$ en la Figura 2.16)

Cálculos en un RCLF con inyección de alimento frío. Los cálculos en un RCLF de *N* etapas con inyección de alimento frío para una reacción reversible y exotérmica involucran diferentes problemas: (1) determinar *N* y la cantidad y distribución de catalizador (W_i , $i = 1, 2, \dots, N$) para un alimento y composición y conversión X_A fijados; (2) el problema inverso de determinar X_A para *N* y W_i fijados; y (3) variaciones de éstos para diseño y funcionamiento óptimos. A continuación se describe un algoritmo para el problema de diseño (1), que puede ajustarse adecuadamente a los otros problemas.

En general, en un reactor de *N* etapas, hay 2*N* grados de libertad o parámetros libres: los *N* valores de r_i y de T_i (o $X_{A,i}$) con $i = 1, 2, \dots$. Este número puede reducirse a $N + 1$ si se emplea en cada etapa, por ejemplo, el criterio de grado constante de aproximación al equilibrio, ΔT , de forma que

$$\Delta T = T_{i,eq}(X_{A,i,eq}) - T_i \quad (2.44)$$

Es decir: la temperatura de salida de la etapa *i* se estima calculando la temperatura de equilibrio, $T_{i,eq}$ a partir de la intersección de $X_{A,eq}(T)$ con la adiabática de reacción, y restando entonces ΔT (Figura 2.17). Los parámetros libres a escoger serán entonces r_i ($i = 1, 2, \dots, N-1$), ΔT y $T_{0,i}$ (la elección de ΔT reemplaza la elección de T_i (1, 2, ..., *N*)). Además del caudal y composición del alimento ($w, w_{A,0}$), se conoce la ecuación cinética, $(-r'_A)$, $X_{A,eq}(T)$, y \hat{c}_p de la corriente y $\Delta \hat{H}^*$, ambos constantes en el intervalo de operación. Las etapas del algoritmo son:

- 1) Calcular la pendiente de la adiabática de reacción a partir de la ecuación:

$$\frac{dX_A}{dT} = \frac{w\hat{c}_p}{(-\Delta \hat{H}^*)w_{A,0}} \quad (2.25)$$

- 2) Fijar ΔT
- 3) Calcular T_0 a partir de la forma integrada de la ecuación 6.25:

$$X_{A,salida} = X_{A,N} = X_{A,0} + \frac{w\hat{c}_P}{(-\Delta\hat{H}^*)w_{A,0}}(T_{salida} - T_0) \quad (2,27)$$

donde: $T_{salida} = T_N = T_{N,eq}(X_{A,N,eq}) - \Delta T$ con $X_{A,N,eq} = X_{AN} + (dX_A/dT)\Delta T$

y, usualmente, $X_{A,0} = 0$.

- 4) Escoger r_i y $T_{0,i}$.
- 5) Calcular W_i con la ecuación de diseño (6.17), incorporando la ecuación cinética y la adiabática de reacción. En la ecuación de diseño, $w_{A,0}$ se substituye por $r_i w_{A,0}$, y los límites de integración son $X_{A,0}$ y $X_{A,1}$, donde $X_{A,1}$ es:

$$X_{A,1} = X_{A,1,eq} - (dX_A/dT)(T - T_0)$$

y $X_{A,1,eq}$ se obtiene de la intersección de la adiabática de la reacción y $X_{A,eq}(T)$, esto es, por la solución simultánea de:

$$X_A = X_{A,0} + (dX_A/dT)(T - T_{0,i}) \quad y \quad X_A = X_{A,eq}(T)$$

- 6) Calcular T_1 , que corresponde a $X_{A,1}$, con la ecuación anterior, con $X_A = X_{A,1}$, y $T = T_1$.
- 7) Escoger r_2 .
- 8) Calcular $X_{A,0,2}$ mediante la ecuación 6.36.
- 9) Calcular $T_{0,2}$ mediante la ecuación 6.42.
- 10) Calcular W_2 como en el paso 5 para W_1 . A la entrada: $X_{A,entrada} = (r_1+r_2)(1-X_{A,0,2})w_{A,0}$, $X_{A,0,2}$ y $T_{0,2}$. A la salida, $X_{A,2}$ y T_2 se calculan como en los pasos 5 y 6 para $X_{A,1}$ y T_1 , respectivamente. El subíndice 1 se cambia por 2, y 0 por 1.
- 11) Repetir los pasos 7 a 10 incrementando el subíndice en una unidad hasta que $X_{A,N} \geq X_{A,salida}$ especificada. Podría ser apropiado ajustar r_i de forma que $X_{A,N} \cong X_{A,salida}$.

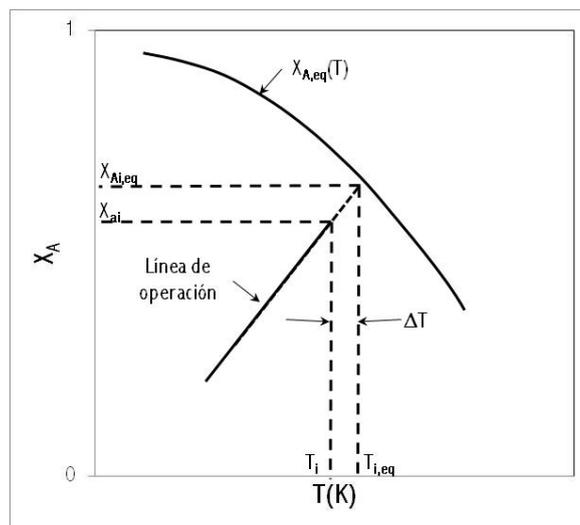


Figura 2.17. Interpretación de ΔT según la ecuación 6.44 para una reacción exotérmica reversible con refrigeración por inyección de alimento frío, etapa i.

2.2.3. Operación no adiabática.

Reactor multitubular: catalizador en el interior de los tubos. Si todos los tubos se comportan de forma idéntica, como una serie de reactores en paralelo, y se aplican las ecuaciones de continuidad y de energía a cada tubo, el número de tubos N_t se determinará como una parte del diseño, para establecer el diámetro, D , del recipiente. Para un solo tubo, la ecuación de diseño puede describirse:

$$W_t = (w_{A,0})_t \int dX_A / [-r'_A(T, X_A)] \quad (2.45)$$

donde $W_t = W/N_t$, es la masa de catalizador por tubo, y $(w_{A,0})_t = w_{A,0}/N_t$ el caudal de alimento por tubo. La ecuación de diseño debe resolverse juntamente con la ecuación cinética y el balance de energía para relacionar X_A y T . La forma adecuada del balance de energía puede obtenerse de la ecuación 2.19, que para un tubo relleno de catalizador toma la forma:

$$w_t \hat{c}_{p,f} dT = (\Delta \hat{H}^*) \frac{(w_{A,0})_t}{v_A} dX_A + d\dot{Q} \quad (2.46)$$

w_t es el caudal másico de alimento que circula por tubo, y $d\dot{Q}$ es el caudal de calor que el tubo intercambia con el fluido refrigerante (a través de la pared) que puede expresarse de la forma:

$$d\dot{Q} = U (T_R - T) dA_t \quad (2.47)$$

A_t es el área de intercambio de calor por tubo. Si la ecuación 6.46 se describe, de la forma siguiente:

$$w_t \hat{c}_{p,f} dT = \left[\frac{(\Delta \hat{H}^*)}{v_A} + \frac{d\dot{Q}}{(w_{A,0})_t dX_A} \right] (w_{A,0})_t dX_A \quad (2.48)$$

Teniendo en cuenta la ecuación 6.15:

$$(w_{A,0})_t dX_A = (-r'_A) dW_t \quad (2.49)$$

donde W_t es la masa de catalizador contenida en el tubo, la ecuación 6,49 queda:

$$w_t \hat{c}_{p,f} dT = \left[\frac{(\Delta \hat{H}^*)}{v_A} + \frac{d\dot{Q}}{(-r'_A) dW_t} \right] (w_{A,0})_t dX_A$$

Teniendo en cuenta que para un tubo cilíndrico de diámetro d_t y altura dz se cumplen las relaciones siguientes:

$$\begin{aligned} dA_t &= \pi d_t dz \\ dW_t &= \rho_L dV' = \rho_L \pi d_t^2 dz/4 \end{aligned} \quad (2.50)$$

La ecuación del balance de energía puede describirse, después de reordenar, como:

$$w_t \hat{c}_{p,f} dT = \left[\frac{(\Delta \hat{H}^*)}{v_A} + \frac{4U(T_R - T)}{\rho_L d_t (-r'_A)} \right] (w_{A,0})_t dX_A \quad (2.51)$$

Las ecuaciones 2.45 y 2.51 deben solucionarse con el procedimiento numérico adecuado. Un problema típico es determinar W , N_t y L_t (longitud de los tubos), conocidos w , $w_{A,0}$, $(-r'_A)$, d_t , T_0 , $(-\Delta P)$ permisible y los restantes parámetros de las ecuaciones. Si las características de la transferencia de calor dependen de la disposición de los tubos, este cálculo debería hacerse sobre la base de un tubo, iterando N_t . Puede emplearse el siguiente algoritmo:

- 1) Escoger un valor para N_t .
- 2) Calcular w_t y $(w_{A,0})_t$.
- 3) Calcular W_t mediante las ecuaciones 2.45 y 2.51.
- 4) Calcular $L_t = 4W_t / \rho_L \pi d_t^2$
- 5) Calcular $(-\Delta P)$ y comparar con $(-\Delta P)$ permisible
- 6) Ajustar N_t en función del resultado de 5, y repetir los pasos 2 a 5 hasta que el criterio de $(-\Delta P)$ quede satisfecho.

El valor de N_t , junto con d_t y la disposición triangular o cuadrada de los tubos en un reactor de carcasa y tubos, determina el diámetro, D , de la carcasa.

Reactor multitubular: catalizador fuera de los tubos. El catalizador puede disponerse en el exterior de los tubos. En este caso se dispone de un lecho fijo de diámetro D , con N_t huecos, cada uno de diámetro d_t . La cantidad de catalizador en el lecho puede estimarse con la ecuación 2.17 junto con la 2.51 modificada para acomodar la nueva geometría. En este caso, el área de intercambio de calor y la masa total de catalizador serán, respectivamente:

$$\begin{aligned} dA &= N_t \pi d_t dz \\ dW &= \rho_L dV = \rho_L (\pi/4) (D^2 - N_t d_t^2) dz \end{aligned} \quad (2.52)$$

Repetiendo el desarrollo que conduce a la ecuación 6.51, al reordenar el balance de energía, se tiene:

$$w \hat{c}_{p,f} dT = \left[\frac{\Delta \hat{H}^*}{v_A} + \frac{4N_t d_t U (T_R - T)}{\rho_L (D^2 - N_t d_t^2) (-r'_A)} \right] w_{A,0} dX_A \quad (2.53)$$

El problema típico resuelto en la sección anterior, puede resolverse en este caso de forma similar:

- 1) Escoger un valor de N_t , lo que implica un valor de D .
- 2) Calcular W numéricamente mediante las ecuaciones 6.17 y 6.53.
- 3) Calcular un valor de L (por ejemplo L_t)
- 4) Calcular $(-\Delta P)$ y comparar con $(-\Delta P)$ permisible
- 5) Ajustar N_t en función del resultado de 4, y repetir los pasos 2 a 4 hasta que el criterio de $(-\Delta P)$ quede satisfecho.

Cálculo de U . En las ecuaciones del balance de energía (2.51 y 2.53) aparece el coeficiente global de transmisión de calor, U , que se define por:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_L} + \frac{e}{k_t} \frac{A_L}{A_m} + \frac{1}{h_R} \frac{A_L}{A_R} \quad (2.54)$$

donde: h_L = coeficiente de transmisión de calor del lado del lecho ($\text{kJ}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$)
 h_R = coeficiente de transmisión de calor del lado del fluido refrigerante ($\text{kJ}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$)
 k_t = conductividad térmica de la pared del tubo ($\text{kJ}/\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$)
 A_L = superficie de intercambio de calor, lado del lecho (m^2)
 A_R = superficie de intercambio de calor, lado del fluido refrigerante (m^2)
 A_m = media logarítmica de A_L y A_R (m^2)

En general, el espesor de la pared, e , es pequeño, de forma que el cociente de áreas de transmisión tiende a 1. h_R se estima mediante correlaciones clásicas de transmisión de calor. h_L puede estimarse a partir de la correlación de Leva (1949), para calentamiento de la mezcla reaccionante,

$$\frac{h_L d_t}{k_g} = 0,813 \left(\frac{d_p G}{\mu} \right)^{0,9} \exp \left(-\frac{6 d_p}{d_t} \right) \quad (2,55)$$

para enfriamiento:
$$\frac{h_L d_t}{k_g} = 3,50 \left(\frac{d_p G}{\mu} \right)^{0,7} \exp \left(-\frac{4 d_p}{d_t} \right) \quad (2,56)$$

donde: d_t = diámetro de tubo (m)
 d_p = diámetro equivalente de partícula (m)

Otras correlaciones de este tipo pueden encontrarse en Maeda (1952), Verschoot and Schuit (1950) o Stankiewicz (1989).

2.3. Modelo de flujo en pistón heterogéneo y unidimensional

En esta sección se considera la existencia de gradientes locales de concentración y temperatura tanto dentro de la partícula de catalizador como en la película que la rodea. El sistema es, pues, "heterogéneo". Recuérdense las hipótesis básicas del modelo de flujo unidimensional y considérese una reacción simple de la forma: $A(f) + \dots \rightarrow \text{productos}$. El modelo del reactor de flujo en pistón, lógicamente, contendrá las ecuaciones del balance de materia y de energía, pero las velocidades de reacción $-r'_A$ y r' deben interpretarse adecuadamente. En un modelo homogéneo (punto 2.2), implícitamente, se utiliza la velocidad de reacción intrínseca: $(-r'_A)_{\text{int}}$ y r'_{int} . Es decir la velocidad de reacción en ausencia de limitaciones por la transferencia de materia y calor en el catalizador y en la película que lo rodea. En un modelo heterogéneo se utiliza la velocidad global observable (r'_{obs} y $-(r'_A)_{\text{obs}}$), incorporando los efectos de transporte responsables de los gradientes de concentración y temperatura. Estos gradientes están íntimamente conectados con la eficacia de partícula, η , y con la eficacia global, η_g . Las ecuaciones del balance de materia (6.10) y de energía para una sola reacción (2.14) pueden describirse de la siguiente forma:

$$\frac{d(u_s c_A)}{dz} = \rho_L (r'_A)_{\text{obs}} = \nu_A \rho_L r'_{\text{obs}} \quad (2.57)$$

y
$$u_s \rho_f \hat{c}_P \frac{dT}{dz} = -\rho_L r'_{\text{obs}} \Delta \hat{H}^* + \frac{2U}{R} (T_R - T) \quad (2.58)$$

$$\text{donde, en términos de eficacia, } (-r'_A)_{obs} = \eta (-r'_A)_{int} \quad \text{y} \quad r'_{Obs} = \eta r'_{int} \quad (2.59)$$

η es una función del módulo de Thiele. Dependiendo de la cinética de la reacción y de la geometría de la partícula pueden usarse diferentes expresiones para dicho módulo. Por ejemplo, si la cinética es irreversible de 1er orden puede emplearse el módulo de Thiele genuino ϕ_L ó el módulo generalizado a cualquier geometría ϕ'_L ; si la cinética es de tipo potencial puede emplearse ϕ''_L , módulo de Thiele generalizado a cualquier cinética potencial y cualquier geometría; para otras cinéticas, donde la velocidad de reacción se expresa sólo en función de la concentración de un reactante A, puede emplearse un módulo de Thiele completamente generalizado ϕ''_G . La definición y modo de calcular el módulo de Thiele pueden consultarse en textos que tratan la cinética catalítica por sólidos (per ejemplo: Izquierdo et al., 2004).

Para un sistema simple, donde basta considerar la variación de un solo reactante, por ejemplo A, para describir los cambios que acontecen, la ecuación de continuidad (6.7) puede reescribirse de manera que la estimación del perfil de conversión, X_A , y la cantidad de catalizador necesaria, resulta sencilla. Las expresiones 2.15 y 2.17 se transforman respectivamente en:

$$\frac{dX_A}{dz} = \frac{\pi r^2 \rho_L \eta (-r'_A)_{int}}{w_{A,0}} \quad (2.60)$$

$$\text{y} \quad W = w_{A,0} \int_{X_{1,A}}^{X_{2,A}} \frac{dX_A}{\eta (-r'_A)_{int}} \quad (2.61)$$

En un sistema complejo, en donde la cinética de la reacción o reacciones es función de la concentración de más de un compuesto, debe plantearse la ecuación de continuidad para cada una de las especies presentes en la ecuación cinética, por lo que a las ecuaciones 2.60 y 2.61 deben añadirse las ecuaciones de continuidad de los otros compuestos. En esta situación es más adecuado desarrollar perfiles de concentración, c_i , o de caudal molar, w_i , para el número preciso de componentes. Sin embargo, en esta sección se centrará la atención en los sistemas simples. El caso más simple de utilización de η es el de situación isoterma sin gradiente axial de temperatura en el reactor. En este caso, un valor medio de η (constante) puede describir la situación razonablemente bien, y la ecuación de diseño (continuidad) es,

$$W = \frac{w_{A,0}}{\eta} \int_{X_{1,A}}^{X_{2,A}} \frac{dX_A}{(-r'_A)_{int}} \quad (\eta = \text{constante}) \quad (2.62)$$

Este método es correcto analíticamente para reactores isotermos y cinéticas de primer orden, ya que la concentración no aparece en la expresión del módulo de Thiele. Para cinéticas de otros órdenes (no lineales), el cambio de concentración a lo largo del reactor afecta el módulo de Thiele, y produce variaciones en el factor de eficacia local, aun para reactores isotermos.

Un caso más real es una ecuación cinética no lineal o una situación no isoterma en la que la variación axial de η deba tenerse en cuenta. En un lecho fijo, la velocidad de transferencia de calor a o desde una partícula está controlada habitualmente por la resistencia del gas en la película, debido a la elevada conductividad térmica de muchos sólidos catalíticos. Por otro lado, la difusión en los poros controla la transferencia de materia, siendo la resistencia en la película relativamente pequeña. Los gradientes de concentración están, básicamente confinados en el interior de la partícula, y los de temperatura, si se dan, en la película (Minhas y Carberry, 1969). Para una partícula dada, el proceso es esencialmente isoterma, pero cada capa de partículas el lecho puede estar a diferente

temperatura.

Para calcular W mediante la ecuación 2.61, ϕ''_L (que es la expresión idónea del módulo de Thiele) y η deben estimarse en una serie de posiciones axiales (o escalones), ya que cada uno de ellos depende de c_A y T ; $(-r'_A)_{obs}$ se calcula a partir de η y $(-r'_A)_{int}$ en cada escalón. Para operación adiabática, podría emplearse el siguiente algoritmo:

- 1) Seleccionar un valor de X_A
- 2) Calcular T mediante la forma integrada del balance de energía (ecuación 2.20). En este caso T_2 y X_{2A} son la temperatura y conversión en la zona de reacción escogida.
- 3) Calcular $(-r'_A)_{int}$ para X_A y T mediante la ecuación cinética
- 4) Calcular ϕ''_L . Si es necesario, usar ρ_L para convertir k de base másica a volumétrica.
- 5) Calcular η a partir de ϕ''_L .
- 6) Calcular $(-r'_A)_{obs}$.
- 7) Repetir los pasos 1 a 6 para cada valor de X_A comprendido entre $X_{A,entrada}$ y $X_{A,salida}$.
- 8) Calcular W mediante la ecuación 6.61.

Como alternativa al uso del factor de eficacia, η , puede obtenerse en el laboratorio una evaluación empírica de $(-r'_A)_{obs}$ en diferentes reactores o plantas piloto. Debe emplearse el mismo catalizador (tamaño, forma, etc) e intervalos de condiciones de operación que las esperadas para operación industrial. Una desventaja del uso de una ecuación empírica es que no puede generalizarse a diferentes tamaños de partícula (excepto en circunstancias especiales) o a lugares con diferente ρ_L . Además no puede extrapolarse con confianza fuera de las condiciones en las que se ha obtenido.

2.4. Modelos unidimensionales versus bidimensionales.

En reacciones fuertemente exotérmicas pueden desarrollarse gradientes radiales y axiales de temperatura en el lecho, resultado de la interacción positiva entre velocidad de reacción y temperatura. La temperatura se eleva más rápidamente en el centro del lecho ($r = 0$), si hay transmisión de calor en la pared. El gradiente de concentración también puede estar influenciado por la dispersión radial. La modelización cuantitativa de los gradientes radiales requiere un modelo bidimensional. Las reacciones con efectos térmicos pequeños, ya sea por dilución de reactantes o porque la entalpía de reacción es reducida, no desarrollan gradientes radiales significativos, en cuyo caso un modelo unidimensional basta normalmente para simular el proceso y modelizar el reactor.

Los sistemas que requieren un tratamiento bidimensional son sensibles a los parámetros del modelo y, como resultado, los coeficientes de transporte (k_e y D_e) deben conocerse bien. Por consiguiente, un modelo unidimensional se usa habitualmente para diseño preliminar y, a continuación, se usa el modelo bidimensional. En sistemas con gradientes térmicos, pueden utilizarse modelos unidimensionales sofisticados que usan valores medios apropiados basados en un perfil de temperatura radial (supuesto) normalmente parabólico. Estos modelos proporcionan la mejor temperatura para incluirla en un modelo unidimensional y para estimar la velocidad de reacción. Reproducen los perfiles de temperatura razonablemente bien, siempre que los perfiles de temperatura no sean grandes, pero en general fallan si la reacción es muy exotérmica y su energía de activación muy elevada (Carberry y White, 1969). Es preferible alcanzar un diseño final que evite situaciones en las que exista una sensibilidad extrema a las condiciones, desde consideraciones económicas y de seguridad.

A continuación se derivarán las ecuaciones de continuidad y de energía para un modelo de RCLF pseudo-homogéneo y bidimensional. Para un volumen de control como el de la Figura 2.6 (b) y bajo las hipótesis siguientes:

- 1) La reacción es $A(g) + \dots \longrightarrow$ productos.

- 2) Operación en estado estacionario
- 3) Densidad de fluido no necesariamente constante.
- 4) $c_A = c_A(z,r)$; $T = T(z,r)$
- 5) La velocidad lineal, $u = u(z)$; esto es, G , D_{er} y k_{er} son independientes de r . D_{er} y k_{er} son el coeficiente de dispersión radial efectivo y la conductividad térmica radial efectiva, respectivamente.
- 6) c_p del fluido y $(-\Delta H^*)$ son constantes

Ecuación de continuidad. De un balance de materia al elemento de control se tiene la siguiente ecuación en derivadas parciales de segundo orden:

$$D_{e,z} \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} + D_{e,r} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) - \frac{\partial (uc_A)}{\partial z} - \rho_L (-r'_A) = 0 \quad (2,62)$$

$D_{e,z}$ es el coeficiente de dispersión axial efectivo, y todos los términos están en unidades consistentes (mol $A/m^3 \cdot s$). Nótese que u no es igual a la velocidad lineal superficial u_s , como lo sería en un lecho vacío, sino que toma en consideración el volumen de lecho; esto es, $u = q/A_c \text{ m}^3(\text{fluido})/s \cdot \text{m}^2(\text{reactor})$, siendo q el caudal volumétrico de fluido en el espacio interpartícula ($\text{m}^3(\text{fluido})/s$). De forma similar, $D_{e,z}$ y $D_{e,r}$ toman los huecos del lecho en consideración, y sus unidades aparentes, m^2/s , son en realidad $\text{m}^3(\text{fluido})/s \cdot \text{m}$ (reactor).

Balance de energía. De un balance de energía en el volumen de control se tiene una ecuación en derivadas parciales de segundo orden:

$$k_{e,z} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + k_{e,r} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - G \hat{c}_p \frac{\partial T}{\partial z} - \rho_L r' (\Delta \hat{H}^*) = 0 \quad (2,63)$$

donde k_{er} es la conductividad térmica axial efectiva.

Las condiciones límite para la integración de las ecuaciones 2.62 y 2.63 son (recipiente cerrado):

$$\text{En } z = 0, \quad u(c_{A,0} - c_A) = -D_{e,z} \frac{dc_A}{dz} \quad (2,64)$$

$$\text{y} \quad G \hat{c}_p (T_0 - T) = -k_{e,z} \frac{dT}{dz} \quad (2,65)$$

(Derivadas de las condiciones límite de Danckwerts)

En $z = L$, se considera que no hay contribución de la dispersión axial al flujo de salida, por lo tanto:

$$\frac{dc_A}{dz} = \frac{dT}{dz} = 0 \quad (2,66)$$

$$\text{En } r = 0, \quad \frac{\partial c_A}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (2,67)$$

$$\text{En } r = R, \quad \frac{\partial c_A}{\partial r} = 0 \quad (2,68)$$

$$y \quad -k_{er} \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R} = U (T_{r=R} - T_s) \quad (2,69)$$

T_s es la temperatura en el exterior del tubo.

Las ecuaciones de continuidad y de la energía para los modelos pseudo-homogéneos más simples (flujo en pistón, flujo en pistón con dispersión axial y flujo en pistón con dispersión radial) se obtienen directamente de las ecuaciones diferenciales anteriores. El modelo de flujo en pistón ideal se ha empleado en el punto 2.2.

Coefficientes de difusión efectivos para el reactor. Los coeficientes de difusión axial y radial en el reactor pueden estimarse mediante la expresión:

$$D_{e(z,r)} = u d_p \left(\frac{0,7}{M} + \frac{C_1}{1 + M C_2} \right) \quad (2,70)$$

$$M = \text{Re}' \cdot \text{Sc} = \left(\frac{u \rho d_p}{\mu_f} \right) \left(\frac{\mu_f}{\rho D_{A,f}} \right) \quad (2,71)$$

M es el producto de los módulos de Reynolds y Schmidt, y C_1 y C_2 son constantes que dependen de la geometría del relleno y del tipo de fluido. Experimentalmente se ha establecido que la dispersión axial en reactores de lecho fijo se describe bien si se considera que en los espacios interpartícula existe mezcla perfecta. Es decir el reactor se visualiza como una serie de L/d_p microreactores de mezcla perfecta en serie. Esto conduce a despreciar la dispersión axial para $L/d_p > 50$, siempre que $\text{Re}' > 1$.

Tabla 2.3. Valores de los coeficientes C_1 y C_2 para emplear con la ecuación 2.70

	Líquidos		Gases	
	Partícula esférica	Partícula irregular	Partícula esférica	Partícula irregular
C_1 (longitudinal)	2,5	2,5	0,7	4
C_1 (radial)	0,08	0,08	0,12	0,12
C_2 (longitudinal)	8,8	7,7	5,8	5,1
C_2 (radial)			78 ± 20	

Conductividad térmica efectiva en el reactor. En cuanto a la transferencia de calor en el lecho, el problema se complica al intervenir simultáneamente los mecanismos de convección, conducción y radiación (Figura 7.9, Santamaría, 1999). La convección predomina a bajas temperaturas, y aumenta velozmente con la velocidad del fluido, como pone de manifiesto la ecuación:

$$\frac{h d_p}{k_f} = 2 + 1,1 \text{Pr}^{1/3} \text{Re}^{0,6} = 2 + 1,1 \left(\frac{\hat{c}_p \mu}{k_f} \right) \quad (2,72)$$

La transmisión de calor por conducción tiene lugar en los puntos de contacto entre partículas sólidas, así como a través del fluido estancado en los espacios entre partículas. La radiación en los espacios vacíos contribuye a la transmisión de calor apreciablemente a partir de los 350-400°C. En realidad no se dispone de correlaciones capaces de predecir su influencia con precisión, de manera que la contribución de la radiación suele introducirse como un término adicional que corrige el transporte por conducción y convección.

Como en la mayoría de los casos la contribución axial puede ignorarse, nos centraremos en la contribución radial. En principio puede suponerse que la conductividad efectiva viene expresada como la suma de las contribuciones estática y dinámica, $k_{R,e}$ y $k_{R,d}$. La primera designa la contribución en ausencia de flujo, debida a la conductividad térmica del sólido y del fluido, y la radiación en los espacios entre partículas. El segundo término considera el transporte convectivo en dirección radial. Así pues,

$$k_R = k_{R,e} + k_{R,d} \quad (2,73)$$

Para obtener $k_{R,e}$ puede utilizarse la correlación:

$$\frac{k_{R,e}}{k_g} = 0,67 \varepsilon_L + (1 - \varepsilon_L)^{0,5} A \quad (2,74)$$

donde k_g es la conductividad térmica del gas y A viene dada por:

$$A = \frac{2}{\left(1 - \frac{k_g B}{k_s}\right)} \left[\frac{\left(1 - \frac{k_g}{k_s}\right) B}{\left(1 - \frac{k_g B}{k_s}\right)} \ln \left(\frac{k_s}{B k_s} \right) - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{\left(1 - \frac{k_g B}{k_s}\right)} \right] \quad (2,75)$$

siendo k_s la conductividad térmica del sólido y $B = C \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right)^{1,11}$ (2,76)

C es una constante cuyo valor es 1,25 para esferas, 1,4 para partículas trituradas y 2,5 para cilindros y anillos Raschig. La expresión 2.74 no tiene en cuenta la radiación. Cuando ésta es importante, la expresión que debe utilizarse es:

$$\frac{k_{R,e}}{k_g} = (1 - \sqrt{1 - \varepsilon_L}) \left(1 + \frac{k_{rad}}{k_g} \right) + (1 - \varepsilon_L)^{0,5} A + \frac{(1 - \varepsilon_L)^{0,5}}{\frac{k_g}{k_{rad}} + \frac{k_g}{k_s}} \quad (2,77)$$

siendo k_{rad} el coeficiente equivalente a la conductividad debida a la transmisión de calor por radiación, que puede calcularse (W/mK) como:

$$k_{rad} = \frac{0,23}{(2/e_s) - 1} \left(\frac{T}{100} \right)^3 d_p \quad (2,78)$$

e_s es la emisividad de la superficie sólida. La conductividad dinámica puede calcularse de forma sencilla mediante:

$$k_{R,d} = \frac{\rho \hat{c}_{P,f} d_p \mu}{8 \left[2 - (1 - 2 d_p / d_{reactor})^2 \right]} \quad (2,79)$$

Finalmente, queda la cuestión de la transmisión de calor entre el fluido y la pared del reactor. Es un problema complejo que está relacionado con las perturbaciones de la velocidad del fluido cerca de la pared. A medida que nos aproximamos a la pared la intensidad de la mezcla transversal decrece, y sobre la pared existe una capa laminar cuyo espesor depende de la velocidad local del fluido y de las turbulencias producidas por partículas adyacentes. La expresión 2.80 propuesta por Dixon et al. (1984) permite estimar el coeficiente correspondiente:

$$Nu = \frac{h_p d_p}{k_g} = \left[1 - 1,5 \left(d_{reactor} / d_p \right)^{-1,5} \right] Pr^{1/3} Re^{0,6} \quad (2.80)$$

2.5. Notación

A	área de intercambio de calor, m ²
A,B,C	parámetros en la ecuación 6.74
A _L	superficie de intercambio de calor, lado del lecho (m ²)
A _R	superficie de intercambio de calor, lado del fluido refrigerante (m ²)
A _m	media logarítmica de A _L y A _R (m ²)
A _t	área de intercambio de calor de un tubo en reactor multitubular, m ²
C ₁	Coefficiente para el cálculo de la difusividad efectiva en el lecho
C ₂	Coefficiente para el cálculo de la difusividad efectiva en el lecho
c _A	concentración de reactante A, mol/m ³
c _{A,f}	concentración de reactante A en la fase fluida, mol/m ³
c _{A,0}	concentración de reactante A al inicio del reactor, mol/m ³
\hat{C}_p	capacidad calorífica molar, J/mol·K
\hat{c}_p	capacidad calorífica, J/g·K
D	diámetro del lecho (o reactor), m. Asimismo, diámetro de la carcasa en un reactor multitubular.
D _{A,f}	difusividad del compuesto A en el fluido que rodea a la partícula, m ² /s
D _e	difusividad efectiva en el lecho (m ² /s)
d _p	diámetro de partícula, mm
d' _p	diámetro efectivo (o equivalente) de partícula, mm
d _t	diámetro de un tubo (reactor multitubular), cm
e	espesor de la pared de un tubo, cm
e _s	emisividad de la superficie del catalizador
f	factor de fricción
G	velocidad másica, kg/s·m ²
h _L	coeficiente de transmisión de calor del lado del lecho (kJ/m ² ·s·K)
h _R	coeficiente de transmisión de calor del lado del fluido refrigerante (kJ/m ² ·s·K)
K _i	constante termodinámica de equilibrio de la reacción
K _j	constante de equilibrio de adsorción del compuesto j
k _e	conductividad térmica efectiva del lecho
k _i	coeficiente de velocidad de la reacción i, mol/kg·s
k _t	conductividad térmica de la pared del tubo (kJ/m·s·K)
L	longitud del lecho (o reactor), m
L _t	longitud de un tubo (reactor multitubular), m
L _p	longitud de partícula, mm
M	producto de los módulos de Reynolds (de partícula) y Schmidt
P	presión, atm

Pr	módulo de Prandtl
\dot{Q}	caudal de calor, J/s
q	caudal volumétrico de fluido, m ³ /s
R	radio del reactor, cm
R	razón de recirculación, adimensional
R _A	caudal de generación de A, mol/s
R _i	velocidad extensiva de reacción, mol/s
Re'	número de Reynolds definido respecto el diámetro efectivo de partícula
r	distancia desde el eje del reactor al punto considerado, cm
-r _A	velocidad de reacción por unidad de volumen de lecho, mol/s·m ³
r' _i	velocidad intensiva de la reacción i, mol/kg·s
-r' _A	velocidad de reacción por unidad de masa de catalizador, mol/s·Kg
S	área de la sección transversal (normal al flujo) del reactor, m ²
Sc	módulo de Schmidt
T	temperatura, K
T*	temperatura de referencia
T _f	temperatura del fluido, K
T _R	temperatura del fluido que refrigera (o calienta) el reactor
u _s	velocidad superficial del fluido basada en la sección transversal del lecho, m/s
U	coeficiente global de transmisión de calor, J/m ² ·K
V	volumen del lecho (o reactor), m ³
V _t	volumen de un tubo de catalizador (reactor multitubular), m ³
W	masa de catalizador, kg
W _t	masa de catalizador de un tubo (reactor multitubular), kg
w	caudal másico de fluido, kg/s
w _t	caudal másico de fluido por tubo (reactor multitubular), kg/s
w _A	caudal molar de A, mol/s
w _{A,0}	caudal molar de referencia para cálculo en reactor con recirculación, mol·s ⁻¹
(w _{A,0}) _t	caudal molar de alimento por tubo (reactor multitubular), mol·s ⁻¹
w _T	caudal molar total del alimento, mol/s
X _A	conversión relativa de reactante A.
x	distancia desde la entrada del reactor en dirección axial (profundidad del lecho), m
z	distancia desde la entrada del reactor en dirección axial (profundidad del lecho), m
$\Delta\hat{H}^*$	entalpía de reacción, kJ/mol
- ΔP	pérdida de presión en el reactor, atm
ε_L	fracción de huecos (porosidad) del lecho
ϕ''_L	módulo de Thiele generalizado a cinéticas potenciales y a cualquier geometría
η	eficacia de partícula
η_g	eficacia global
μ_f	viscosidad del fluido, kg/m·s
$\nu_{i,A}$	coeficiente estequiométrico de A en la reacción i
ρ_f	densidad del fluido, kg/m ³
ρ_L	densidad aparente del catalizador (o densidad de lecho), kg/m ³
ρ_p	densidad de partícula de catalizador, kg/m ³
ρ_s	densidad de esqueleto del catalizador (del sólido), kg/m ³

2.6. Problemas

1. La cinética de la reacción catalítica $A \leftrightarrow R + S$ viene dada por
$$r = \frac{kK_A (p_A - p_R p_S / K)}{(1 + K_A p_A + K_R p_R + K_S p_S)^2}$$

La reacción se lleva a cabo en un reactor isoterma de lecho fijo a 275°C. El alimento contiene 0,155 mol de agua por mol de reactante, y se desea procesar un caudal total de alimento de 4,2 kmol/h. El agua no se adsorbe sobre el catalizador y actúa como disolvente inerte. El reactor está constituido por un tubo de diámetro $D_{\text{tubo}} = 0,05 \text{ m}$.

- Si el reactor sigue el modelo de flujo en pistón, calcúlese la longitud del reactor necesaria para alcanzar una conversión a la salida del 40 % si trabaja a presión constante de 3 atm.
- ¿Y para alcanzar una conversión del 50%?

A 275°C, $k = 4,36 \text{ kmol/kg}\cdot\text{h}$, $K = 0,6 \text{ atm}$, $K_A = 0,43 \text{ atm}^{-1}$ y $K_R + K_S = 2,9 \text{ atm}^{-1}$. La densidad aparente del catalizador, ρ_L , es 1500 kg/m^3 .

Resp: a) 3,32 m; b) No puede alcanzarse una conversión del 50% en las condiciones de operación

2. La reacción del problema anterior se lleva a cabo en las mismas condiciones en un reactor multitubular con el catalizador en los tubos. La longitud de cada tubo es 3 m. El alimento total por tubo es 4 kmol/h. Se desea una producción de 20000 Tm/año de R. El peso molecular de R es 44 g/mol. Determinar el número de tubos necesarios para alcanzar la producción deseada.

Resp: 42 tubos

3. Una reacción de isomerización $A \leftrightarrow B$ se lleva a cabo en presencia de un catalizador sólido. A una temperatura dada, la ecuación cinética que representa la reacción es:

$$r [\text{kmol} / \text{kg}\cdot\text{min}] = \frac{0,5 (p_A - 0,2 p_B)}{1 + 4 p_B} \text{ donde } p_A \text{ y } p_B \text{ vienen dadas en atm.}$$

¿Qué longitud ha de tener un reactor isoterma de lecho fijo de 2" de diámetro para tratar 2,5 kmol/min de A a 2 atm de presión parcial y obtener una conversión del 75%?

La densidad aparente del catalizador es $0,8 \text{ g/cm}^3$.

Resp: 15m

4. A 700°C la velocidad de reacción de descomposición en fase gaseosa $A \leftrightarrow 3R$ sobre un catalizador sólido viene dada por $r (\text{mol} / \text{h}\cdot\text{g}) = k c_A$; $k = 10 \text{ L} / \text{h}\cdot\text{g}$. Se construye una planta piloto que consta de un reactor tubular de lecho fijo de 1" de diámetro interno. La planta emplea 25% de partículas de catalizador y 75% de un sólido inerte para asegurar la isotermicidad del reactor. El catalizador y el sólido inerte son porosos, de densidad $\rho_S = 2 \text{ g/cm}^3$. Fracción de huecos del lecho = 50%. Calcular la longitud del reactor para que $p_{A,\text{sal}} = 0,111 p_{A,\text{ent}}$ si la alimentación es de 400 mol/h y está formada por 50% de A y 50% de gas inerte (en volumen) a 8 atm y 700°C

Resp: 7,62 m

5. La hidratación de etileno en fase gaseosa se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo usando partículas esféricas de catalizador (ácido fosfórico depositado sobre Kieselguhr). Se alimenta al reactor etileno y vapor de agua (15 mol de vapor de agua por mol de etileno) a 150°C. En estas condiciones la reacción sigue una cinética de pseudo-primer orden:

$C_2H_4 (g) + H_2O (g) \rightarrow C_2H_5OH (g)$; $r (\text{kmol} / \text{kg}\cdot\text{s}) = k c_{\text{etileno}}$ con $k = 0,28 \text{ m}^3 / \text{kg}\cdot\text{s}$ La presión del sistema es de 2 atm. En estas condiciones, la transferencia externa de materia y la difusión en el

catalizador pueden afectar la velocidad de la reacción. Determinar

- El factor de eficacia global a 150°C.
- La conversión que se obtendrá en un reactor isoterma (longitud = 1,2 m; radio = 3").

Para los gases supóngase comportamiento ideal y densidad constante.

Datos: $D_{e,\text{etileno}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

$k_{m,\text{etileno}} = 0,1 \text{ m/s}$.

$d_p = 0,635 \text{ cm}$.

$\rho_p = 1500 \text{ kg/m}^3$.

$\rho_L = 1200 \text{ kg/m}^3$

Caudal de alimento = 0,25 m³/s

Resp: a) $k\eta_g = 1,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{kg}\cdot\text{s}$. b) $X_A = 0,736$

6. En una planta piloto, que incorpora un reactor catalítico de lecho fijo, se prueban catalizadores de craqueo utilizando como reacción modelo el craqueo de cumeno (isopropilbenceno) a benceno y propeno. Un día se prueba un catalizador comercial de sílice-alúmina trabajando de forma isobara e isoterma. El cumeno puro se vaporiza y entra en el reactor a 630°C y 2 atm, a razón de 2 kg de cumeno/kg·s. La reacción sigue una cinética de primer orden irreversible. Para los datos que se indican, determinar: Suponiendo que no hay perfiles de temperatura ni en la partícula ni en la película ¿Cuánto vale el producto $k\eta_g$? La conversión de cumeno en el reactor

Datos: Catalizador: $d_p = 2 \text{ mm}$; $\rho_p = 1200 \text{ kg/m}^3$; $D_{e,A} = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$; $k_{ef} = 0,6 \text{ W/m}\cdot\text{s}$ Reacción: $\Delta\hat{H}_R$ (630°C) = 64 kJ/mol; $k = 0,03 \text{ m}^3/\text{kg}\cdot\text{s}$ Película: $k_{m,A} = 0,1 \text{ m/s}$; $h = 400 \text{ W/m}^2/\text{K}$

Resp: a) $k\eta_g = 1,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{kg}\cdot\text{s}$. b) $X_A = 0,736$

7. La reacción de isomerización irreversible de primer orden $A \leftrightarrow P$ ($\Delta\hat{H}_R = -10,86 \text{ kcal/mol}$) tiene lugar en un reactor de lecho fijo a 85°C y 8 atm. En estas condiciones el coeficiente cinético de la reacción es 1,2 L/kg·s. Todos los compuestos presentes son gases y se comportan idealmente. El catalizador es poroso. En su interior la difusividad efectiva de A es $6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Las partículas pueden considerarse esferas de 8 mm de diámetro. La densidad de las partículas de catalizador es 2,0 kg/L. Se alimentan al reactor 20 m³/h de una mezcla de A y de un gas inerte, con una fracción molar de A de 0,3. En las condiciones de reactor, el coeficiente de transferencia externa de materia, $k_{m,A}$, es 0,0067 m/s. El reactor trabaja de forma isobara e isoterma en las mismas condiciones en las que se introduce el alimento. Calcular:

- La masa de catalizador necesaria para que la concentración de A a la salida del reactor sea 12 mol/m³
- El caudal de calor a intercambiar para que el sistema funcione en estas condiciones

Resp: a) $W = 13,5 \text{ kg}$. b) -4200 kcal/s

8. Se ha de diseñar un reactor de flujo en pistón con intercambiadores de calor internos de forma que el fluido siga la curva de progresión óptima de temperatura. El alimento es un gas (0,1 m³/s, a 24,6 atm y 300 K) y la reacción la del gráfico del problema anterior. Hallar las condiciones de operación a lo largo del reactor y la cantidad total de catalizador necesario para un alimento de A puro si se desea alcanzar una conversión del 95%, siendo la temperatura máxima permisible (T_{max}) 850 K. Realizar un gráfico que muestre cómo varían a lo largo del reactor la temperatura, la conversión y el caudal de calor a eliminar. Utilizar intervalos del 10% de la longitud del reactor. Indicar asimismo el caudal de calor a intercambiar antes y después del reactor.

Resp: 915 kg. 2200 kJ/s y -1550 kJ/s

9. Se desea utilizar un sistema de dos reactores adiabáticos de lecho fijo ($T_{\max} = 900\text{K}$) para tratar $0,1 \text{ m}^3/\text{s}$ de un alimento gaseoso a $24,6 \text{ atm}$ y 300 K . Los datos cinéticos y termodinámicos de la reacción aparecen en el gráfico adjunto. Para un alimento 40% molar de A – 60% molar inertes y un objetivo de conversión de A del 95% , preparar un esquema de diseño (indicar el peso de catalizador necesario, localización de los intercambiadores de calor, caudales de calor asociados y temperatura de la corriente de salida) si el reactor es de flujo en pistón sin recirculación, de flujo en pistón con recirculación (indicar el valor de R). Comparar estos resultados con los correspondientes a la solución extrema $R = \infty$.

Resp:

10. Un alimento gaseoso (300 K , $24,6 \text{ atm}$, $0,1 \text{ m}^3/\text{s}$) reacciona en un sistema consistente en dos reactores adiabáticos de lecho fijo. Después de la primera etapa la conversión es del 70% , después de la segunda 85% . Entre ambas etapas se inyecta un gas frío inerte $\hat{C}_{p,\text{inerte}} = 40 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. Realizar un esquema de diseño indicando temperaturas, caudales de calor, masas de catalizador y caudal de gas inerte, para un alimento consistente en 50% de A – 50% inertes y gas inerte inyectado a $24,6 \text{ atm}$ y 350 K .

Resp:

11. Una reacción exotérmica de primer orden $A \leftrightarrow B$ se lleva a cabo en un reactor catalítico de lecho fijo adiabático que opera de forma isobara. El lecho tiene un radio de $1,25 \text{ m}$ y 4 m de longitud. El alimento (A puro) tiene una concentración de A de $2,0 \text{ mol/m}^3$, y un caudal de $39,3 \text{ m}^3/\text{s}$. La velocidad de la reacción puede estar limitada por la difusión. Asíumase que la relación entre η y ϕ'' es $\eta = (\tanh \phi'' / \phi'')$. La difusividad es proporcional a $T^{1/2}$ y para las partículas L_e es $0,50 \text{ mm}$. Determinar la conversión fraccional de A y la temperatura de salida del lecho. ¿Cuánto cambia la respuesta si se ignora la limitación por difusión? ¿Y si se asume un factor de eficacia constante basado en las condiciones de entrada?

Datos: $T_0 = 495^\circ\text{C}$; $D_{e,A} = 0,1 \text{ cm}^2/\text{s}$ a 495°C ; $k = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}\cdot\text{s}$ a 495°C ; $E_A = 125,6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta\hat{H}_R = -85 \text{ kJ/mol}$; $w = 26 \text{ kg/s}$; $\rho_L = 700 \text{ kg/m}^3$; $\rho_P = 2500 \text{ kg/m}^3$; $\hat{C}_P = 2,4 \text{ J/g}\cdot\text{K}$

Resp: $X_A = 0,424$ y $T_s = 813,9 \text{ K}$; $X_A = 0,504$ y $T_s = 822,0 \text{ K}$; $X_A = 0,453$ y $T_s = 816,6 \text{ K}$

12. Para un convertidor de SO_2 en una planta de 1000 Tm/día de H_2SO_4 (base 100% H_2SO_4 puro) calcular:a) La masa de catalizador (V_2O_5) necesaria para la primera etapa de un reactor adiabática de cuatro etapas, si la temperatura del alimento T_0 es 430°C , y la conversión fraccional a la salida de la primera etapa es $0,687$. La composición molar del alimento es SO_2 $9,7\%$, O_2 $11,5\%$ y N_2 79% .b) La longitud (L/m) y el diámetro (D/m) de la primera etapa del reactor

Datos: La velocidad de reacción viene dada por: $(-r_{\text{SO}_2}) = k_{\text{SO}_2} \left(\frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{SO}_3}} \right)^{1/2} \left[P_{\text{O}_2} - \left(\frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} K_P} \right)^2 \right]$ La

dependencia de k_{SO_2} con la temperatura es:

T/°C	416	429	437	458	488	504	525	544
$10^6 k_{\text{SO}_2}$ (mol $\text{SO}_2/\text{g}\cdot\text{s}\cdot\text{atm}$)	1,43	2,23	5,34	11,1	17,7	28,0	38,6	37,7

Suponer $K_P = 7,97 \cdot 10^{-5} \exp(12100/T)$. $\rho_L = 500 \text{ kg/m}^3$; $\varepsilon_L = 0,40$; $\mu_f = 4 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}\cdot\text{s}$; $\hat{C}_P = 0,94 \text{ J/g}\cdot\text{K}$. La conversión es $0,98$ en la cuarta etapa. $P_0 \cong 101 \text{ kPa}$; $\Delta\hat{H}_R = -100 \text{ kJ/mol}$; ΔP permisible $2,5 \text{ kPa}$

Resp:

13. Supóngase que las condiciones de operación de un convertidor de SO_2 de cuatro etapas, de operación adiabática y refrigeración entre etapas, son las que se dan en la tabla siguiente. Las restantes condiciones de operación son: $P = 1$ bar, la composición molar del alimento es 9,5% SO_2 , 11,5% O_2 y 79% N_2

Etapa	$T_{\text{ent}} (\text{°C})$	$T_{\text{sal}} (\text{°C})$	$X_{\text{SO}_2, \text{sal}}$	$(-r_{\text{SO}_2, \text{sal}}) (\text{mol/g}\cdot\text{s})$
1	430	614	68,7	$5 \cdot 10^{-7}$
2	456	515	90,7	$1 \cdot 10^{-7}$
2	436	452	97	$3 \cdot 10^{-8}$
4	430	433	98	$\approx 10^{-8}$

- Para extraer la máxima energía en un re-hervidor aguas abajo, se propone que la temperatura del alimento se reduzca de 430 a 410°C. ¿Cuál podría ser el efecto de este cambio en la conversión de la primera etapa (no se hacen más cambios)? Explicar sin realizar cálculos, pero con la ayuda de un gráfico, si puede el cambio puede realizarse.
- Para sacar ventaja de las mayores velocidades de reacción, se propone que la temperatura del alimento aumente de 430 a 450°C, ¿Cuál sería la principal consecuencia? Explicar sin hacer cálculos si el cambio puede realizarse
- En qué etapas puede esperarse que el factor de eficacia (η) sea próximo a 1 y en cuales < 1
- Si la cantidad de catalizador necesaria para la segunda etapa se estima en 44.000 kg (según los datos del problema anterior), cuál sería la cantidad si el diámetro de las partículas se cambiara de 8 a 5 mm. Explíquese.

Resp:

Etapa	$T_{\text{ent}} (\text{°C})$	$T_{\text{sal}} (\text{°C})$	$X_{\text{CO}, \text{sal}}$	$X_{\text{CO}, \text{sal}}$
1	573	639	0,780	0,0286
2	509	516	0,862	0,0179
2	406	415	0,958	0,0055

14. Se diseña un reactor de lecho fijo de varias etapas para producir H_2 a partir de CO y vapor de agua. El objeto es diseñar el reactor de forma que la corriente de salida contenga menos de 0,6% molar de CO (base seca). La temperatura de salida de cada etapa es 10 K inferior a la temperatura máxima de equilibrio para dicha etapa. Mediante intercambiadores de calor se reduce la temperatura entre la 1ª y 2ª etapa en 130 K, y 110 K entre etapas de la 2ª en adelante. El catalizador se desactiva significativamente si la temperatura sobrepasa 475 °C. Determinar el número de etapas necesarias, y las condiciones de salida de cada etapa, para los datos siguientes:

Caudal de alimento (base seca) = 3,5 mol/s

Razón molar vapor de agua a CO en el alimento = 6:1

$\hat{C}_p = 2,12 \text{ J/g}\cdot\text{K}$; $\Delta\hat{H}_R = -39,9 \text{ kJ/mol}$; $T_0 = 300^\circ\text{C}$

$K_{\text{eq}} = 0,008915 \cdot \exp(4800/T)$; $k = 0,779 \cdot \exp(-4900/T) \text{ mol CO/kg}\cdot\text{s}\cdot\text{bar}^2$

Composición del alimento (base seca): 13% CO, 7,0% CO_2 , 56,8% H_2 y 23,2% N_2

Resp:

15. Determinar la cantidad de catalizador necesaria en cada una de las etapas del reactor del problema anterior dados los datos adicionales siguientes:

$P_0 = 2760 \text{ kPa}$; $(-\Delta P_{\text{max}}) = 70 \text{ kPa}$

$\rho_L = 1100 \text{ kg/m}^3$; $\rho_P = 2000 \text{ kg/m}^3$

$(-r_{\text{CO}}) = k \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} / K_{\text{eq}} \right)$

Las partículas de catalizador son láminas semi-infinitas 6 mm x 6mm con todas sus caras permeables.

Resp:

16. En el proceso German para producir anhídrido ftálico, el naftaleno pasa sobre V_2O_5 (sobre sílica gel) a unos 350°C . La velocidad de reacción puede representarse empíricamente por:

$$r(\text{mol} / \text{h}\cdot\text{lb}) = 305 \cdot 10^5 p^{0,38} \exp(-28000 / RT) \quad T \text{ viene dada en K, y } p \text{ en atm.}$$

El alimento es 99,9% molar en aire y 0,1% en naftaleno. Aunque tiene lugar (en parte) una completa oxidación a CO_2 y agua, puede asumirse satisfactoria-mente que la única reacción (si la temperatura no excede 400°C) es $C_{10}H_8 + 4,5 O_2 \rightarrow C_8H_4O_3 + 2 H_2O + 2 CO_2$

La entalpía de la reacción es $\Delta\hat{H}_R = -6300$ Btu/lb de naftaleno. No obstante se recomienda tomar un valor de -7300 Btu/lb para tener en cuenta el incremento de energía liberada por la pequeña cantidad de oxidación total. Las propiedades de la mezcla reaccionante pueden tomarse como las del aire.

Se diseña un reactor para operar con una conversión del 80% y tener una producción de anhídrido ftálico de 6000 lb/día. Será un reactor multitubular con sal fundida circulando por la carcasa del reactor. La temperatura de entrada será 340°C y la sal fundida mantendrá las paredes internas de los tubos del reactor a 340°C .

Determinar las curvas temperatura vs. Profundidad del lecho de catalizador para tubos de 1, 2 y 3" de diámetro interno. Asimismo, determinar que longitud pueden tener los tubos sin exceder la temperatura máxima de 400°C . El catalizador serán cilindros de $0,20 \times 0,20$ " y la densidad del lecho puede tomarse como 50 lb/ft³ para cada tubo. La velocidad másica superficial a la largo de los tubos será 400 lb/h·ft² de área de tubo. Emplear el modelo unidimensional.

Resp:

17. La velocidad de reacción de la hidrogenación catalítica de CO_2 a metano

$$\text{es } r_{\text{CO}_2} = \frac{k p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^4}{(1 + K_1 p_{\text{H}_2} + K_2 p_{\text{CO}_2})^5} \quad p_{\text{CO}_2} \text{ y } p_{\text{H}_2} \text{ son las presiones parciales de } \text{CO}_2 \text{ y } \text{H}_2 \text{ en atm. A una presión}$$

total de 30 atm y 314°C los valores de las constantes son: $k = 7$ kmol/kg·h·atm⁻⁵, $K_1 = 1,73$ atm⁻¹ y $K_2 = 0,3$ atm⁻¹. Para un reactor tubular isoterma de lecho fijo con un caudal de alimento de 100 kmol/h de CO_2 y la cantidad estequiométrica de H_2 , calcular la masa de catalizador necesaria para alcanzar una conversión del 20% de CO_2 . Suponer despreciable el cambio de caudal molar debido a la reacción. ¿Cuál será el error cometido al realizar la suposición?

Resp: 248,7 kg

18. En un reactor de lecho fijo (diámetro 6", longitud 10 pies) tiene lugar a 300°C la reacción de isomerización reversible de 1-buteno a isobuteno: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \text{ (A)} \rightleftharpoons i - \text{C}_4\text{H}_8 \text{ (B)}$

a) La reacción es de primer orden en ambos sentidos. Demostrar que si las transferencias externa e interna de materia afectan la velocidad de reacción, ésta puede expresarse por

$$r = k\eta_g \left(c_{A,f} - \frac{c_{B,f}}{K} \right) = \frac{c_{A,f} - \frac{c_{B,f}}{K}}{\frac{1}{k\eta} + \frac{1}{k_{m,A} a_m} + \frac{1}{K k_{m,B} a_m}} \quad \text{donde: } k = \text{coeficiente de velocidad de}$$

reacción $K =$ constante de equilibrio, $k_{m,A}$ y $k_{m,B} =$ coeficientes de transferencia de A y B, respectivamente, $c_{A,f}$ y $c_{B,f} =$ concentraciones de A y B en la fase fluida

b) El alimento en A puro (gas) y se alcanza una conversión del 80%. El catalizador, de diámetro de partícula 1 mm, tiene una densidad de 1200 kg/m³, mientras que la densidad aparente del lecho es de 900 kg/m³. Si la eficacia del catalizador es de $0,55$ ¿Qué caudal volumétrico de 1-buteno se está procesando? A la temperatura de trabajo, $k = 4,7$ m³/s·kg, $K = 6,85$, $k_{m,A} = k_{m,B} = 0,0378$ m/s

c) Se pretende aumentar 10 veces el caudal de alimento manteniendo la conversión de A, qué disposición

será más económica: colocar en paralelo el número de unidades necesarias o modificar la longitud del reactor actual.

Nota: suponer que el número de Reynolds es siempre > 10

Resp: 3,57 m³/s.

19. La velocidad de la deshidrogenación de etilbenceno (peso molecular 106 g/mol) en función de las presiones parciales de reactante y productos:

$$-r_{EB} = k \left(p_{EB} - \frac{p_S p_H}{K} \right) ; \log_{10} k = -\frac{4770}{T} + 1,54$$

Los subíndices EB, S y H se refieren, respectivamente, al etilbenceno, stireno e hidrógeno. Las unidades de k son kmol/s·kg·atm y la temperatura T se expresa en K. La constante de equilibrio K varía en función de la temperatura según los valores de la tabla siguiente:

T (K)	673	773	873	973
K (atm)	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,23	1,4

Usando el modelo unidimensional sin dispersión axial calcular la cantidad de catalizador necesaria para producir 1000 kg/día de estireno. El reactor operará adiabáticamente y consistirá en tubos verticales de 1,2 m de diámetro rellenos con pellets de catalizador. Las especificaciones son las siguientes:

Temperatura del alimento = 625°C

Densidad aparente del lecho = 1440 kg/m³

Presión media en los tubos = 121 kPa

Entalpía de reacción = $1,4 \cdot 10^{-3}$ kJ/kmol

Caudal de etilbenceno alimento = $1,7 \cdot 10^{-3}$ kmol/s

Caudal de vapor de agua calefactor = 0,034 kmol/s

Capacidad calorífica media de reactante y productos (vapor) = 2,8 kJ/kg

Resp:

3. REACTORES CATALITICOS DE LECHO FLUIDIZADO

3.1 Hidrodinámica de la fluidización

Un lecho fluidizado es un lecho de partículas sólidas en suspensión por efecto del flujo ascendente de un fluido. Dependiendo del tipo de fluido se pueden distinguir dos tipos de lechos fluidizados: el gas-sólido y el líquido-sólido. No obstante, casi todas las aplicaciones comerciales conciernen a sistemas gas-sólido, que será el sistema tratado en este capítulo.

En la figura 3.1-1 se observan sucesivos estados del sistema gas-sólido a medida que aumenta la velocidad de paso del gas. En el estado (a), el lecho de partículas permanece estático comportándose como un lecho fijo. En el (b), el lecho está expandido con una distribución relativamente uniforme de las partículas, que, a su vez, presentan un movimiento caótico. No se observan burbujas de ningún tipo y tamaño. En el estado (c), correspondiente a velocidades del fluido mayores que en (a) y (b), el lecho se ha vuelto a expandir debido a la presencia de burbujas de fluido. En el estado (d), debido a la elevada velocidad se forman grandes burbujas que pueden llegar a ocupar todo el diámetro del reactor, y se puede iniciar ya el arrastre de las partículas. Finalmente en (e), se muestra el arrastre de las partículas fuera del reactor.

El movimiento aleatorio de las partículas causado por el flujo del fluido en el estado (b) sólo se puede conseguir si la velocidad del fluido excede un cierto límite. Este límite se llama generalmente *velocidad mínima de fluidización*. Por encima de esta velocidad el lecho se pone en movimiento y se expande.

En los sistemas fluidizados, el sólido adquiere propiedades parecidas a las de un líquido como, por ejemplo, la viscosidad. Otras propiedades interesantes que adquiere el lecho fluidizado parecidas a las del líquido son: la de mantener la superficie horizontal al inclinar el contenedor y la circulación del sólido al perforar la pared. La buena agitación del sólido, provocada por las burbujas, junto con el pequeño tamaño frecuente de partículas (50-250 micrones), hace que sean despreciables los gradientes de materia y de calor tanto en el reactor como en las partículas. De ello resulta un reactor que normalmente es isoterma y que no suele presentar problemas importantes de transferencia interna de materia en el sólido.

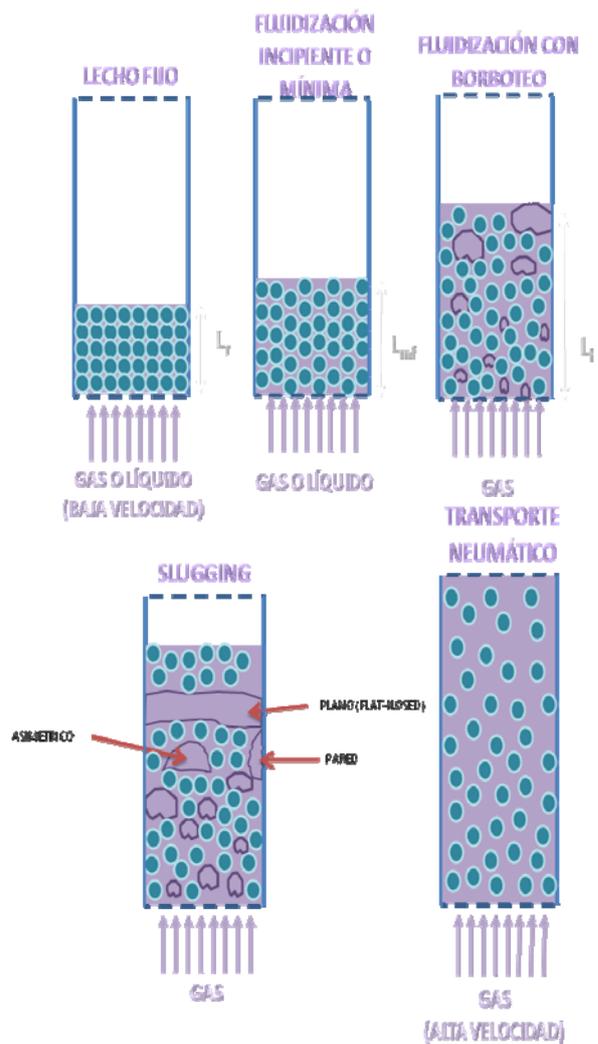


Figura 3.1-1: Varios estados de contacto entre carga sólidos y un fluido

Por otro lado, dado que se comporta como un líquido se facilita su manejo y transporte mecánico o "bombeo". La desventaja es que el gas normalmente fluye en forma de burbujas y no está mezclado reduciéndose el contacto. También es posible que la agitación vigorosa del sólido origine su atrición y la erosión de las paredes y dispositivos internos del reactor. Sin embargo, las ventajas suelen sobrepasar a las desventajas, por lo que estos tipos de dispositivos son ampliamente usados. Sin embargo, la falta de modelos reales de flujo y contacto hacen complicado el cambio de escala.

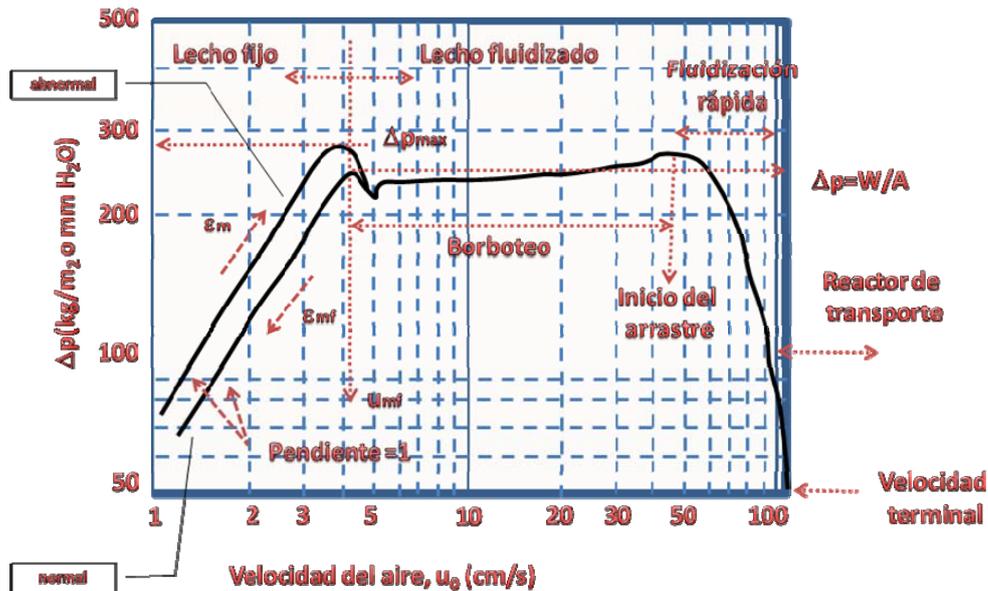


Figura 3.1-2: Pérdida de presión a lo largo del lecho en función de la velocidad del gas.

Por lo que hace referencia a la pérdida de presión en el lecho hasta que aparece la fluidización, los lechos fluidizados con un gas presentan dos tipos de comportamiento. Puede suceder que enseguida que se alcance la velocidad mínima de fluidización aparezcan burbujas (en este caso la velocidad mínima de borboteo es igual a la mínima de fluidización) la curva de pérdida de presión es "normal" como se observa en la figura 3.1-2. Sin embargo, a veces, una vez sobrepasada la velocidad mínima de fluidización el lecho continúa expandiéndose de forma "anormal" hasta que se alcanza la velocidad mínima de borboteo, u_{mb} , momento en el cual el lecho se colapsa pasando a ser "normal".

Dependiendo de las características del gas y de las partículas de sólido, del distribuidor y de los dispositivos internos, la región de fluidización por borboteo se puede extender en más de un orden de magnitud respecto de la velocidad del gas.

Una vez fluidizado, a medida que la velocidad del gas crece, crece también el tamaño de las burbujas por el efecto de la coalescencia de éstas pudiendo llegar a tener un diámetro tan grande como el del reactor. Estas burbujas se denominan glóbulos o "slugs" y constituyen una gran canalización de paso de gas (bypass) y conllevan grandes fluctuaciones del lecho y de la pérdida de presión. Se admite la presencia de la globalización o slugging cuando el diámetro efectivo de burbuja excede un tercio del diámetro del lecho. La hidrodinámica de los glóbulos es muy distinta a la de las burbujas pequeñas, así, por ejemplo, tienen una menor velocidad. Se pueden formar diferentes tipos de slugs (Figura 3.1-3):

- Glóbulos asimétricos*: fluidización grupo A de la clasificación de Geldart (ver más adelante).
- Flat-nosed slugs*: fluidización de partículas grandes de elevada densidad.
- Glóbulos de pared*: se forman cuando a elevadas velocidades del gas se rompen los glóbulos.

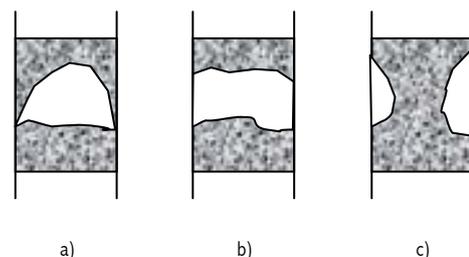


Figura 3.1-3: Diferentes tipos de "slugs"

Este fenómeno junto con el de las canalizaciones suelen originarse en los reactores de laboratorio, y es necesario tener en cuenta que el no realizar una descripción realista de la hidrodinámica puede llevar a modelizaciones que conducen al fracaso en el proceso de escalado. La canalización del gas en forma de

burbujas provoca que la conversión del lecho fluidizado catalítico tenga valores inferiores a las de flujo en pistón e incluso inferiores a las de mezcla perfecta.

También puede usarse un líquido para fluidizar un sólido. En este caso no se suelen formar burbujas sino que el lecho se expande manteniendo una densidad de partículas constante de un punto a otro del recipiente. Desde el punto de vista macroscópico el lecho puede considerarse homogéneo. La razón fundamental para la diferencia de comportamiento entre la fluidización por gases (fluidización agregativa, *aggregative fluidization*) y por líquidos (fluidización particulada, *particulate fluidization*) se cree que fundamentalmente es debida a la razón de densidades sólido-fluido (ρ_s/ρ_F). Si esta es grande se forman burbujas (bubbles y slugs), mientras que si la razón es baja solo se expande el lecho. De este modo, este hecho explica que se puedan encontrar combinaciones líquido-sólido que forman burbujas (tungsteno-agua) y combinaciones gas-sólido que no las formen (fluidización de polvos con gases a presión). Por tanto, en general, la hidrodinámica de los sistemas líquido-sólido son más fácilmente interpretables y el diseño más directo. A pesar de ello, dada la poca frecuencia industrial de estos sistemas, el presente estudio se centra exclusivamente en el diseño de lechos fluidizados con gas.

Con la siguiente Figura 3.1-4, construida por Geldart ("Types of Gas Fluidization", Powder Tech. pp.284-292 (July 1973)), se puede dilucidar el tipo de fluidización que se puede alcanzar a partir del diámetro medio equivalente de partícula (ya que normalmente se tiene una distribución de tamaños de partícula de tipo gaussiana) y las densidades del fluido y del sólido (de la densidad aparente). Es necesario señalar que el trabajo original es sólo aplicable a condiciones ambientales.

Clase A: (Aireables)

Fluidización fácil: corresponde a la fluidización de partículas pequeñas (30-150 μm) y de baja densidad ($<1500 \text{ kg/m}^3$). Tiene un comportamiento "abnormal", $u_{mb} > u_{mf}$, la velocidad de las burbujas es mayor que la de la fase densa, $u_b > u_e$, y la fracción de huecos en la emulsión crece con la velocidad del fluido, $\epsilon_e > \epsilon_{mf}$. Ejemplo: el catalizador de un cracking. Los procesos en los que se trabaja en esta clase tienen un mayor coste de catalizador debido al pequeño tamaño.

Clase B: (Burbujeantes) Fluidización puramente agregativa. Fluidización fácil. Corresponde a la fluidización de partículas con tamaños entre 150 y 500 μm y densidades de partícula entre 1500 y 4000 kg/m^3 . Tiene un comportamiento "normal", $u_{mb} = u_{mf}$ y la fracción de huecos en la emulsión es aproximadamente constante e igual a la mínima de fluidización en un rango normal de velocidad del fluido, $\epsilon_e = \epsilon_{mf}$. Ejemplo: la arena. Este grupo presenta distinto comportamiento según la escala de la unidad y tiene una mayor complejidad de diseño.

Clase C: (Cohesivos) corresponde a polvos ($d_p < 30 \mu\text{m}$ y cualquier densidad) con gran capacidad de cohesión formando agregados que difícilmente se fluidizan y dan lugar a canalizaciones. El considerar que en un lecho fluidizado las partículas flotan y no interaccionan entre ellas es válido sólo para partículas relativamente grandes. Para partículas suficientemente pequeñas aparecen fuerzas de Van der Waals y capilares (que pueden resultar de la condensación de vapor de agua presente en el aire de fluidización. Con una humedad inferior al 8% no aparecen) que las mantienen unidas. Ejemplo: talco, harina, cemento.

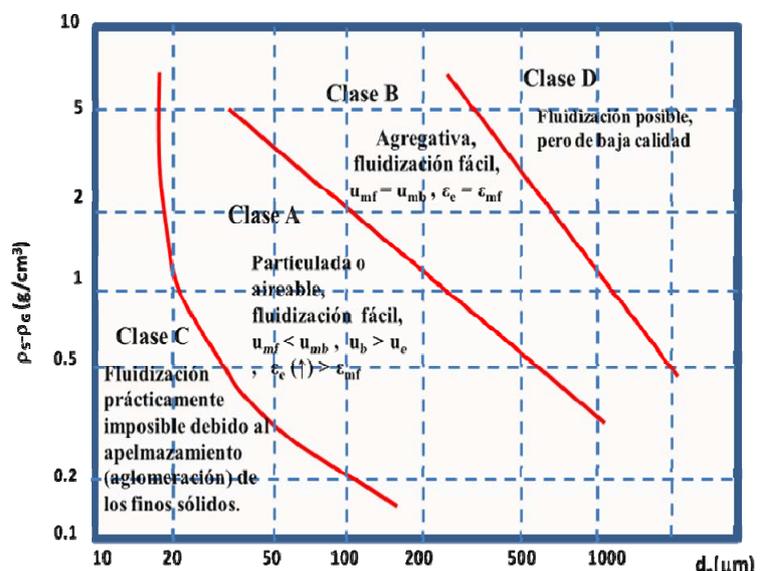


Figura 3.1-4: Clasificación de Geldart de los lechos fluidizados

Clase D: Fluidización posible pero de baja calidad: corresponde a la fluidización de partículas grandes ($d_p > 400 \mu\text{m}$) y/o muy densas ($\rho_p > 1000 \text{ kg/m}^3$). La velocidad del gas en la fase densa es alta, y si se llegan a formar burbujas, éstas tienen una velocidad menor que las de los grupos A y B. Se suelen formar burbujas mal definidas y glóbulos. Ejemplo: perdigones de acero, guisantes secos, combustión de partículas de carbón para reducir costes de trituración.

La presencia excesiva de finos (10-45 micras) provoca dificultades en la fluidización, hay que tener en cuenta que la clasificación de Geldart atiende al tamaño medio de partícula. Se recomienda que los finos no excedan el 20-35%. Cantidades mayores dificultan y encarecen el proceso. Se pueden eliminar los finos antes de introducir el sólido en el reactor. Sin embargo, no se hace por problemas de costes. Puesto que los finos no se retienen en el ciclón se puede aprovechar la operación para llevar a cabo una clasificación del sólido. Sin embargo, este proceder provoca en muchos casos problemas de puesta en marcha, ya que antes de producirse la clasificación se originan problemas de transmisión de calor o taponamientos de los ciclones debido a las fuerzas cohesivas de los finos.

Aunque las propiedades del sólido y las del fluido determinan el tipo de fluidización, hay otros factores que influyen sobre la agitación del sólido, el tamaño de burbuja y la extensión de la heterogeneidad. Estos factores incluyen la geometría del lecho (cuanto más alto y estrecho mayor globulización), el flujo del gas, el tipo de distribuidor y los dispositivos internos. La diferencia de comportamiento (conversión y selectividad) entre una planta pequeña y otra grande reside de forma crítica en el diseño de los dispositivos internos y del distribuidor de gas.

Una vez establecida la viabilidad de la fluidización es necesario conocer tres valores hidrodinámicos que la caracterizan: la velocidad mínima de fluidización, la velocidad de arrastre y la expansión del lecho en función de la velocidad de flujo

3.1.1 Velocidad mínima de fluidización

La velocidad mínima de fluidización se estima utilizando la expresión de Ergun para la pérdida de presión de un fluido que circula a través de un lecho de sólidos. En el momento de la fluidización incipiente, la pérdida de presión se hace independiente de la velocidad de paso y se compensa con el empuje y la fuerza gravitatoria. Considerando que las partículas no se apoyan unas en otras justo en el momento de tránsito de lecho fijo a lecho fluidizado se puede aplicar la ecuación de Ergún para describir la pérdida de presión por unidad de longitud de lecho fijo a partir de las propiedades del fluido y del sólido. Así se tiene,

$$\Delta P A = M_p g = (\rho_p - \rho_F) \varepsilon_{pm} A L_m g$$

$$\frac{\Delta P}{L_m} = A' \left(\frac{\varepsilon_{pm}^2}{(1 - \varepsilon_{pm})^3} \right) \left(\frac{\mu_F u_{mf}}{\bar{d}_p} \right) + B \left(\frac{\varepsilon_{pm}}{(1 - \varepsilon_{pm})^3} \right) \frac{\rho_F u_{mf}^2}{\bar{d}_p} = (\rho_p - \rho_F) \varepsilon_{pm} g$$

siendo: ε_{pm} = fracción de volumen de lecho ocupada por las partículas en la

fluidización ($\text{m}^3 \text{ sólido} / \text{m}^3 \text{ reactor}$)

ρ_p = densidad de partícula

$$\bar{d}_p = \left(\sum \frac{\Delta x_i}{d_{i-1} + d_i} \right)^{-1} \text{ de la curva acumulativa}$$

Δx_i = fracción másica entre dos tamaños

Haciendo la expresión adimensional (multiplicando por $\rho_F \cdot \bar{d}_p^3 / (\mu_F^2 \cdot \varepsilon_{pm})$), y si se usan los valores

experimentales de los parámetros A' ($\epsilon_{pm}/(1-\epsilon_{pm})^3$) y $B(1/(1-\epsilon_{pm})^3)$, los cuales suelen tener respectivamente un valor cercano a 1650 y 24.5, respectivamente, se obtienen las siguientes expresiones en las que aparecen dos números adimensionales, el número de Reynolds y el de Arquímedes:

$$Re_{mf} = 33.7 [(1 + 3.6 \cdot 10^{-5} Ar)^{1/2} - 1]$$

$$Re_{mf} = \frac{\bar{d}_p u_{mf} \rho_F}{\mu_F} \quad Ar = \frac{\rho_F (\rho_p - \rho_F) \bar{d}_p^3 g}{\mu_F^2}$$

$$u_{mf} = \frac{33.7 \mu_F}{\bar{d}_p \rho_F} \left[\left(1 + \frac{3.6 \cdot 10^{-5} (\rho_p - \rho_F) \rho_F \bar{d}_p^3 g}{\mu_F^2} \right)^{1/2} - 1 \right]$$

Estas estimaciones puedan presentar una desviación estándar de $\pm 34\%$. La estimación de la velocidad mínima de fluidización se puede mejorar con ayuda de la determinación experimental, que son las que sirven para definir los valores de 1650 y 24.5. Nótese que la velocidad mínima de fluidización es independiente de la altura de lecho.

La expresión general para partículas cuya geometría viene definida por la esfericidad, ϕ_s , la cual cuantifica su alejamiento de la geometría esférica, es la siguiente

$$\frac{1.75}{\phi_s \epsilon_{mf}^3} \left(\frac{\bar{d}_p u_{mf} \rho_F}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1 - \epsilon_{mf})}{\phi_s^2 \epsilon_{mf}^3} \left(\frac{\bar{d}_p u_{mf} \rho_F}{\mu} \right) = \frac{\bar{d}_p^3 \rho_F (\rho_p - \rho_F) g}{\mu^2}$$

$$\phi_s = \left(\frac{\text{superficie de una esfera}}{\text{superficie de la partícula}} \right)_{\text{ambas para el mismo volumen}}$$

$$\phi_s = 1 \text{ esfera, } 0 < \phi_s < 1 \text{ otras formas}$$

Expresión que en los dos casos extremos de partículas pequeñas y grandes se simplifica de la siguiente manera

$$Re > 1000 \quad u_{mf}^2 = \frac{\phi_s \bar{d}_p (\rho_p - \rho_F)}{1.75 \rho_F} g \epsilon_{mf}^3$$

$$Re < 20 \quad u_{mf} = \frac{(\phi_s \bar{d}_p)^2 (\rho_p - \rho_F)}{150 \mu} g \left(\frac{\epsilon_{mf}^3}{1 - \epsilon_{mf}} \right)$$

El valor de la esfericidad oscila entre 0.5 y 1, siendo normal para sólidos granulares típicos el de 0.6. Las partículas esféricas son las mejores para fluidizar, siendo tanto más difícil cuanto más se alejan de la geometría esférica. En estos casos, las partículas no esféricas tienden a redondearse por efecto de la atrición.

3.1.2 Velocidad de arrastre

La velocidad de arrastre se calcula para el tamaño medio de la fracción de partículas de menor tamaño y para partículas de cualquier geometría mediante la siguiente expresión, en la que se considera que el peso aparente de la partícula es igual a la fuerza de rozamiento:

$$\frac{\pi \bar{d}_p^3}{6} (\rho_p - \rho_f) g = F_T$$

$$Re = \frac{\rho_f \bar{d}_p u_t}{\mu_f} \quad \text{Coeficiente de roz.} = C_D = \frac{F_T}{\rho_f \frac{u_t^2 \pi \bar{d}_p^2}{4}}$$

de donde, en función de C_D , se tiene

$$u_t = \left(\frac{4 g \bar{d}_p (\rho_p - \rho_f)}{3 \rho_f C_D} \right)^{1/2}$$

El coeficiente de rozamiento es una función del Reynolds y para partículas esféricas la relación es analítica,

$$\begin{aligned} \text{(Regimen Stokes) } Re_t < 1 \quad C_D &= \frac{24}{Re} \quad u_t = \frac{(\rho_p - \rho_f) g \bar{d}_p^2}{18 \mu_f} \\ Re_t > 10^3 \quad C_D &\approx 0.43 \quad u_t^2 = 3.1 \frac{\bar{d}_p (\rho_p - \rho_f) g}{\rho_f} \\ 1 < Re_t < 10^3 \quad \ln C_D &= -5.50 + \frac{69.43}{\ln Re_t + 7.99} \quad u_t = \left[\frac{4 (\rho_p - \rho_f)^2 g^2}{225 \rho_f \mu} \right]^{1/3} \bar{d}_p \end{aligned}$$

Se suele decir que para evitar un excesivo arrastre, la velocidad superficial del fluido en el proceso de fluidización debe ser superior a la mínima pero inferior a la de arrastre. Sin embargo, es necesario señalar que en esta afirmación se están comparando dos magnitudes definidas sobre bases diferentes, el tamaño medio de todas las partículas para u_{mf} y el tamaño de la fracción de partículas más pequeñas para u_t . Teniendo en cuenta que en régimen de borboteo la mayor parte del gas pasa a través del lecho en forma de burbujas rápidas con poca fracción de sólidos, se puede tener un lecho fluidizado estable incluso a velocidades superiores a la de arrastre. En la práctica se ha observado que

$$\frac{u_t}{u_{mf}} \approx 10 \quad Re_p > 1000, \text{ para partículas grandes}$$

$$\frac{u_t}{u_{mf}} \approx 90 \quad Re_p < 0.4, \text{ para partículas pequeñas}$$

Puesto que, en general, se usa una velocidad de fluido entre 5 y 30 veces la mínima de fluidización, el riesgo de arrastre es muy limitado y fácilmente eliminado con un ciclón.

3.1.3 Expansión del lecho fluidizado

La expansión del lecho fluidizado por un gas no es fácilmente estimable y las mejores estimaciones son las experimentales. En la práctica es necesario adicionar distribuidores y utilizar relaciones diámetro/altura, D/h , elevadas para conseguir una mayor uniformidad y eliminar posibles glóbulos y canalizaciones. En el caso de la fluidización agregativa una vez sobrepasada la velocidad mínima de fluidización, prácticamente todo el exceso de gas pasa por el lecho en forma de burbujas y la expansión se suele estimar como la correspondiente a la velocidad mínima de

fluidización. Aunque su valor es más o menos uniforme en todo el lecho, la erupción de las burbujas en la superficie del lecho provoca que en esa zona crezca la fracción de huecos.

Una correlación que da buenos resultados en las predicciones de ε_{mf} ($\pm 10\%$) cuando las partículas a fluidizar son bastante pequeñas es:

$$\varepsilon_{mf} = 0.586 \varphi_s^{-0.722} \left(\frac{\mu^2}{\rho_F g (\rho_p - \rho_F) d_p^3} \right)^{0.029} \left(\frac{\rho_F}{\rho_p} \right)^{0.021}$$

Cuando las partículas son grandes, estas predicciones son demasiado pequeñas, y valores obtenidos inferiores a 0.40 son dudosos. Si hay una distribución significativa de tamaños tampoco deben usarse estas predicciones, ya que las partículas pequeñas llenan los intersticios entre las grandes. Valores típicos de ε_{mf} están alrededor de 0.5.

3.1.4 Diámetro de burbuja

En general, el tamaño de las burbujas está determinado por la velocidad superficial, $u_o = q_o/A$, la geometría del recipiente, el diseño del distribuidor principalmente, y se controla mediante el uso de dispositivos internos ("internals"), que permiten tener burbujas lo suficientemente pequeñas (tamaño razonable 4-10 cm) y distribuidas uniformemente para conseguir un buen contacto G-S. Se suelen utilizar dispositivos en posición vertical o bien en horizontal. Un ejemplo de dispositivos verticales es la utilización de tubos de intercambiadores de calor uniformemente espaciados. En esta disposición el diámetro efectivo del lecho es el diámetro hidráulico, d_{te}

$$d_{te} = 4 \frac{\text{area transversal del lecho}}{\text{perímetro de mojado}}$$

Para el diseño de este tipo de reactores se requiere calcular el diámetro efectivo de las burbujas y en ausencia de datos experimentales se puede tomar $d_{b,ef} = d_{te}$, o bien el que se indica en la figura 3.1.4-1.

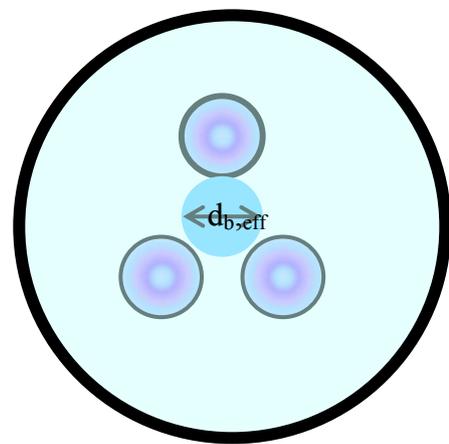


Figura 3.1.4-1: Diámetro efectivo de burbuja en la presencia de dispositivos internos verticales

Los dispositivos internos horizontales son parrillas, baffles ondulados, platos perforados o tubos de intercambiador. El diseño y el espaciado de estos dispositivos determina el tamaño resultante de burbujas y no existe, en estos casos, ninguna fórmula general para predecirlas.

Si se compara estos dos tipos de disposiciones se encuentra que la vertical minimiza las interferencias con el flujo suave de los sólidos mientras que el horizontal dificulta la mezcla permitiendo el desarrollo de gradientes de temperatura. Los baffles horizontales retardan la mezcla del sólido, provocan clasificación de partículas y originan perfil axial de temperatura. También crean zonas de bajo contenido en sólido. Los lazos de recirculación de sólido para corregir la clasificación son raramente justificables desde el punto de vista económico y crean problemas de operación.

A elevadas velocidades de gas los dispositivos verticales presentan mucho bypass de gas y slugging, para evitarlo deben estar separados al menos 30 veces el diámetro de las partículas. Por el contrario el horizontal uniformiza la mezcla, provoca turbulencia y minimiza el bypass. Por tanto, la disposición horizontal se prefiere para trabajar a elevadas velocidades cuando la uniformidad de temperatura no es un factor crítico. Así pues, la presencia de dispositivos internos puede mejorar el comportamiento (aumentando el contacto) de los reactores grandes, pero existe un límite crítico por encima del cual el lecho fluidizado se comporta como uno fijo al limitar el movimiento del sólido.

Con sólidos del tipo A del gráfico de Geldart, las burbujas suelen alcanzar rápidamente un diámetro de unos pocos centímetros (entre 2 y 4). Con partículas del tipo B se observa un crecimiento de las mismas con la altura de lecho, tendiendo a un tamaño límite que suele ser mayor que el de los sólidos tipo A. El tamaño de las burbujas ha sido medido por Yasui y Johanson (AIChE J. 4,445(1958)), Kobayashi et al. (Chem.Eng.Japan 29,846(1965)), Toei et al. (Chem.Eng. Japan 29,851(1965)) y Kunii et al. (Chem.Eng.Japan 29,846(1965)). Los resultados muestran que el tamaño de las burbujas crece con la velocidad del gas y con la altura en cualquier lecho.

Existen diversas correlaciones para estimar el diámetro de burbuja originado por un orificio pero hay que tener presente que no todas consideran que la altura del lecho y la coalescencia alteran significativamente el diámetro de las burbujas. Davison y Harris (1963) sugieren que la condición para el tamaño máximo de burbuja es $u_b = u_t$. Sin embargo, experimentalmente se evidencia que $d_{b,max}$ es el doble del predicho por dichos autores. Desde el punto de visto práctico un buen procedimiento es $d_{b,max} = 1.87 \cdot d_{b,orificio}$ (Rowe 1973).

Como se muestra en la figura 3.1.4-2 las burbujas de gas se forman en el distribuidor, formándose posteriormente una zona de crecimiento de burbujas, con burbujas pequeñas que coalescen, y una zona posterior de burbujas grandes.

En la medida de lo posible, el tamaño de burbuja debe determinarse experimentalmente en reactores grandes y con los dispositivos internos necesarios. El diámetro efectivo de las burbujas se puede calcular a partir de la observación experimental de la frecuencia de burbujas (n) por la siguiente expresión válida para un lecho de burbujas rápidas (el modelo de flujo de gas alrededor es el de Davison) (se forman si $u_b > 5u_{mf}$ o $u_o > 2u_{mf}$)

$$d_b = \frac{1.5u_b}{n} \left(\frac{u_o - u_{mf}}{u_b - u_{mf}} \right) \left(\frac{1.5}{n} \right) (u_o - u_{mf}).$$

Para burbujas pequeñas

$$d_b = \frac{1.5u_b}{n} \left(\frac{u_o - u_{mf}}{u_b + 3u_{mf}} \right)$$

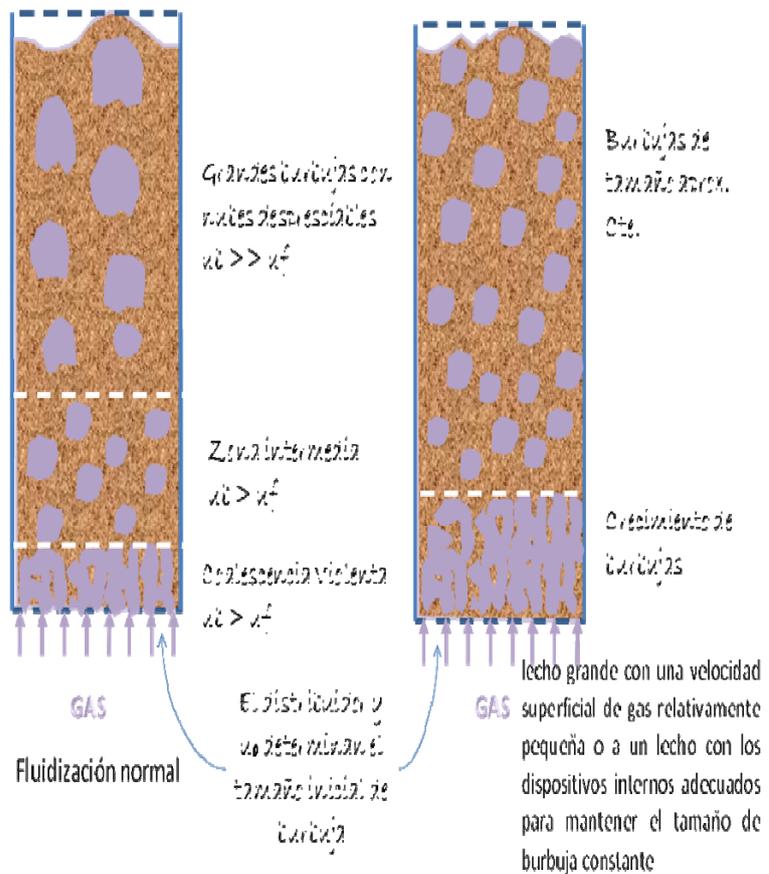


Figura 3.1.4-2: Diferentes estados de fluidización

Existen estudios sobre el diámetro de burbuja en lechos fluidizados pequeños sin dispositivos internos. La mejor relación parece ser la de Mori y Wen :

$$\frac{d_{bmax} - d_b}{d_{bmax} - d_{bo}} = e^{-0.3h/D}$$

$$d_{bm} = 0.652 [A (u_o - u_{mf})]^{0.4} \quad (CGS)$$

$$\begin{array}{ll} \text{Plato poroso} & d_{bo} = 0.00376 (u_o - u_{mf})^2 \\ \text{Plato perforado} & d_{bo} = 0.347 \left[\frac{A (u_o - u_{mf})}{n_d} \right]^{0.4} \end{array}$$

$$D = 7 - 130 \text{ cm}$$

$$v_{mf} = 0.5 - 20 \text{ cm/s}$$

$$d_p = 0.006 - 0.045 \text{ cm}$$

d_{max} = diámetro máximo si todas las burbujas de un plano coalescen en una sola o altura infinita

n_d = número perforaciones por cm^2

d_{bo} = diámetro inicial, justo a la salida del orificio

Werther desarrollo otro modelo basado en la coalescencia cuyas predicciones para reactores más grandes (2m de diámetro) y más pequeños (0.1 m) que los del intervalo de Mori, son muy cercanas a las predicciones de este último.

$$d_b = 0.853 \left[1 + 0.2722(u_o - u_{mf}) \right]^{1/3} \left[1 - 0.0684h \right]^{1.21} \text{ (cgs)}$$

Como puede observarse el tamaño de burbuja depende de la altura del lecho, y como la altura de lecho catalítico depende del coeficiente global de transferencia y de la velocidad de la burbuja que, a su vez, dependen del tamaño de burbuja, será necesario un procedimiento iterativo para el cálculo de la altura y del peso de catalizador cuando variación del tamaño de burbuja sea importante.

3.1.5. Diseño del distribuidor de gas

El distribuidor de gas en un lecho fluidizado es uno de los factores más importantes en el diseño ya que afecta a la calidad y comportamiento del lecho. Las principales consideraciones implicadas en el diseño del distribuidor son:

- 1) distribución uniforme del gas en el lecho.
- 2) prevención de la pérdida de sólido por el distribuidor.
- 3) prevención de la atrición del sólido en los puntos de inyección del gas.
- 4) completa fluidización desde el inicio del lecho sin la formación de zonas muertas en las cercanías del distribuidor.
- 5) control de la formación de chorros durante la inyección del gas a través de los orificios del distribuidor.

La pérdida de presión a través del distribuidor es la variable esencial en la verificación de las anteriores consideraciones. En principio, cuanto más elevada sea mejor será la distribución del gas, ya que el gas tiene que vencer de manera uniforme las perturbaciones que se producen en el burbujeo del gas. Sin embargo, si la caída de presión es suficientemente pequeña, el gas busca los orificios más fáciles, dónde la caída de presión sea más baja, produciéndose canalizaciones preferentes, y probablemente aparecerán orificios tapados. Al mismo tiempo, una elevada pérdida de carga significa una mayor compresión del gas, es decir, un incremento en el coste, y, por tanto, un aumento considerable de la velocidad en los chorros del distribuidor. Esto último lleva consigo una mayor atrición del sólido y también el peligro de que dichos chorros atraviesen el lecho, si éste es de poca altura, con el consiguiente bypass de gas. Experimentalmente se ha comprobado que la pérdida de presión debe de estar entre un 10 y un 30% de la pérdida total de presión en el lecho fluidizado.

Existen diversos criterios para la elección de la pérdida de presión en el distribuidor, en los que se propone que sea una fracción de la pérdida de presión en el lecho con la finalidad de tener una distribución uniforme del gas. Para platos perforados y boquillas, Hyby (1967) sugiere utilizar las siguientes relaciones:

$$\frac{\Delta P_d}{\Delta P} = 0.15 \quad u_o / u_{mf} \approx 1-2 \quad \frac{\Delta P_d}{\Delta P} = 0.015 \quad u_o / u_{mf} \gg 1$$

Como se observa en la última relación, se ha visto que es posible encontrar buenas distribuciones para valores muy inferiores al comentado, mostrándose la dependencia de la pérdida de presión con la altura y del diámetro de lecho. La expresión propuesta por Creasy (1971) cuantifica dicha dependencia,

$$\frac{\Delta P_d}{\Delta P} = 0.01 + 0.2 \left[1 - \exp\left(\frac{-D}{2H}\right) \right]$$

Por tanto, la presión del gas debajo del distribuidor será $P = \text{presión encima del lecho} + \text{pérdida de presión en el lecho} + \text{pérdida de presión en el distribuidor}$.

En la figura 3.1.5-1 se esquematizan diversos tipos de distribuidor. Desde el punto de vista de la uniformidad de fluidización el más adecuado es el plato poroso, seguido del perforado y el de rejillas. Si es necesario retirar parte de sólidos por el fondo, el acceso del gas al distribuidor es cónico. En este caso, la influencia del ángulo es considerable, siendo recomendable un valor próximo a los 50°. El plato puede ser plano (es lo ideal) o cóncavo o convexo si consideraciones de orden mecánico lo aconsejan. Sin embargo, estos dos últimos tipos provocan erosión del plato y circulación preferente del gas.

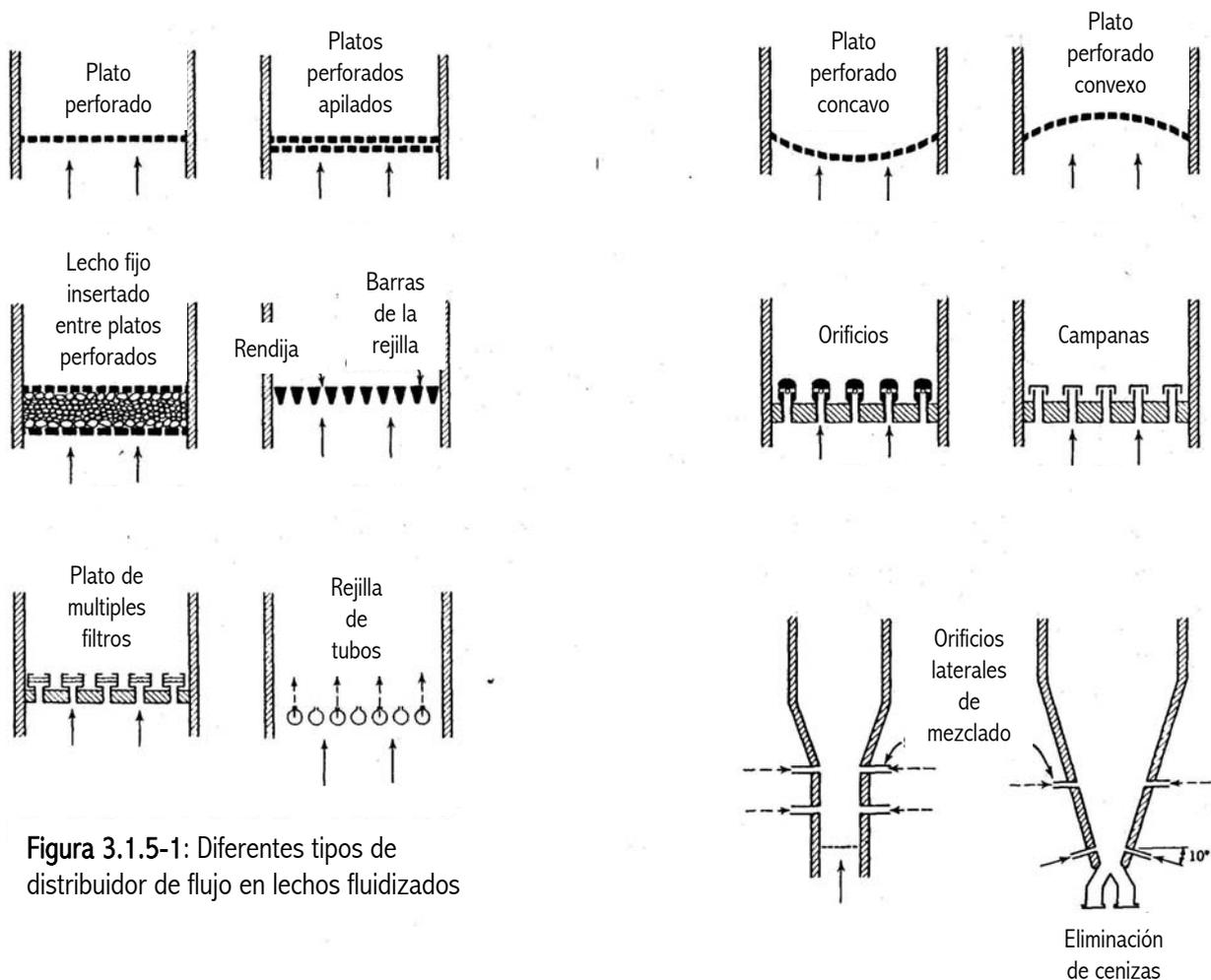


Figura 3.1.5-1: Diferentes tipos de distribuidor de flujo en lechos fluidizados

Una vez calculada la pérdida de presión en el distribuidor es necesario calcular la velocidad del gas en los orificios del distribuidor, el número y diámetro de orificios (0.5-5 cm) y su disposición. Las siguientes relaciones son útiles para dicha finalidad,

$$u_{or} = 0.7 \left(\frac{2g \Delta P_d}{\rho_g} \right)^{1/2} \quad \text{Re} > 100 \quad \text{Kunii-Levenspiel (1969)}$$

$$u = \frac{\pi}{4} d_{or}^2 u_{or} \left(\frac{n_{or}}{A_d} \right)$$

En general, cuanto más pequeño es el orificio, mejor es la distribución del gas, pero mayor es el peligro de obturación y más elevado es el coste.

A las velocidades de orificio empleadas en algunas industrias (50-200 cm/s) el fluido penetra en el lecho en forma de chorro, por lo que el comportamiento en las cercanías del distribuidor es muy distinto al del resto del lecho. Existen muchas expresiones para estimar la profundidad de penetración del chorro, pudiendo usar de manera aceptable la de Wen y Chen (AIChE J. (1982), 28,348) con una desviación de un 30%. También hay que tener presente que existe una velocidad del gas para la cual no todos los orificios son operativos.

La realidad de los lechos fluidizados es compleja y los modelos que intentan describirla presentan unos parámetros difíciles de escalar. Por esta razón el mejor diseño es el que se realiza por cambio de escala (scale-up) de planta piloto. De la gran diversidad de modelos hidrodinámicos existentes no se puede escoger uno como el mejor ya que cada uno de ellos será adecuado cuando las condiciones experimentales coincidan con las asunciones del modelo. Para un diseño preliminar, sin embargo, es recomendable elegir un modelo satisfactorio en varios puntos que requiera pocos datos. Dado que la mayoría de los reactores tienen dispositivos internos son recomendables los modelos de burbuja uniforme y en concreto el de Kunii-Levenspiel es recomendable por su simplicidad conceptual y combinado con el apropiado modelo cinético suele proporcionar un perfil de concentraciones muy correcto en un amplio rango de condiciones.

3.2. Modelo de burbujeo de Kunii-Levenspiel

A velocidades de gas superiores a la de mínima fluidización, el lecho fluidizado más bien parece un líquido en vigorosa ebullición; las burbujas de gas ascienden rápidamente y explotan en la superficie del lecho, resultando una fase emulsionada muy agitada. En los reactores de lecho fluidizado se suele trabajar en las condiciones de borboteo, de modo que el intenso movimiento de las burbujas provoca una mezcla suficiente en la fase densa o emulsión, y como consecuencia la temperatura es prácticamente uniforme en todo el reactor. Este efecto favorable viene acompañado de otro desfavorable: el gas de dentro de las burbujas puede no reaccionar y puede, por tanto, originar cortocircuitos importantes de gas.

Cuando las burbujas ascienden, los reactantes de la fase gas se transfieren hacia fuera y hacia dentro de las mismas, de manera que pueden entrar en contacto con el sólido produciéndose la reacción. El producto fluye hacia el interior de las burbujas y sale del lecho con las mismas. La velocidad a la cual los reactantes y productos fluyen hacia dentro y hacia fuera de la burbuja determina la conversión, que depende evidentemente del tiempo que tardan las burbujas en atravesar el lecho. Consecuentemente, además del modelo cinético, será necesario disponer para obtener la ecuación de diseño de un reactor de lecho fluidizado, de un modelo de flujo completo, que considere el de cada fase y el contacto entre fases para estimar el comportamiento del reactor.

Los modelos más simples son los fundamentados en el flujo ideal de una sola fase en la que se considera que todo el volumen del reactor tiene una concentración uniforme de catalizador. No dan buenos resultados, presentándose

grandes desviaciones entre las previsiones y los resultados experimentales. Como máximo se puede obtener previsiones cercanas a las de flujo en pistón y como mínimo pueden presentarse previsiones incluso más bajas que las correspondientes al flujo ideal de mezcla perfecta, en particular para tamaños elevados de las burbujas. Los modelos de flujo no ideal con un solo parámetro tampoco suelen dar resultados satisfactorios, ya que son incapaces de predecir conversiones por debajo de la de mezcla perfecta.

En los sistemas gas-sólido la dificultad de emplear modelos basados en la RTD es la obtención de una curva E significativa. La medida clásica de RTD no se puede utilizar para determinar la mezcla del gas en la emulsión, ya que siempre hay una fracción de lecho ocupada por burbujas sin sólido.

El modelo que supone el flujo dividido en dos regiones, la de burbujas y la de emulsión, puede considerar hasta seis parámetros: la relación de volúmenes de las dos regiones, la relación de la cantidad de sólidos en las mismas, la relación de flujos, la transferencia entre regiones, y las desviaciones en cada zona respecto al flujo ideal en las mismas. El modelo es demasiado complejo, con carácter empírico, y el escalado, por tanto, muy poco fiable.

La propuesta más atractiva es la que utiliza el modelo de flujo hidrodinámico denominado modelo de borboteo (bubbling-gas model) propuesto por Kunii y Levenspiel. El modelo está basado en un tamaño medio de burbuja y todas las propiedades son función de este tamaño. Por otro lado, el modelo considera tres regiones: la fase densa, la de burbujas y los alrededores de las mismas.

En el modelo del lecho de borboteo se supone:

1. Las burbujas son del mismo tamaño y están distribuidas uniformemente en el lecho
2. El flujo de gas en las proximidades de las burbujas ascendentes se ajusta al modelo de Davidson (ver figura 3.2-1), en el que cada burbuja arrastra consigo una estela de sólidos, creando una circulación de sólidos ascendente detrás de la burbuja y descendente en la emulsión.

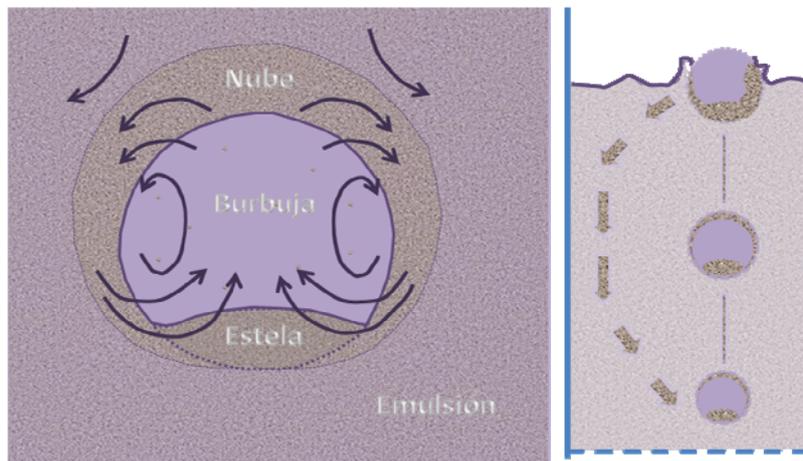


Figura 3.2-1: Modelo de Davison

3. El gas de la burbuja permanece mucho en la misma, penetrando solo una pequeña distancia en la emulsión. La región de penetración se denomina nube.
4. La emulsión se mantiene en condiciones de fluidización mínima (es decir, la velocidad relativa del gas y del sólido permanecen invariables). Se suele considerar cierta esta última afirmación, pero es necesario recordar que hay casos en los que no lo es, como, por ejemplo, en la fluidización del grupo A y en la operación a elevada presión.

En general, los lechos fluidizados catalíticos usan tamaños de partícula pequeños por lo que requieren bajas velocidades de flujo del gas, condiciones en las que se pueden formar burbujas de tamaño relativamente constante y distribuidas uniformemente, las cuales además tienen una velocidad bastante más grande que la emulsión, es decir, son "rápidas" ($u_{br} \gg u_o$, o $u_b \gg 5 u_{mf}$), y se suelen ajustar al modelo de Davidson. En el resto del capítulo se considerará que el régimen de burbujas pertenece a este último caso.

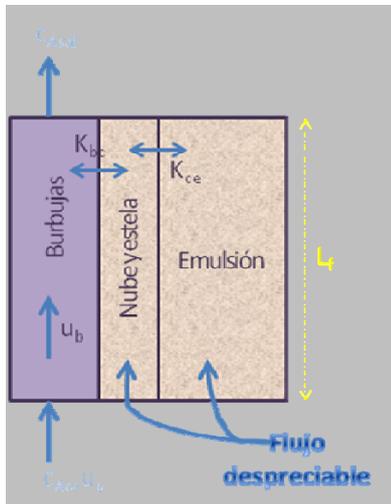


Figura 3.2-2: Modelo de Flujo y transferencia

El flujo del gas se divide entre las burbujas y la emulsión, $q_G = q_e + q_b$, si se asume que la emulsión tiene la velocidad de mínima fluidización tenemos:

$$\frac{q_G}{A} = u_{mf} + \frac{q_b}{A} = u_o$$

La expresión anterior corresponde a una situación ideal (teoría de las dos fases) que suele sobrestimar el caudal de gas en la fase burbujas. Si la velocidad del gas es suficientemente grande, $u_o/u_{mf} > 3$, la velocidad del gas en la emulsión es despreciable frente a la de las burbujas, por lo que se puede considerar que el flujo de gas a través del lecho se produce solo por las burbujas y, por tanto, que la conversión total del gas se corresponde con el de las burbujas (Figura 3.2-2).

La pérdida de presión necesaria en el lecho hace que el gas se expanda (disminuye su densidad) al ascender. Por tanto, el caudal y la velocidad aumentan con la altura. Puesto que u_{mf} es muy poco sensible a la densidad, resulta un aumento en la velocidad de flujo de la fase de burbujas con la altura. Esto se tiene que tener en cuenta sólo para lechos muy altos, de material muy denso, o cuando se opera a presión subatmosférica. Es despreciable para $u_o \gg u_{mf}$.

Davidson extrapó los resultados obtenidos con burbujas en sistemas líquidos a sistemas gas-sólido y propuso para burbujas pequeñas aisladas con $d_b/D < 0.125$ la siguiente relación entre la velocidad de ascenso y el tamaño de burbuja,

$$u_{br} = 0.711 (g d_b)^{1/2}$$

Cuando hay presentes muchas burbujas, esta velocidad se ve afectada por otros factores. Por un lado, cuanto mayor es el número de burbujas menor es el efecto del rozamiento que afecta a cada una de ellas, y las burbujas presentan un efecto de arrastre colectivo. Y como el número de burbujas aumenta con la velocidad total del gas u_o , la velocidad de ascenso de la burbuja debe de aumentar al hacerlo dicha magnitud. Por otro lado, la viscosidad del gas, y el tamaño y densidad del sólido también deberían de afectar a la velocidad de ascenso. Estos últimos factores afectan también a la velocidad mínima de fluidización, de modo que esta velocidad podría ser representativa de la influencia de conjunto mencionado. Así, se puede concretar en que un aumento de la velocidad mínima de fluidización tiende a reducir la velocidad de ascenso de las burbujas. Extendiendo a sistemas gas-sólido los resultados que había obtenido en sistemas líquido-sólido, Davidson propuso que la velocidad de ascenso de un conjunto de burbujas se podría estimar mediante la relación

$$u_b = u_{br} + (u_o - u_{mf})$$

La relación es empírica pero da bastante buenos resultados.

Para describir completamente y de forma cuantitativa el modelo de Kunii-Levenspiel se ha de determinar la fracción de lecho ocupada por las burbujas y estelas. Se definen para ello, el parámetro δ como la fracción de lecho ocupada por las burbujas sin contar las estelas

$$\delta = \left(\frac{\text{m}^3 \text{ burbuja (sin estela)}}{\text{m}^3 \text{ lecho}} \right)$$

y el parámetro α como el volumen de estela por volumen de burbuja

$$\alpha = \frac{\text{m}^3 \text{ estela}}{\text{m}^3 \text{ burbuja}}$$

De este modo, el producto $\alpha \cdot \delta$ representa el volumen de estela por volumen de reactor ($\text{m}^3 \text{ estela}/\text{m}^3 \text{ reactor}$). Los valores usuales de α oscilan entre 0'2 y 0'6. En la figura se puede estimar un valor del mismo.

Por diferencia, se deduce que la fracción de lecho ocupada por la fase emulsión, incluyendo las nubes, es $(1 - \delta - \alpha\delta)$.

Utilizando el modelo de Kunii-Levenspiel, la fracción de lecho ocupada por burbujas y estelas se puede estimar mediante balances de materia. Un balance de sólidos en el lecho conduce a plantear que el caudal de sólidos presente en la fase emulsión ha de ser igual al caudal de sólidos que asciende con las estelas (se desprecia el contenido en las burbujas y nubes).

Entonces se tiene, $A (1 - \delta - \alpha\delta) u_s \rho_{se} = \alpha \delta u_b A \rho_{se}$, siendo A el área transversal y ρ_{se} la densidad aparente de sólido en la fase emulsión y estela. Aislando la velocidad de sólidos se obtiene,

$$u_s = \frac{\alpha \delta u_b}{1 - \delta - \alpha\delta}$$

El balance de materia del gas es

(Caudal total de gas) = (Caudal de gas en burbujas) + (Caudal de gas en estelas) + (Caudal de gas en la emulsión)

$$A u_o = A \delta u_b + A \varepsilon_{mf} \alpha \delta u_b + A \varepsilon_{mf} (1 - \delta - \alpha\delta) u_e$$

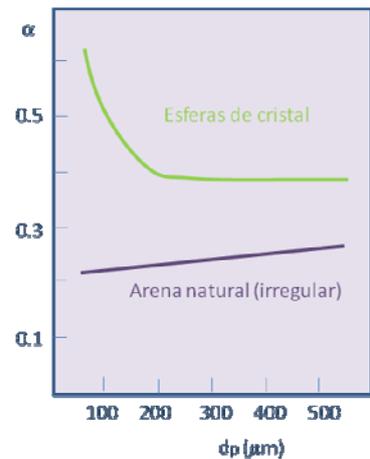
La velocidad del gas en la fase emulsión se estima de la expresión

$$u_e = \frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} - u_s$$

Si la velocidad de descenso del sólido es suficientemente grande, el flujo de gas en la emulsión se puede impedir e incluso transformarse en un flujo descendente. Esta situación se produce para $u_o > (3 \text{ a } 11) u_{mf}$. No obstante, en general este fenómeno no se suele considerar y se admite que en flujo de gas en la fase emulsión es insignificante. El valor de ε_{mf} aparece en la relación anterior ya que u_{mf} es la velocidad mínima de fluidización basada en la sección de tubo vacía.

Combinando las ecuaciones anteriores se obtiene una relación para determinar la fracción de lecho ocupada por las burbujas

$$\delta = \frac{u_o - u_{mf}}{u_b - u_{mf} (1 + \alpha)}$$



Considerando los valores de α y admitiendo burbujas rápidas la última expresión se reduce a,

$$\delta = \frac{u_o - u_{mf}}{u_b}$$

La caracterización del lecho requiere también conocer las cantidades de sólidos presentes en las distintas fases presentes en el mismo. Tomando como referencia el volumen de burbuja, la fracción de sólido presente en la fase burbuja, γ_b , es, como ya se ha mencionado muy baja, y, cuando sea necesario se le supone un valor dentro del intervalo 0'001 y 0'01, siendo 0'005 un valor típico. El volumen de sólidos respecto al volumen de burbuja en la fase estela y nubes, γ_c , se encuentre en el rango 0'3 y 0'4 normalmente. Este valor, no obstante, es muy sensible al valor de α , el cual, a su vez, como se ha visto, es de difícil estimación. La fracción de sólido presente en la fase emulsión, γ_e , presenta valores típicos alrededor de 1'5.

$$\gamma_b = \frac{\text{vol. sólidos en burbujas}}{\text{volumen burbujas}} = 0.001 \text{ a } 0.01$$

$$\gamma_c = \frac{\text{vol. sólidos en nubes y estelas}}{\text{vol. burbujas}} = (1 - \epsilon_{mf}) \left[\frac{3u_{mf} / \epsilon_{mf}}{u_{br} - u_{mf} / \epsilon_{mf}} + \alpha \right]$$

$$\gamma_e = \frac{\text{vol. sólidos emulsión}}{\text{vol. burbujas}} = \frac{(1 - \epsilon_{mf})(1 - \delta)}{\delta} (\gamma_c + \gamma_b)$$

Para completar el modelo y realizar estimaciones de los caudales entre las distintas fases del mismo será preciso disponer de relaciones para estimar coeficientes de transferencia de materia entre fases (Figura 2.2-2). La transferencia de materia externa gas sólido se suele despreciar ya que las partículas catalíticas suelen ser pequeñas y la velocidad relativa gas sólido alta.

El coeficiente de transferencia de materia burbuja nube, $K_{bc} = K_{cb}$ y el correspondiente a la transferencia entre nube y emulsión, $K_{ce} = K_{ec}$, se estiman de las relaciones siguientes:

$$K_{bc} = \frac{\text{vol. gas desde burbuja a nube / seg.}}{\text{vol. burb.}} = 4.5 \left(\frac{u_{mf}}{d_b} \right) + 5.85 \left(\frac{D_{AB}^{1/2} g^{1/4}}{d_b^{5/4}} \right)$$

$$K_{ce} = \frac{\text{vol. gas entre nube y emulsion / seg.}}{\text{vol. burb.}} \approx 6.78 \left(\frac{\epsilon_{mf} D_{AB} u_b}{d_b^3} \right)^{1/2}$$

Valores típicos de K_{bc} y K_{ce} son, respectivamente, 2 y 1 s⁻¹. y sus unidades

$$K_{bc} = \frac{\text{m}^3 \text{ gas que va de burbuja a nube}}{(\text{m}^3 \text{ burbuja}) (\text{s})}$$

$$K_{ce} = \frac{\text{m}^3 \text{ gas que va de nube a emulsion}}{(\text{m}^3 \text{ burbuja}) (\text{s})}$$

3.3. Diseño de reactores catalíticos de lecho fluidizado

El objetivo de este punto es el de predecir el comportamiento del reactor catalítico de lecho fluidizado, es decir, calcular la conversión en el efluente a partir de un modelo para el reactor. Las partículas de un lecho fluidizado son tan pequeñas que también son despreciables los gradientes intrapartícula de concentración y temperatura ($\eta = 1$). Por tanto, la velocidad global de reacción es, en general, la velocidad intrínseca, evaluada a la temperatura y concentración de la fase emulsión.

Sin embargo, aunque ello sea un paso decisivo en el diseño, existen otros factores a considerar: la desactivación y regeneración del catalizador, transferencia de calor, elección de dispositivos internos, pérdida de catalizador por arrastre, elección del tamaño de partícula, la probabilidad de mala operación (slugging), el diseño del distribuidor de gas y la necesidad de usar modelos para la operación a gran escala.

El lecho fluidizado para reacciones catalíticas se utiliza solamente cuando la reacción es muy exotérmica y el catalizador es muy activo, circunstancia que suele coincidir con partículas de reducido tamaño, lo que significa que u_e es baja y el comportamiento del lecho corresponde a burbujas rápidas. En aplicaciones para sólidos del tipo D (tostación de minerales, gasificación de partículas grandes de carbón, secado de granos y legumbres, etc) se tienen partículas grandes y burbujas lentas. El modelo de contacto es diferente y el modelo de Kunii-Levenspiel no se puede aplicar.

Para una cinética sin variación de densidad ($\varepsilon_A = 0$), los balances de materia conducen a la ecuación de diseño en la que, como se verá, es de mucha importancia el tamaño de las burbujas.

$$-r_A = \frac{1}{W} \frac{dn_A}{dt} = k_{cat} c_A^n$$

$$k_{cat} = \rho_p k' = \frac{\text{kg cata}}{\text{m}^3 \text{ cata}} \frac{\text{m}^3}{\text{kg cata} \cdot \text{s}} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol A}} \right)^{n-1}$$

donde k' es la constante de velocidad por kg de catalizador, y W la cantidad de catalizador, en este caso, normalmente en m^3 . Supóngase para simplificar que la velocidad de reacción sigue una cinética de primer orden utilizando como referencia el volumen de catalizador.

- Balance del gas reactivo A en la burbuja:

(Desaparición de A en burbuja) = (Reacción en fase burbuja) + (Transporte a nube y estela)

$$\frac{dc_{Ab}}{dt} = -k_{cat} \gamma_b c_{Ab} - K_{bc} (c_{Ab} - c_{Ac})$$

- Balance de A en el conjunto nube y estela:

(Entrada de A a nube y estela) = (Reacción de A en nube y estela) + (Transporte fase emulsión)

$$K_{bc} (c_{Ab} - c_{Ac}) = \gamma_c k_{cat} c_{Ac} + K_{ce} (c_{Ac} - c_{Ae})$$

- Balance de A en la fase emulsión:

(Entrada de A en la fase emulsión) = (Consumo de A por reacción fase emulsión)

$$K_{ce} (c_{Ac} - c_{Ae}) = \gamma_e k_{cat} c_{Ae}$$

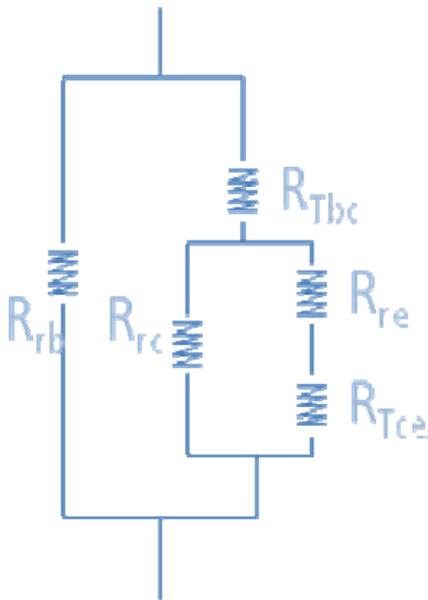
Eliminando las concentraciones de interfase entre las expresiones anteriores se obtiene

$$-\frac{d c_{Ab}}{d t} = k_{cat} \left[\gamma_b + \frac{1}{\frac{k_{cat}}{K_{bc}} + \frac{1}{\gamma_c + \frac{1}{\frac{1}{\gamma_e} + \frac{k_{cat}}{K_{ce}}}}} \right] c_{Ab}$$

Si se define el coeficiente global de transporte, K_R , inverso de la resistencia total por la relación

$$K_R = \frac{1}{R_o} = \gamma_b + \frac{1}{\frac{k_{cat}}{K_{bc}} + \frac{1}{\gamma_c + \frac{1}{\frac{1}{\gamma_e} + \frac{k_{cat}}{K_{ce}}}}}$$

Obsérvese que la resistencia total no es la suma de las resistencias de las etapas implicadas en el proceso transporte reacción desde la burbuja a la fase emulsión ya que las etapas transcurren en serie y en serie-paralelo de acuerdo con el siguiente esquema



$$\frac{1}{K_R} = R_o \text{ Resistencia global}$$

$$\frac{1}{\gamma_b} = \text{Resistencia a la reacción en la burbuja} = R_{rb}$$

$$\frac{1}{\gamma_c} = \text{Resistencia a la reacción en la nube} = R_{rc}$$

$$\frac{1}{\gamma_e} = \text{Resistencia a la reacción en la emulsión} = R_{re}$$

$$\frac{k_{cat}}{K_{ce}} = \text{Resistencia al transporte entre nube y emulsión} = R_{Tce}$$

$$\frac{k_{cat}}{K_{bc}} = \text{Resistencia al transporte entre burbuja y nube} = R_{Tbc}$$

La ecuación diferencial que da la variación de la concentración del gas en la burbuja queda de la forma siguiente:

$$-\frac{d c_{Ab}}{d t} = k_{cat} K_R c_{Ab} = K_o c_{Ab}$$

integrando respecto al tiempo y considerando que $t = L_{fluid}/u_b$, y admitiendo que las concentraciones de entrada y salida se corresponden con la inicial y final de las burbujas se obtiene

$$\frac{c_A^o}{c_A} = e^{k_{cat} K_R t} = e^{k_{cat} K_R \frac{L_{fluid}}{u_b}} = e^{K_o \frac{L_{fluid}}{u_b}}$$

ecuación que ya permite calcular la altura de reactor de lecho fluidizado necesaria para alcanzar una disminución determinada de concentración del gas a la salida del mismo. No obstante suele ser habitual realizar el cálculo en función de la altura de lecho fijo o estático, L_r . Para realizar el cambio es preciso realizar un balance de sólido para el lecho fijo previo a la fluidización y una vez fluidizado.

$$\begin{aligned} (\text{Sólido en el lecho fijo}) &= (\text{Sólido en el lecho fluidizado}) \\ A \rho_p L_r (1 - \varepsilon_r) &= A \rho_p L_{\text{fluid}} (1 - \varepsilon_f) \end{aligned}$$

como ε_f es la fracción de vacío en condiciones de fluidización, es difícil su determinación directa, pero se puede obtener a partir de variables ya definidas. Así, realizando un balance de huecos se tiene

$$(\text{vacío en el lecho}) = (\text{vacío en burbujas}) + (\text{vacío en la fase emulsión})$$

$$\text{utilizando unidades} \quad \frac{\text{m}^3 \text{ vacío}}{\text{m}^3 \text{ lecho fluid}} = \frac{\text{m}^3 \text{ burbuja}}{\text{m}^3 \text{ lecho fluid}} \frac{\text{m}^3 \text{ vacío}}{\text{m}^3 \text{ burbuja}} + \frac{\text{m}^3 \text{ resto lecho}}{\text{m}^3 \text{ lecho fluid}} \frac{\text{m}^3 \text{ vacío}}{\text{m}^3 \text{ resto lecho}}$$

$$\text{es decir,} \quad \varepsilon_f = \delta \cdot 1 + (1 - \delta) \cdot \varepsilon_{mf}$$

$$\text{operando se obtiene} \quad 1 - \varepsilon_f = (1 - \varepsilon_{mf}) (1 - \delta)$$

En consecuencia, la relación entre altura de lecho fluidizado y lecho fijo para la misma cantidad de catalizador sólido resulta ser

$$L_{\text{fluid}} = \frac{(1 - \varepsilon_r)}{(1 - \varepsilon_{mf})(1 - \delta)} L_r$$

La relación entre concentración de gas y altura de lecho fijo de relleno será, entonces

$$\ln \frac{c_A^o}{c_A} = k_{\text{cat}} K_R \frac{(1 - \varepsilon_r)}{(1 - \varepsilon_{mf})(1 - \delta)} \frac{L_r}{u_b}$$

Si ahora se tiene en cuenta la relación

$$(1 - \delta) = 1 - \frac{u_o - u_{mf}}{u_b} = \frac{u_b - u_o + u_{mf}}{u_b} = \frac{u_{br}}{u_b}$$

y se multiplica numerador y denominador por $A \rho_p u_o$, se obtiene la expresión

$$\ln \frac{c_A^o}{c_A} = k_{\text{cat}} K_R \frac{(1 - \varepsilon_r) L_r A \rho_p u_o}{(1 - \varepsilon_{mf}) \rho_p A u_o} \frac{1}{(1 - \delta) u_b} = k_{\text{cat}} K_R \frac{W_{\text{cat}} u_o}{(1 - \varepsilon_{mf}) \rho_p q_o} \frac{1}{u_{br}}$$

Esta expresión permite calcular la cantidad de catalizador necesaria para una concentración determinada de A ,

$$W_{\text{cat}} = \frac{\rho_p q_o (1 - \varepsilon_{mf}) u_{br}}{k_{\text{cat}} K_R u_o} \ln \frac{c_A^o}{c_A} = \frac{\rho_p q_o (1 - \varepsilon_{mf}) u_{br}}{k_{\text{cat}} K_R u_o} \ln \frac{1}{1 - X_A}$$

El tamaño de burbuja es el parámetro principal del modelo de Kunii-Levenspiel. En la figura 3.2-3 muestra que valores elevados de d_b proporcionan conversiones pequeñas debido al gran bypass de las burbujas. Como se observa las conversiones pueden ser incluso inferiores a las obtenidas en un reactor de mezcla completa. En los reactores industriales debido al gran caudal se suelen formar lechos con grandes burbujas con un elevado bypass y un comportamiento deficiente. Para reducir y controlar el tamaño de las burbujas es conveniente para estos reactores introducir accesorios internos.

La mayoría de los lechos fluidizados trabajan a presión cercana a la atmosférica, aunque algunos trabajan a presiones elevadas (cercasas a 20 bars). Para un mismo caudal másico al aumentar la presión disminuye la velocidad por lo que se forman menos burbujas y son más pequeñas, aumentando así el flujo del gas en la emulsión lo cual origina un mejor comportamiento del reactor.

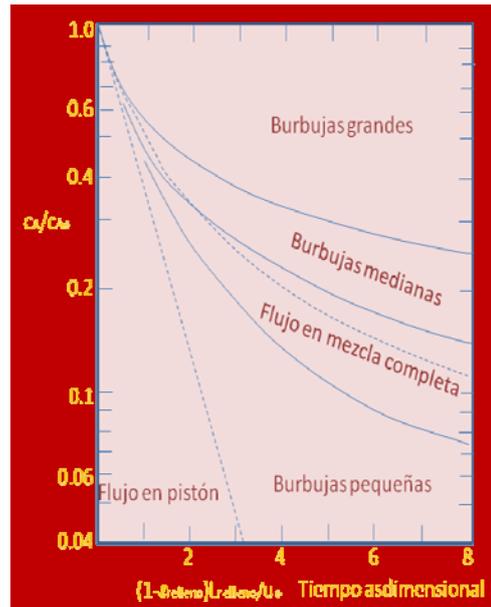


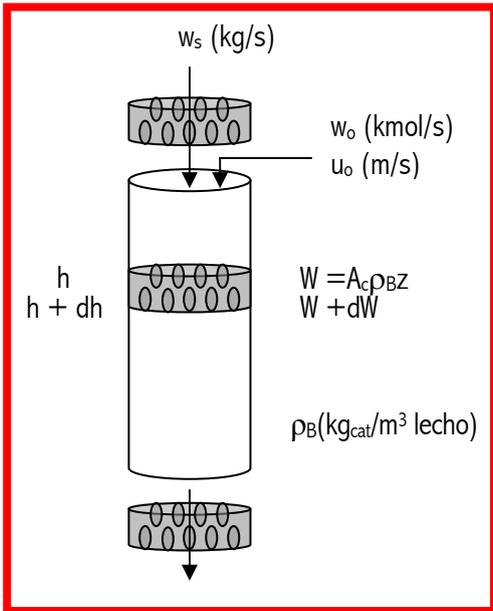
Figura 3.2-3: Conversión según el tamaño de burbuja.

3.4 Diseño de reactores catalíticos de lecho móvil.

Si las velocidades de gas son superiores a las de arrastre se produce la salida de las partículas del lecho y si no hay alimentación de partículas el lecho quedará vacío. Para mantener la cantidad de sólidos en el reactor sería necesario alimentar un caudal de sólidos por la parte inferior del reactor igual al caudal de salida por arrastre. Este tipo de dispositivo ha resultado muy útil en el caso de producirse la desactivación de catalizadores muy activos, ya que una vez desactivados o parcialmente desactivados después de salir del reactor y antes de devolverlo al mismo pueden regenerarse en otro reactor. También podemos tener lechos móviles con flujo descendente en los que las partículas de catalizador fluyen por gravedad, o por transporte mecánico. El lecho de sólidos puede moverse en cocorriente, contracorriente o en flujo cruzado respecto a la corriente de fluido reactante. Siendo deseable que ambas fases tengan un comportamiento de flujo en pistón. La operación en contracorriente requiere una velocidad de flujo de gas muy baja para evitar el arrastre de sólido, lo que disminuye la capacidad de tratamiento de gas, y, como resultado, este tipo de operar es poco frecuente.

Los lechos móviles catalíticos son útiles cuando el catalizador tiene una corta vida, es decir, una moderada desactivación y puede ser regenerado de forma continua. Sirve para obtener elevadas conversiones con una buena selectividad. El principal problema de esta tecnología es el manejo de grandes cantidades de sólidos. Por esta razón, la resistencia a la atrición de los sólidos empleados es muy importante. Este tipo de reactores sirven adecuadamente para trabajar en régimen adiabático, sobre todo para reacciones endotérmicas. El mismo catalizador puede servir como agente calefactor (con el calor que retiene de la regeneración, o por calefacción directa o indirecta). En este caso es necesario asegurarse que el ciclo térmico que se le impone al sólido no afecta a su resistencia mecánica ni a largo plazo a su actividad catalítica.

Los lechos móviles catalíticos tienen pocas aplicaciones pero estas son extremadamente importantes. Entre ellas se incluyen el craqueo catalítico del gasoil ("raiser", reactor de transporte) y el reformado catalítico de las gasolinas.



Cuando los caudales de catalizador y reactantes no varían con el tiempo, el reactor está en estado estacionario y, por tanto, las condiciones en cada punto del reactor no varían con el tiempo, aunque si con la posición. Suponiendo flujo en pistón el balance molar de reactante A en el diferencial es el siguiente:

$$0 = w_A - (w_A + d w_A) + r_A dW_{cat}$$

$$0 = w_{A_0} dX_A + r_A dW_{cat}$$

$$w_{A_0} \frac{dX_A}{dW_{cat}} = -r_A = a(t) [-r_A(t=0)]$$

$$k \cdot f(c_i)$$

La velocidad de reacción depende de la actividad del catalizador y ésta del tiempo de contacto entre el sólido y el gas. Por tanto, es necesario relacionar el tiempo de contacto con la cantidad y caudal de catalizador. Para un reactor de lecho móvil en cocorriente si el sólido circula con un caudal w_s a una distancia h del reactor, admitiendo flujo en pistón, la permanencia del sólido en el reactor, y, por tanto, el tiempo de contacto entre gas y sólido igual al de la permanencia del sólido en el reactor, se determina de la relación $t = W_{cat}/w_s = W/w_s$. La velocidad del sólido y la del gas son independientes, y en consecuencia los tiempos de residencia del sólido y del gas no tienen porque coincidir.

Diferenciando esta última expresión y considerando una cinética de desactivación independiente de la concentración de reactivos y productos (desactivación por modificación estructural o sinterización de la superficie del catalizador debida a la exposición a condiciones extremas) se obtiene

$$-\frac{da}{dt} = k_d \cdot a^n \qquad dt = \frac{dW_{cat}}{w_s} = \frac{dW}{w_s}$$

$$t = \frac{W_{cat}}{w_s} \qquad -\frac{da}{dW} = \frac{k_d}{w_s} \cdot a^n$$

siendo k_d la constante cinética de desactivación. En el caso que la desactivación este producida por deposición de una impureza del alimento o del producto, o por descomposición del producto, el modelo cinético de desactivación es del tipo general dado por

$$-\frac{da}{dt} = k_d c_i^m a^n$$

Por tanto, la ecuación de diseño para un reactor móvil en cocorriente y flujo descendente es:

$$w_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX}{-r_A(t=0)} = \int_0^W a(W) dW$$

Expresión que permite calcular la masa de catalizador necesaria en el reactor para obtener una conversión determinada. Si se quiere obtener el volumen del reactor, es decir, sus dimensiones se utiliza la relación

$$W = \rho_p (1 - \epsilon) L \pi \frac{D^2}{4}$$

Se puede observar la importancia en el cálculo de la fracción de sólido (necesaria también para poder aplicar la ecuación de Ergun para diseñar la circulación del sólido hacia el regenerador).

En un reactor de lecho móvil aproximadamente se estima la fracción de huecos por la relación

$$\varepsilon = \frac{(u_t + u_s + u_o) - \sqrt{(u_t + u_s + u_o)^2 - 4 u_o u_t}}{2 u_t}$$

En los lechos móviles catalíticos cuando el tamaño de partícula es pequeño (0'3 - 0'6 mm) puede tener lugar normalmente el transporte neumático, y en estas condiciones el reactor resultante se denomina reactor de transporte, en el que gas y sólido tienen ahora la misma velocidad lineal aproximadamente (u_o/u_s es aproximadamente 1). Es decir, ambas fases presentarán el mismo tiempo de residencia. Para conseguir el transporte de manera más fácil el modo de operación más adecuado es la cocorriente ascendente. Este tipo de reactor se utiliza principalmente cuando el catalizador se desactiva rápidamente. Las ecuaciones de diseño son las mismas que para el reactor de lecho móvil. Ahora la velocidad del sólido y la del gas son iguales y la fracción de huecos mucho mayor.

De la misma manera que se ha puesto el tiempo de contacto en función de la masa de catalizador, en los reactores de transporte se suele poner en función de la posición en el reactor de la siguiente forma:

$$w_{A_0} \frac{dX_A}{A \rho_B dL} = a(t) [-r_A(t=0)]$$

$$t = \frac{L}{u_s} = \frac{W}{w_s}$$

$$-\frac{da}{dL} = \frac{k_d}{u_s} a^n$$

Por otro lado, en estos reactores no hay que olvidar las variaciones de densidad, tanto las debidas a la estequiometría de la reacción, como las producidas por los cambios de presión por rozamiento y por la temperatura

$$u_g = u_o (1 + \varepsilon_A X_A) \left(\frac{P_o T}{P T_o} \right)$$

Si las condiciones de operación del reactor no son isotérmicas, es necesario resolver además y de forma simultánea el o los balances de energía. Dos son los casos extremos que se pueden presentar:

a) $T \neq T_s$ Si la temperatura del gas es distinta a la del sólido, el caudal de transmisión de calor entre ambos es

$$Q_s = h a_s (T - T_s)$$

$\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$

$(\text{m}^2/\text{kg cat.}) = \frac{6}{d_p \rho_p}$

El balance de energía en la fase gas y sobre el sólido a resolver simultáneamente son:

$$\frac{dT}{dW} = \frac{U a_w (T_a - T) + h a_s (T_s - T) + r_A \Delta H}{\sum w_j \hat{c}_{pj}}$$

$\frac{4}{D \rho_p}$

$\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{S})$

$$\frac{dT_s}{dW} = - \frac{h a_s (T_s - T)}{w_s \hat{c}_{ps}}$$

b) $T = T_s$ la temperatura del sólido y el gas es la misma hay que resolver:

$$\frac{dT}{dW} = \frac{U a_w (T_a - T) + r_A \Delta H}{w_s \hat{c}_{ps} + \sum w_j \hat{c}_{pj}}$$

3.5. Notación

a:	Coefficiente de actividad
a_s :	Área de contacto del sólido [$\text{m}^2/\text{kg cat.}$]
Ar:	Número de Arquímedes
C_{Ab} :	Concentración de A en burbuja [$\text{mol A}/\text{m}^3$]
C_{Ac} :	Concentración de A en nube [$\text{mol A}/\text{m}^3$]
C_D :	Coefficiente de rozamiento
D:	Diámetro del lecho [m]
D_{AB} :	Difusión de componente A en el componente B [m^2/s]
\bar{d}_p :	Diámetro medio de partícula [m]
$d_{b,ef}$:	Diámetro de burbuja efectivo [m]
$d_{b,o}$:	Diámetro de burbuja a la salida del orificio [m]
d_{max} :	Diámetro máximo de burbuja si todas las burbujas de un plano coalescen en una sola altura infinita [m]
d_{te} :	Diámetro hidráulico [m]
h:	Coefficiente de transferencia por convección [$\text{KJ}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{K}$]
k' :	Constante de velocidad cinética por masa de catalizador
k_{cat} :	Constante de velocidad cinética
k_d :	Constante de velocidad cinética de desactivación
K_{cb} :	Coefficiente de transferencia de materia entre burbuja y nube [s^{-1}]
K_{ce} :	Coefficiente de transferencia de materia entre nube y emulsión [s^{-1}]
K_R :	Coefficiente de transferencia global [s^{-1}]
L_{fluid} :	Altura de lecho [m]
L_r :	Altura de lecho fijo o estático [m]
n_d :	Número de perforaciones por cm^2
q_s :	Caudal volumétrico de burbujas [m^3/s]
q_e :	Caudal volumétrico de emulsión [m^3/s]
q_{gs} :	Caudal volumétrico de gas [m^3/s]
q_o :	Caudal volumétrico de burbuja [m^3/s]
$-r_A$:	Velocidad de reacción intensiva [$\text{mol}/\text{s}\cdot\text{m}^3$]
R_o :	Resistencia global [s]
R_{rb} :	Resistencia a la reacción en la burbuja [$\text{m}^3 \text{ burbuja}/\text{m}^3 \text{ sólidos en burbujas}$]
R_{rc} :	Resistencia a la reacción en la nube [$\text{m}^3 \text{ burbuja}/\text{m}^3 \text{ sólidos en estelas y nubes}$]
R_{re} :	Resistencia a la reacción en la emulsión [$\text{m}^3 \text{ burbuja}/\text{m}^3 \text{ sólidos en burbujas}$]
R_{Tce} :	Resistencia al transporte entre nube y emulsión

R_{Tce} :	Resistencia al transporte entre burbuja y nube
Re_{mf} :	Número de Reynolds referido a la velocidad mínima de fluidización
u_b :	Velocidad de las burbujas [m^2/s]
u_o :	Velocidad superficial [m^2/s]
u_{br} :	Velocidad de burbujas sola sin interacciones [m^2/s]
u_e :	Velocidad de la fase densa [m^2/s]
u_{mb} :	Velocidad mínima de borboteo [m^2/s]
u_{mf} :	Velocidad mínima de fluidización [m^2/s]
u_o :	Velocidad superficial [m^2/s]
u_s :	Velocidad del sólido [m^2/s]
u_t :	Velocidad de arrastre [m^2/s]
W :	Masa de catalizador [kg]
w_s :	Caudal másico de sólido [kg/s]
ΔP :	Perdida de presión [Pa]
ΔP_d :	Perdida de presión en el distribuidor [Pa]
ϵ_e :	Fracción de hueco de la fase densa [m^3 de hueco/ m^3 de emulsión]
ϵ_f :	Fracción de vacío en condiciones de fluidización
ϵ_{mf} :	Expansión del lecho fluidizado
ϵ_{pm} :	Fracción de volumen de lecho ocupada por las partículas en la fluidización [m^3 sólido/ m^3 reactor]
ϵ_f :	Fracción de vacío en condiciones de lecho fijo o estático
Φ_s :	Esfericidad [Superficie de una esfera/superficie de la partícula]
μ :	Viscosidad [m^2/s]
ρ_L :	Densidad del sólido [m^3/kg]
ρ_P :	Densidad de partícula [m^3/kg]
ρ_S :	Densidad del sólido [m^3/kg]
ρ_{se} :	Densidad aparente del sólido en la fase de emulsión y estela [m^3/kg]
δ :	Fracción de lecho ocupada por las burbujas sin contar las estelas [m^3 burbuja/ m^3 lecho]
α :	Parámetro definido como el cociente entre el volumen de estela con volumen de burbuja
γ_b :	Fracción de sólido presente en la fase burbuja [m^3 sólidos en burbujas/ m^3 burbuja]
γ_c :	Fracción de sólido en nubes y estela respecto el volumen de burbujas [m^3 sólidos en estelas y nubes/ m^3 burbuja]
γ_e :	Fracción de sólido presente en la fase emulsión [m^3 sólidos en burbujas/ m^3 burbuja]

3.6. Problemas

1. Se está utilizando un reactor de lecho fluidizado a nivel de planta piloto para estudiar una determinada reacción química. El diámetro del reactor es 91'4 cm y se tratan $28'3 \cdot 10^3$ cm^3/s de un alimento gaseoso a las condiciones de operación de la reacción. El diámetro medio de las partículas es 100 μm . La altura de lecho en condiciones de fluidización es 91'4 cm. El distribuidor es una placa porosa. Determinar la cantidad (kg) de catalizador presente en el lecho.

Datos adicionales: $\varphi_S = 0'7$ $\rho_F = 1'07 \cdot 10^{-3}$ g/ cm^3 $\rho_P = 1'3$ g/ cm^3 $\mu_F = 1'5 \cdot 10^{-4}$ poise (g/ $cm \cdot s$)

Res.: 308 kg

2. En un reactor de relleno de laboratorio ($L_{relleno} = 10$ cm y $u_o = 2$ cm/s) la conversión es del 97% para la reacción de primer orden $A \rightarrow B$. Calcular la conversión en un lecho fluidizado más grande a escala planta piloto ($L_{relleno} = 100$ cm y $u_o = 20$ cm/s) en el que se ha estimado un tamaño de burbujas de 8 cm.

Datos: $u_{mf} = 3.2$ cm/s $\epsilon_{mf} = \epsilon_r = 0.5$ $D = 0.204$ cm^2/s $\alpha = 0.34$

Res.: 71.9 %

3. Un reactante A gaseoso desaparece por reacción de primer orden $A \rightarrow R$ en un lecho fluidizado con borboteo vigoroso con una conversión del 50%. Si se duplica la cantidad de catalizador en el lecho permaneciendo las demás

magnitudes constante incluyéndose el tamaño medio de burbuja, estimase la conversión resultante.

Res.: 75 %.

4. En el reactor fluidizado del primer problema la conversión es del 71,5%. Calcúlese en cuanto ha de aumentarse la cantidad de catalizador para que la conversión lograda en el lecho de relleno aumente hasta el 97%, suponiendo que el tamaño eficaz de la burbuja permanece constante.

Res.: 2.8m

5. Un gas reactivo que circula con una velocidad superficial, u_o , de 0'3 m/s y con un caudal volumétrico de $0'3\pi$ m³/s pasa a través de un lecho fluidizado de 2 m de diámetro que contiene 7 toneladas de catalizador de densidad 2000 kg/m³. Las condiciones de fluidización son: $u_{mf} = 0'03$ m/s i $\epsilon_{mf} = 0'5$. La reacción sigue la estequiometria $A \rightarrow B$ y el modelo cinético es: $-r_A = k' C_A$ con $k' = 4 \cdot 10^{-4}$ m³ fluido/(kg · s)

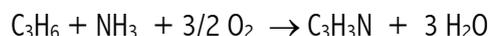
Comprobando que se puede aplicar el modelo de Kunii-Levenspiel ($d_b \ll d_{reactor}$ y borboteo rápido, $u_{br} \gg u_{mf}$)

1. Calcular la conversión del reactivo
2. La altura del lecho fluidizado y la del lecho fijo ($\epsilon_r = 0'4$)
3. La conversión que se obtendría si operase como un lecho fijo de flujo en pistón ideal, y como un reactor con mezcla perfecta para el gas. Discutir los resultados, las causas y proponer una posible mejora para el reactor fluidizado.

Dades adicionales: $C_{A0} = 100$ mol/m³, $D = 2 \cdot 10^{-5}$ m²/s, $\alpha = 0'33$, medida estimada para la burbuja de gas: $d_b = 0'32$ m, $\gamma_b = 0'003$

Res: 1. 31.6%; 2. 2.77m , 1.9m; 3. 95% , 75%.

6. Estimar la cantidad de catalizador necesaria en un reactor de lecho fluidizado, según el modelo de borboteo de Kunii-Levenspiel, para producir $6 \cdot 10^7$ kg/año de acrilonitrilo por amoxidación de propileno en presencia de aire



El aliment contiene C_3H_6 i NH_3 en proporción estequiometrica y con un 20% en exceso de aire (79% molar en N_2 y 21% en O_2). La conversión a alcanzar respecto al propeno es 70%, la temperatura de trabajo 400 °C, la presión 2 bar y la fracción de días en operación 0,94. Calcular el diámetro y la altura del reactor fluidizado. Comparar con la cantidad de catalizador que haría falta si el reactor (suponer densidad constante) fuese:

- i) flujo de pistón ideal
- ii) mezcla perfecta

Datos: $d_b = 0,1$ m; $d_p = 0,05$ mm; $\rho_p = 2500$ kg m⁻³; $\mu = 1,44$ kg h⁻¹ m⁻¹; $u_{mf} = 0,002$ m s⁻¹; $\alpha = 0,6$; $D = 0,14$ m² h⁻¹ a 400 °C; $\epsilon_r = 0,5$; $\epsilon_{mf} = 0,6$; $k = 1,0$ s⁻¹; $u_o = 720$ m h⁻¹; $\gamma_b = 0,004$

Res.: 1. $1.42 \cdot 10^5$ kg cata 2. 10.1 m., 2'25m 3. Flux pistó: $4'88 \cdot 10^4$ kg cata i mezcla perfecta: $9.45 \cdot 10^4$ kg cata.

7. En un reactor catalítico de cracking se carga gasoil (A) para obtener C_5 (B) y coque y gas seco (C). Este reactor es un reactor de lecho móvil que trabaja a 482 °C. La reacción puede describirse como $A \xrightarrow{(k_1)}$ productos.

La velocidad de craqueo del gasoil tiene la siguiente ecuación: $-r_A = 0.60 \frac{dm^6}{(gcat.)(mol)(min)} C_A^2$

La desactivación del catalizador es independiente de la concentración de la fase gas y es de primer orden ($n=1$) y una constante de 0.72 min⁻¹. El alimento se halla diluido con nitrógeno por lo que se puede aproximar y considerar que la variación de volumen es despreciable. El reactor tiene 22 kg de catalizador que se mueven a 10 kg/min. El gasoil se alimenta a 30 mol/min con una concentración de 0.075 mol/dm³. Determinar la conversión que se alcanza.

Res.: 55 %

8. Con el aumento de la demanda de xileno en la industria petroquímica, su obtención a partir de la desproporción del tolueno ha ganado interés en los recientes años. Esta reacción $2 \text{ Tolueno} \xrightarrow{\text{cat}} \text{Benceno} + \text{Xileno}$ se ha estudiado catalizada por mordenita la cual se desactiva con el tiempo. Como primera aproximación se pueden considerar las siguientes ecuaciones de velocidad:

$$\begin{aligned}r_d &= k_d a^2 \\ -r_T &= k P_T a \\ k &= 0.02 \text{ mol} / (\text{h} \cdot \text{g} \cdot \text{atm}) \\ k_d &= 1.6 \text{ h}^{-1}\end{aligned}$$

¿Qué conversión se puede alcanzar en un lecho móvil que contiene 50 kg de catalizador alimentado a una velocidad de 2 kg/h? El tolueno se alimenta a 2 atm y 10 mol/min. Explorar el efecto de la velocidad del catalizador sobre la conversión.

Res.: 26.4 %

9 La reacción elemental catalítica en fase gas $A + B \rightarrow C + D$ con $k = 1.0 \text{ dm}^6 / (\text{mol} \cdot \text{kg} \cdot \text{cata} \cdot \text{s})$, se lleva a termino en un reactor de lecho móvil a temperatura constante. El reactor conté 5 kg de catalizador y el alimento es estequiométrico en A y B. La concentración de entrada de A es 0.2 mol/dm^3 y el caudal de aliment $q_0 = 1 \text{ dm}^3/\text{s}$. La cinética de desactivación es de orden cero con $k_d = 0.2 \text{ s}^{-1}$. Determinar

1. Cuál es el cabal de catalizador para que a la salida del reactor la actividad del catalizador sea cero?
2. Dibujar la actividad del catalizador en función del peso de reactor (W , de 0 a 5 kg), es a decir, de la distancia dentro del reactor para un caudal de catalizador igual a 0.5 kg/s. Qué quiere decir actividad cero? Puede ser la actividad del catalizador menor que cero?
3. ¿Cuál será la conversión para un caudal de catalizador de 0.5 kg/s?
4. ¿Cuál es el caudal de catalizador necesario per a alcanzar una conversión del 40%?
5. ¿Cuál es la conversión máxima a la que se puede llegar?

Res.: 1. 1 kg/s 3. 20 %. 4. 1.5 kg/s 5. 50%

10 La reacción elemental e isoterma en fase gas, $A \rightarrow B + C$, se lleva a cabo en un reactor catalítico de lecho móvil. El catalizador se desactiva por sinterización con una cinética de orden 2. El lecho contiene 100 kg de catalizador y su caudal se ajusta de modo que la actividad de salida sea $1/4$ de la de entrada. La constante de velocidad de reacción específica con catalizador fresco es $10^{-4} \text{ dm}^3/\text{g}_{\text{cata}} \cdot \text{s}$. El reactor se alimenta con un caudal de $2.22 \text{ dm}^3/\text{s}$ con reactante puro cuya concentración es 0.005 mol/dm^3 . El tiempo de residencia del catalizador es de 5 minutos.

1. ¿Qué conversión cabe esperar?
2. Si se tratase de un reactor de transporte, ¿qué dimensiones tendría?

Datos: $\rho_s = 1500 \text{ kg/m}^3$
 $M_A = 78.11 \text{ g/mol}$
 $\mu = 2 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m} \cdot \text{s}$
 $d_p = 8 \cdot 10^{-5} \text{ m}$

Res.: 1. 75.5 % 2. 0.087 m³

11 La reacción elemental $2A \rightarrow 2B$ se lleva a término en el reactor de lecho móvil con una importante pérdida de actividad del catalizador. La desactivación es de primer orden. El reactivo puro A entra en el reactor a la temperatura de 400 K, con una concentración de 2 mol/L y un caudal de 4 mol/s. La cantidad de catalizador (100 kg) es tal que la actividad a la salida del reactor es 0.1. A 400K la constante cinética es $0.045 \text{ L}^2/\text{mol} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}$.

1. ¿Cuál es la conversión a la salida?

2. ¿Cómo se podría llegar a una conversión del 70%?

Res: 1. 63.8 % 2. Conversión máxima 66.2 %

12 El craqueo en fase gaseosa de un gasoil ligero: gasoil (g) \rightarrow productos (g) + coc (s) (A \rightarrow B)

Se lleva a término en un reactor de transporte que contiene un catalizador que se desactiva como a consecuencia de la formación de coque. La reacción se efectúa a 400 °C. La concentración de entrada de A es 0.2 kmol/m³. Las partículas catalíticas se mueven a la velocidad media $u_s = u_g = 7.5$ m/s. El modelo cinético es del tipo LHHW y separable respecto a la desactivación

$$-r_A = a(t) \frac{k c_A}{1 + K_A c_A + K_B c_B} \quad (\text{kmolA/s}\cdot\text{m}^3 \text{ gas})$$

con $K_A = 3$ m³/kmol, $K_B = 0.01$ m³/kmol y $k = 8$ s⁻¹. El valor máximo de $K_B c_B$ es 0.002 y ,entonces, se puede despreciar frente a los otros terminos del denominador del modelo cinético.

A 400 °C la actividad catalítica del catalizador se puede aproximar de acuerdo con la relación $a(t) = \frac{1}{1 + A t}$

con $A = 7.5$ s⁻¹. Suponer volumen constante y despreciar la pérdida de presión y las variaciones de temperatura.

1. Deducir la ecuación diferencial que relaciona longitud del reactor y conversión del reactante
2. Deducir la función que relaciona la conversión y la longitud del reactor.
3. Que longitud de reactor es necesaria para alcanzar una conversión del 95%?
4. Calcular la conversión a la salida del reactor si la longitud es 6 m.

Res: 2. $z = (\exp[7.5/8(0.6X_A - \ln(1-X_A))] - 1) / A$; 3. $z = 27.3$ m ; 4. $X_A = 79.8\%$

4. REACTORES PARA REACCIONES GAS-SÓLIDO NO CATALÍTICAS

Las reacciones gas-sólido no catalíticas se caracterizan porque el sólido es el reactante de referencia sobre el cual se fija la conversión a obtener. Industrialmente están muy extendidas y son muy importantes. La combustión o gasificación del carbón y la tostación de minerales son claros ejemplos de este tipo de reacciones. En la Tabla 4.1 se presentan tipos y ejemplos de las mismas, mientras que en la Figura 4.1 se presentan las tecnologías más utilizadas en la práctica.

Tabla 4.1: Tipos y ejemplos de reacciones gas-sólido no catalíticas

Tipo	Ejemplos
SÓLIDO+GAS ↔ SÓLIDO+GAS	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$ $2\text{CuS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + 2\text{SO}_2$
SÓLIDO ↔ SÓLIDO+GAS	$\text{CO}_3\text{Ca} \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
GAS+SÓLIDO ↔ GAS	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ $\text{Si} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4$
SÓLIDO → SÓLIDO	transformaciones alotrópicas
GAS+SÓLIDO → SÓLIDO+SÓLIDO	$\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CaCN}_2 + \text{C}$
LÍQUIDO+SÓLIDO → LÍQUIDO+SÓLIDO	fertilizantes superfosfatos

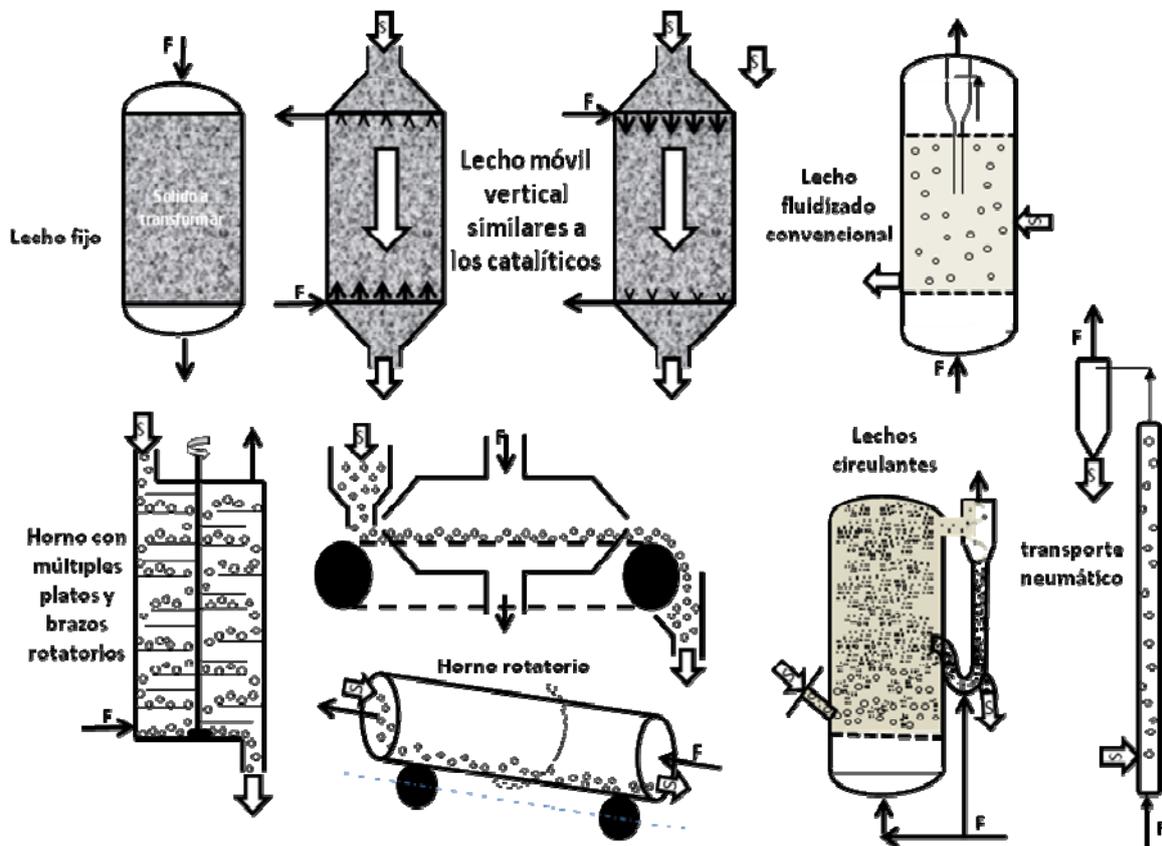


Figura 4.1: Tipos de reactores más utilizados en las reacciones gas-sólido no catalíticas.

Las principales aplicaciones de dichas tecnologías son las siguientes:

Regeneración catalizadores por combustión	lecho fijo, lecho móvil vertical, lecho fluidizado convencional
Alto horno	lecho móvil
Cemento	horno rotatorio
Tostación menas	horno rotatorio
Tostación piritita	horno con múltiples platos y brazos rotatorios
Reducción sulfato bario	horno rotatorio
Combustión carbón	lecho fijo, lecho fluidizado convencional
Quemador de carbón en polvo	transporte neumático
Gasificación del carbón	lecho fijo, lecho fluidizado convencional
Reducción de la mena de hierro	lecho fluidizado convencional
Manufactura de la cal	lecho fluidizado convencional

Como puede observarse los tipos de reactores empleados son fundamentalmente los mismos que se utilizan para las reacciones catalizadas por sólidos: lecho fijo, fluidizado y móvil, existiendo evidentemente algunos con sus detalles característicos. El flujo de sólidos y fluidos en todos estos reactores no tiene porque ser el ideal, aunque para realizar el análisis del reactor se suele admitir la hipótesis que se aproximan a uno de los tipos de flujo ideal. A continuación se indicará a qué tipo de flujo se tiende en cada uno de ellos.

	SÓLIDO	FLUIDO
LECHO FIJO	DISCONTINUO	FLUJO EN PISTON
LECHO FLUIDIZADO	MEZCLA PERFECTA	INTERMEDIO FP-MP burbujas pequeñas.
LECHO MÓVIL	FLUJO EN PISTÓN	FLUJO EN PISTÓN

El análisis y diseño de estos reactores viene determinado principalmente por tres factores: la cinética de la reacción para partículas aisladas, la distribución de tamaños de los sólidos, y el tipo de flujo de sólidos y fluidos, junto con el modelo de contacto entre fases. La resolución del modelo del sistema de reacción puede resultar difícil cuando la cinética es compleja, el modelo global de flujo es difícil de caracterizar, y cuando la temperatura varía mucho de un punto a otro del sistema. En estos casos el diseño o modificaciones del reactor se deben basar principalmente en la experiencia.

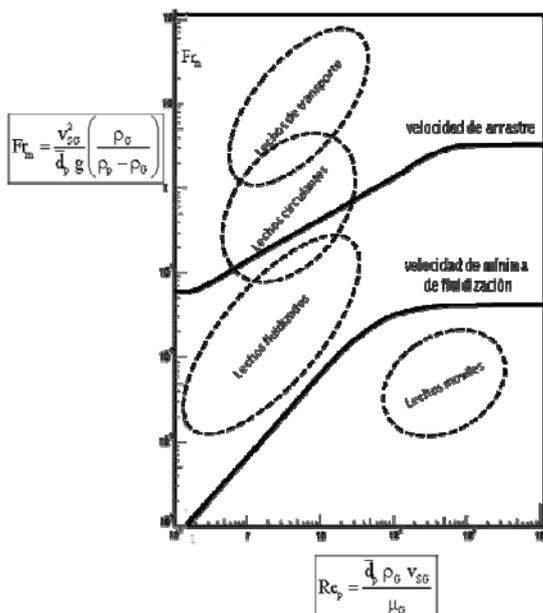


Figura 4.2: Campos de aplicación de los lechos móviles, fluidizados, circulantes y de transporte (Trambouze, P. et al. "Chemical Reactors. Design/Engineering/Operation". Paris, Ed.Technip, 1988)

Atendiendo los números adimensionales de Froude y de Reynolds de partícula, la figura 4.2 muestra los campos de aplicación de estos reactores.

El trabajo a escala industrial presenta una gran variedad de condiciones: modelos de flujo complejos, composiciones variables, variaciones de volumen, efectos térmicos, distribuciones de tamaño y estructura del sólido, y es prácticamente imposible plantear un modelo que englobe y represente todos los efectos citados a la vez. Aunque los reactores a escala industrial no correspondan a

análisis sencillos, en este capítulo se considerarán solamente sistemas idealizados muy simplificados, en los que se conoce la cinética, las características del flujo y modelo de contacto, y la distribución de tamaños del sólido. Estos sistemas simples representan satisfactoriamente muchos sistemas reaccionantes reales, y además pueden tomarse como punto de partida para análisis más complejos.

En primer lugar, se clasifican los principales modelos de contacto en las operaciones gas-sólido:

Flujo en pistón de gas y sólidos. Como se ha comentado, este es el caso de los reactores de **lecho móvil**. La composición y temperatura varía a lo largo del reactor. El contacto entre fases puede realizarse **en contracorriente**, por **flujo cruzado** o por **flujo en corriente directa o cocorriente**.

Flujo de sólidos en mezcla perfecta. Este es el caso de los **lechos fluidizados** en los que el flujo de gas es difícil de caracterizar y suele estar entre MP y FP para burbujas pequeñas. Para grandes burbujas existen canalizaciones importantes, pudiendo haber desviaciones importantes del modelo de flujo ideal de MP, con posibles conversiones menores que la correspondiente a la mezcla completa. Entonces, para la fase gas, se debe utilizar el modelo de burbujeo de Kunii-Levenspiel. En general, el lecho suele ser isotermo

Operaciones semicontinuas. En este caso estamos hablando de los **lechos fijos**, en los que el flujo del gas se aproxima mucho al de flujo en pistón ideal.

El diseño simplificado de estos reactores considera **composición del gas uniforme dentro del reactor**, hecho que sucede cuando se tiene una conversión en la fase fluida no excesivamente grande o cuando la retromezcla del fluido es considerable. Es necesario señalar que mientras la hipótesis de flujo de mezcla perfecta para sólidos es bastante plausible, las hipótesis de flujo ideal para el gas es en muchos casos una simplificación demasiado grande que suele conducir a errores excesivos. Así mismo, en lo que sigue, la cinética empleada va a ser de primer orden y se va a admitir la aplicación del modelo del núcleo sin reaccionar.

La posible no idealidad del flujo del sólido se aborda bastante bien mediante la curva de distribución de tiempos de residencia. Su uso es ventajoso ya que el hecho de que el flujo del sólido sea completamente segregado (comportamiento de macrofluido) permite aplicar la ecuación de Levenspiel relativa al cálculo de la conversión. Es necesario recordar que la curva DTR debe determinarse en las condiciones de operación.

4.1 Reactores de lecho móvil.

4.1.1 Flujo en pistón de sólidos con partículas de un sólo tamaño y composición uniforme del gas.

Dado que para un flujo en pistón todas las partículas de sólido permanecen el mismo tiempo en el reactor, se calcula directamente el tiempo de contacto o tiempo de reacción necesario para una única partícula, o dado el tiempo se calcula la conversión. En la tabla 4.2 se presentan las relaciones para partículas que siguen el modelo de núcleo decreciente. Con el fin de seleccionar la etapa controlante, se reseñan algunas reglas y sugerencias, aparte de las gráficas $r_n/R - t/\tau$ y $1-X_B - t/\tau$ que se encuentran en la bibliografía específica de este tema.

1. Variando el radio de la partícula, R , con la velocidad de gas, u , y temperatura, T constantes (t o τ)
 - $t = t(R^{1,5-2,5})$ etapa controlante película externa
 - $t = t(R^2)$ etapa controlante difusión a través cenizas
 - $t = t(R)$ etapa controlante reacción química

2. Variando u manteniendo R y T constantes

- Si u influye, posible control de la película externa, normalmente a números de Reynolds, Re, pequeños.
- Números de Re altos no suele haber resistencia en película externa
- En general, en presencia de capa de ceniza consistente, la resistencia película externa despreciable.

3. Variación temperatura.

- Si T afecta mucho (exponencialmente), control por la reacción química.
- Si T afecta linealmente, posible control de una de las etapas físicas

Tabla 4.2: Relaciones conversión tiempo de reacción para reacciones que siguen el modelo del núcleo sin reaccionar y un solo tamaño de partícula.

PARTÍCULAS DE TAMNAÑO CONSTANTE	GEOMETRIA	CONTROL DE LA PELÍCULA GASEOSA	CONTROL DE LA DIFUSIÓN EN LA CAPA DE CENIZAS	CONTROL DE LA REACCIÓN QUÍMICA
	Cilíndrica $X_B = 1 - \left(\frac{r_n}{R}\right)^2$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B R}{2bk_{AG} c_{AG}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B + (1 - X_B) \ln(1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{4bD_e c_{AG}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{2}}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s c_{AG}}$
	Esférica $X_B = 1 - \left(\frac{r_n}{R}\right)^3$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_{AG} c_{AG}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e c_{AG}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s c_{AG}}$
PARTÍCULAS DE TAMAÑO DECRECIENTE	Esférica Partícula pequeña Baja velocidad (Régimen de Stokes)	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{2}{3}}$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{2bD c_{AG}}$	No hay capa de cenizas	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s c_{AG}}$
	Esférica Partícula grande Alta velocidad	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{2}}$ $\tau = (\text{constante}) \frac{R^{\frac{3}{2}}}{c_{AG}}$	No hay capa de cenizas	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s c_{AG}}$

4.1.2 Flujo en pistón de sólidos con partículas consistentes de tamaños diferentes y composición uniforme del gas.

Es difícil encontrar en aplicaciones reales sólidos con el mismo tamaño de partícula. Es mucho más frecuentes, sobre todo en la industria, manejar sólidos que presentan una distribución de tamaño de partículas y vienen caracterizados mediante un análisis por tamizado que proporciona una función distribución discreta de tamaños. Sea F el caudal de sólidos a tratar (m³/s o kg/s) y F(d_p) el caudal de sólido del tamaño d_p que entra en el reactor. Si d_{pm} es el tamaño de partícula mayor, para partículas que no cambian de tamaño se tiene que

$$F = \sum_{d_p=0}^{d_{pm}} F(d_p)$$

Puesto que la característica del flujo en pistón es el avance de un frente plano todo elemento va a permanecer el mismo tiempo en el reactor. Entonces, conocida la cinética se puede calcular la conversión para cualquier tamaño.

Finalmente, la conversión media de los sólidos que salen del reactor puede calcularse sumando la contribución de todos los tamaños, cuantificada por la fracción másica de cada fracción de partículas con el mismo tamaño,

$$\bar{X}_B = \sum_{d_p=0}^{d_{pm}} X_B(d_p) \frac{F(d_p)}{F} \quad 0 \leq X_B \leq 1$$

Si se utiliza como referencia la fracción de sólido no convertida, es decir, sin reaccionar, la expresión anterior toma las formas:

$$1 - \bar{X}_B = \sum_{d_p=0}^{d_{pm}} [1 - X_B(d_p)] \frac{F(d_p)}{F} \quad 0 \leq X_B \leq 1$$

$$1 - \bar{X}_B = \sum_{d_p(\tau)}^{d_p} [1 - X_B(d_p)] \frac{F(d_p)}{F}$$

En la última expresión el límite inferior del sumatorio empieza para las partículas pequeñas con tamaño superior al que corresponde a conversión completa, ya que para las partículas de tamaño menor que aquel, salen del reactor totalmente convertidas y no contribuyen a la fracción no convertida.

4.1.3 Flujo en pistón de las partículas sólidas y gas en flujo en pistón de composición variable.

En general, en un lecho móvil en el que el fluido y el sólido fluyen en flujo en pistón, la concentración del reactante en el gas no suele ser constante a lo largo del reactor, sino que varía con la posición. Por tanto, para partículas de tamaño constante y para una estequiometría $A + bB \rightarrow \text{productos}$, el balance de materia aplicado a un elemento de diferencial de volumen del lecho móvil conduce a

$$w_{Bo} dX_B = \pm b q_G dc_{AG}$$

+ contracorriente
- cocorriente
(caudal molar) w_{Bo}
 $q_G = \text{constante}$

ecuación que se puede integrar con la siguiente condición límite

$$X_B = 0 \quad c_{Ag} = c_{Ag \text{ salida}} \quad \text{contracorriente}$$

$$X_B = 0 \quad c_{Ag} = c_{Ag \text{ entrada}} \quad \text{cocorriente}$$

y admitiendo q_G constante, obteniéndose la relación

$$c_{AG} = c_{Ag \text{ salida}} + \frac{w_{Bo}}{bq_G} X_B \quad \text{contracorriente}$$

$$c_{Ag} = c_{Ag \text{ entrada}} - \frac{w_{Bo}}{bq_G} X_B \quad \text{cocorriente}$$

Esta expresión junto con la cinética por partícula que proporciona la relación entre X_B y t , y la definición de tiempo

de residencia del sólido $t = A \rho_{lecho} dL / w_s$, permiten determinar la variación de la conversión del sólido, X_B , con la posición, L , en el reactor. Por ejemplo, si se supone que la etapa controlante es la difusión externa y el flujo es en contracorriente, se tendría:

$$\frac{\bar{t}}{\tau} = X_B \quad \tau = \frac{\rho_B R}{3bk_G c_{AG}}$$

$$dt = \frac{A \rho_{lecho} dL}{w_s} \quad dt = \tau dX_B$$

$$\frac{\rho_B R}{3bk_G} \int_0^{X_B} \frac{dX_B}{c_{AGs} + \frac{w_{Bo}}{bq_G} X_B} = \int_0^L \frac{A \rho_B}{w_s} dL$$

$$X_B = \frac{bq_G c_{AGs}}{w_{Bo}} \left[1 - \exp \left(- \frac{3k_G w_{Bo} A_c \rho_{lecho}}{\rho_B R q_G w_s} L \right) \right]$$

Se ha supuesto que el caudal másico de sólidos permanece constante.

4.2 Reactores de lecho fluidizado

4.2.1 Flujo de mezcla perfecta con partículas de un sólo tamaño y composición uniforme del gas.

Consideraremos que no hay arrastre de sólidos en el lecho fluidizado. En este caso puesto que cada partícula no esta el mismo tiempo en el reactor se ha de calcular la conversión media de las mismas. En este caso, el sólido se comporta como un macrofluido y, por tanto, la fracción no convertida según la ecuación de Levenspiel viene dada por la relación,

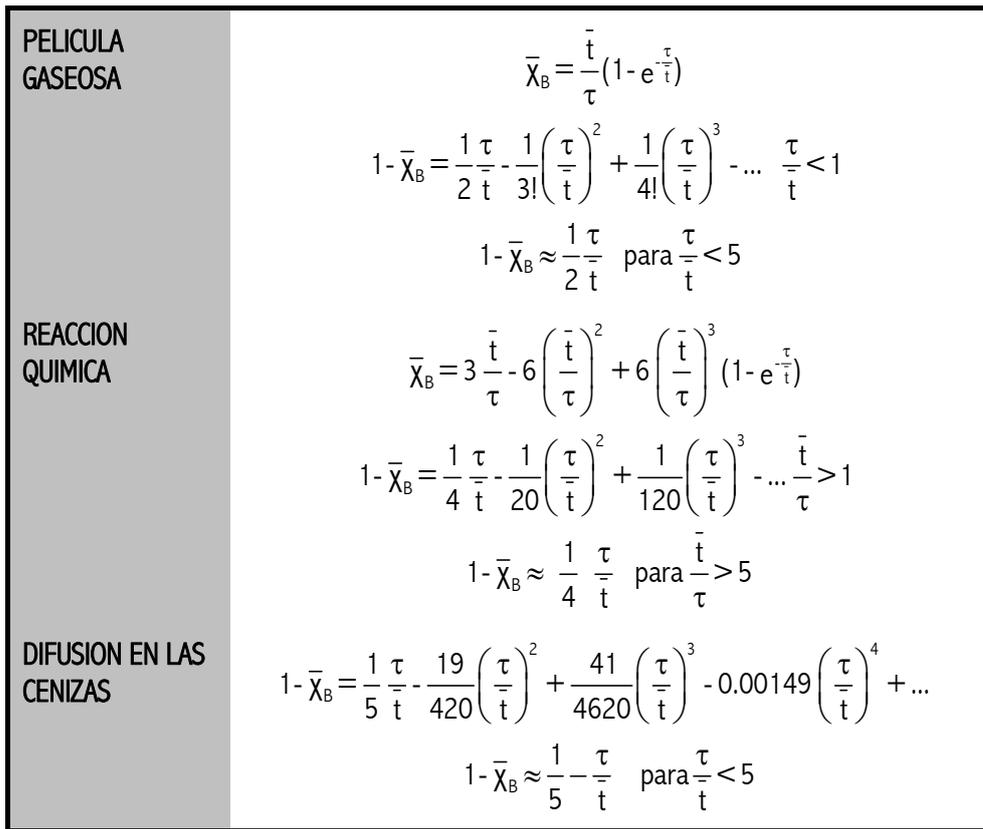
$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{\infty} (1 - X_B) E_{MPideal} dt \quad X_B \leq 1$$

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{\tau} (1 - X_B) E_{MPideal} dt$$

$$E_{MPideal} = \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}} \quad \text{con } \bar{t} = \text{tiempo medio de residencia del sólido}$$

En estas expresiones se incluyen también las consideraciones anteriores sobre las partículas con el tiempo de residencia mayor que el tiempo necesario para conversión completa.

Esta última expresión puede integrarse para las distintas situaciones que se presentan según sea la resistencia controlante, obteniéndose las siguientes expresiones.



La Figura 4.3 presenta estas expresiones en forma gráfica y se comparan los tiempos de residencia según el modelo de flujo del sólido con partículas de un sólo tamaño. Como se observa, para lograr la misma conversión se necesita más tiempo de permanencia en un reactor con mezcla perfecta que un reactor de flujo en pistón.

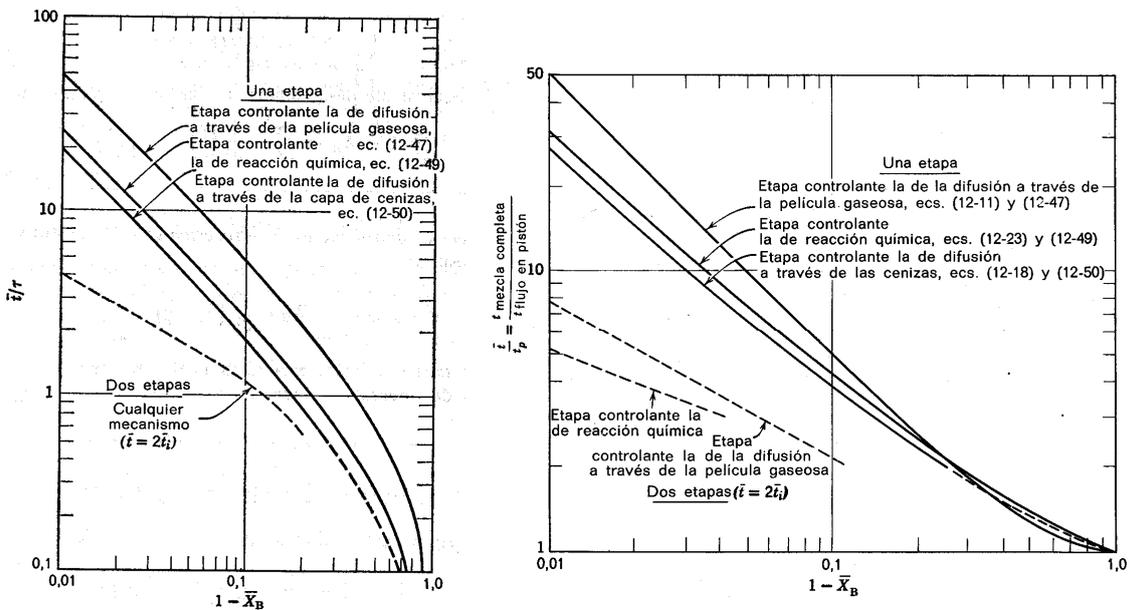


Figura 4.3: 1) Representación de la conversión media frente al tiempo medio de residencia en un reactor de mezcla perfecta para un solo tamaño de partículas del sólido. 2) Comparación entre los tiempos de residencia necesaria para alcanzar una conversión en reactores de mezcla perfecta y de flujo en pistón, para un solo tamaño de sólido. (Levenspiel, O. "Ingeniería de las reacciones químicas".Ed.Reverté, 2003.)

Hay situaciones en las que se requieren elevados tiempos de residencia para poder alcanzar una conversión considerable. En estos casos se suele utilizar lechos fluidizados en múltiples etapas de igual tamaño, y con igual características del gas, ya sea en contracorriente o en corriente cruzada. Con ello se consigue reducir el cortacircuito y el tamaño del reactor, originándose tiempos de residencia cercanos al de FP, así como conversiones más elevadas que con único reactor del volumen igual a la suma total de volúmenes individuales. Para una serie de N reactores conectados en serie, en relación al flujo de sólidos, la curva de tiempos de residencia a considerar es

$$E(t) = \frac{1}{(N-1)! \bar{t}_i^{N-1}} \left(\frac{t}{\bar{t}_i} \right)^{N-1} e^{-t/\bar{t}_i} \quad \text{donde para cada etapa} \quad \bar{t}_i = \frac{W_{\text{por lecho}}}{F_o}$$

La fracción media no convertida para grandes valores de t_i/τ o altas conversiones y $N=2$ se obtiene mediante las siguientes expresiones,

<p>PELICULA GASEOSA</p>	$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{6} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^2 - \frac{1}{12} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^3 + \frac{1}{40} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^4 - \frac{1}{180} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^5 + \dots$
<p>REACCION QUIMICA</p>	$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{20} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^2 - \frac{1}{60} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^3 + \frac{1}{280} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^4 - \frac{1}{1680} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^5 + \dots$
<p>DIFUSION EN LAS CENIZAS</p>	<p>Para este control es necesario realizar una integración numérica. Sin embargo, comparando con el control de la reacción esta última da un estimado de la conversión conservativo.</p>

Si interesa la conversión del sólido se elige la corriente cruzada porque es simple y fácil de operar. Además permite evitar el arrastre mecánico asociado a la contracorriente.

Otra alternativa a los lechos fluidizados en serie es un sistema de reacción constituido por un lecho fluidizado que alcance una conversión del 80-90%, con un control eficiente de la temperatura, seguido de un lecho móvil que complete la conversión con pocos problemas de eliminación de calor.

4.2.2 Flujo de mezcla perfecta con partículas de diversos tamaños y composición uniforme del gas.

Consideraremos que no hay arrastre de sólidos en el lecho fluidizado. Dado el modelo de flujo de MP, la corriente de salida representa las condiciones del lecho. Ello junto a la consideración de partículas de tamaño constante permite concluir que la distribución de tamaños en el lecho, en la alimentación y en la corriente de salida principal es la misma. Es decir:

$$\frac{F(d_p)}{F} = \frac{W(d_p)}{W} \Rightarrow \frac{W}{F} = \frac{W(d_p)}{F(d_p)} \Rightarrow \bar{t} = \bar{t}(d_p)$$

donde, W es la cantidad de material en el reactor. Por otro lado, dado el tipo de flujo, el tiempo medio de residencia $\bar{t}(d_p)$ de las partículas de tamaño d_p es igual al tiempo medio de residencia del sólido en el lecho:

$$\bar{t} = \bar{t}(d_p) = \frac{W}{F} = \frac{\text{masa de todos los sólidos dentro del reactor}}{\text{caudal de alimentación de sólidos}}$$

La fracción no convertida media de las partículas de un tamaño viene dada, entonces, por $1 - \bar{X}_B(d_p) = \int_0^{\tau(d_p)} [1 - X_B(d_p)] \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}} dt$ y el valor medio para todos los tamaños será $1 - \bar{X}_B = \sum_{d_p} [1 - \bar{X}_B(d_p)] \frac{F(d_p)}{F}$

Combinando estas dos ecuaciones y las correspondientes ecuaciones cinéticas según la etapa que controle el proceso, se obtienen las relaciones siguientes:

PELICULA GASEOSA	$1 - \bar{X}_B = \sum \left[\frac{1}{2!} \frac{\tau(d_p)}{\bar{t}} - \frac{1}{3!} \left(\frac{\tau(d_p)}{\bar{t}} \right)^2 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\tau(d_p)}{\bar{t}} \right)^3 - \dots \right] \frac{F(d_p)}{F}$
REACCION QUIMICA	$1 - \bar{X}_B = \sum \left[\frac{1}{4} \frac{\tau(d_p)}{\bar{t}} - \frac{1}{20} \left(\frac{\tau(d_p)}{\bar{t}} \right)^2 + \frac{1}{120} \left(\frac{\tau(d_p)}{\bar{t}} \right)^3 - \dots \right] \frac{F(d_p)}{F}$
DIFUSION EN LAS CENIZAS	$1 - \bar{X}_B = \sum \left[\frac{1}{5} \frac{\tau(d_p)}{\bar{t}} - \frac{19}{420} \left(\frac{\tau(d_p)}{\bar{t}} \right)^2 + \frac{41}{4620} \left(\frac{\tau(d_p)}{\bar{t}} \right)^3 - 0.00149 \left(\frac{\tau(d_p)}{\bar{t}} \right)^4 + \dots \right] \frac{F(d_p)}{F}$

4.2.3 Lecho fluidizado con arrastre de finos

Se trata de una extensión del anterior, en el que ahora existen dos corrientes de salida: la de arrastre (corriente 2) y la de descarga principal (corriente 1). Un esquema del reactor se observa en la figura 2.5.

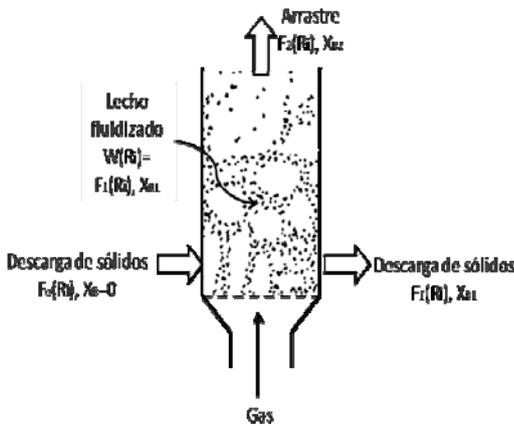


Figura 2.5: Representación de los caudales de salida y de las distribución de tamaños en un lecho fluidizado con arrastre de sólidos.

Del balance de materia se deduce que

$$F_0 = F_1 + F_2$$

$$F_0(d_p) = F_1(d_p) + F_2(d_p) \quad (1)$$

Admitiendo el modelo de flujo de mezcla perfecta con referencia a la corriente principal, se tiene

$$\frac{F_1(d_p)}{F_1} = \frac{W(d_p)}{W} \quad (2)$$

Combinando las ecuaciones (1) y (2), el tiempo medio de residencia de las partículas de un tamaño determinado es

$$\bar{t}(d_p) = \frac{W(d_p)}{F_0(d_p)} = \frac{\text{peso de partículas de tamaño } d_p \text{ en el lecho}}{\text{caudales de partículas entran al lecho}} = \frac{W(d_p)}{F_1(d_p) + F_2(d_p)} = \frac{1}{\frac{F_1}{W} + \frac{F_2(d_p)}{W(d_p)}}$$

Expresión que señala que los tiempos de residencia son distintos para cada tamaño de partícula. No obstante, el tiempo para cada tamaño será el mismo, y por consiguiente la conversión, tanto en la corriente de descarga y como en la de arrastre. A causa del arrastre, cabe deducir intuitivamente que el tiempo de residencia de las partículas pequeñas será

menor que el de las partículas grandes.

La fracción no convertida media de las partículas de un tamaño viene dada por

$$1 - \bar{X}_B(d_p) = \int_0^{\tau(d_p)} [1 - \bar{X}_p(d_p)] \frac{e^{-t/\bar{t}(d_p)}}{\bar{t}(d_p)} dt$$

y el valor medio para todos los tamaños será

$$1 - \bar{X}_B = \sum_{d_p} [1 - \bar{X}_B(d_p)] \frac{F_0(d_p)}{F_0}$$

Combinando estas dos últimas ecuaciones y las correspondientes expresiones cinéticas para la conversión según la resistencia controlante se obtienen:

PELICULA GASEOSA	$1 - \bar{X}_B = \sum \left[\frac{1}{2!} \frac{\tau(d_p)}{\bar{t}(d_p)} - \frac{1}{3!} \left(\frac{\tau(d_p)}{\bar{t}(d_p)} \right)^2 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\tau(d_p)}{\bar{t}(d_p)} \right)^3 - \dots \right] \frac{F_0(d_p)}{F_0}$
REACCION QUIMICA	$1 - \bar{X}_B = \sum \left[\frac{1}{4} \frac{\tau(d_p)}{\bar{t}(d_p)} - \frac{1}{20} \left(\frac{\tau(d_p)}{\bar{t}(d_p)} \right)^2 + \frac{1}{120} \left(\frac{\tau(d_p)}{\bar{t}(d_p)} \right)^3 - \dots \right] \frac{F_0(d_p)}{F_0}$
DIFUSION EN LAS CENZAS	$1 - \bar{X}_B = \sum \left[\frac{1}{5} \frac{\tau(d_p)}{\bar{t}(d_p)} - \frac{19}{420} \left(\frac{\tau(d_p)}{\bar{t}(d_p)} \right)^2 + \frac{41}{4620} \left(\frac{\tau(d_p)}{\bar{t}(d_p)} \right)^3 - 0.00149 \left(\frac{\tau(d_p)}{\bar{t}(d_p)} \right)^4 + \dots \right] \frac{F_0(d_p)}{F_0}$

El problema para aplicar estas ecuaciones es que se necesita conocer el tiempo medio para cada tamaño de partícula, y para ello es necesario tener información sobre el arrastre de partículas, la cual se obtiene mediante experimentos de arrastre o elutriación, que darán información del arrastre selectivo de finos en un lecho con distintos tamaños de partículas en estado estacionario.

Experimentalmente se ha encontrado que la velocidad de elutriación o arrastre de partículas de un tamaño es proporcional a la masa de partículas de ese tamaño existentes en el lecho, es decir:

$$-\frac{dW(d_p)}{dt} = \chi W(d_p)$$

en la que χ se denomina coeficiente de velocidad de elutriación. Esta constante tiene dimensiones de t^{-1} y es función de las propiedades del sistema (velocidad del gas, tamaño de partícula y altura del lecho). El valor es pequeño para partículas grandes, velocidades pequeñas y alturas de lecho también grandes. Por el contrario, el coeficiente de velocidad de elutriación es grande para partículas pequeñas, velocidades grandes y alturas de lecho reducidas. Este coeficiente es, por supuesto, 0 para las partículas grandes que no son arrastradas. Para partículas de un tamaño d_p en estado estacionario

tenemos que $\chi(d_p) = \frac{F_2(d_p)}{W(d_p)}$, valor que debe obtenerse experimentalmente.

Por otro lado, se dispone de las siguientes relaciones

$$\bar{t}(d_p) = \frac{W(d_p)}{F_0(d_p)} = \frac{1}{\frac{F_1}{W} + \frac{F_2(d_p)}{W(d_p)}} = \frac{1}{\frac{F_1}{W} + \chi(d_p)}$$

$$W(d_p) = \frac{F_0(d_p)}{\frac{F_1}{W} + \chi(d_p)} = \frac{\frac{W}{F_1} F_0(d_p)}{1 + \frac{W}{F_1} \chi(d_p)} = \frac{\frac{W(d_p)}{F_1(d_p)} F_0(d_p)}{1 + \frac{W}{F_1} \chi(d_p)}$$

Así, se puede obtener $F_1(d_p)$ y F_1 conocidos los valores de los coeficientes de velocidad de arrastre, la masa presente en el reactor, y los caudales de alimentación de cada tamaño de partícula, a partir de las siguientes ecuaciones:

$$F_1 = F_1(d_{p_1}) + F_1(d_{p_2}) + \dots = \sum \frac{F_0(d_p)}{1 + (W/F_1)\chi(d_p)}$$

$$F_1(d_p) = \frac{F_0(d_p)}{1 + (W/F_1)\chi(d_p)}$$

Conocidos $F_1(d_p)$ ya se puede conocer el tiempo medio de cada tamaño y la correspondiente conversión.

4.2.4. Composición del gas variable.

En los casos en que la concentración del gas varía apreciablemente con su paso por el reactor las ecuaciones anteriores no se pueden utilizar y se ha de plantear un modelo diferente más complejo que permita determinar dicha variación. Sin embargo, para lechos fluidizados con sólido reactante no se pueden aplicar los modelos de los lechos fluidizados catalíticos, ya que es imposible definir con claridad la constante cinética en la fase emulsión.

Si se considera que todo el gas fluye en forma de burbujas y estas siguen un modelo de flujo en pistón y que el sólido está perfectamente agitado, la concentración media del reactante en la fase gas para una cinética de primer orden es la media logarítmica entre la entrada y la salida:

$$\bar{c}_{AG} = \frac{(c_{AG})_e - (c_{AG})_s}{\ln \frac{(c_{AG})_e}{(c_{AG})_s}}$$

Si se considera q_G constante, un balance de materia en todo el reactor permite escribir

$$q_G [(c_{AG})_e - (c_{AG})_s] = \frac{W_{Bo} \bar{X}_B}{b}$$

Además, para partículas del mismo tamaño se tiene

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^\tau (1 - X_B) \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}} dt$$

$$\bar{t} = \frac{W}{W_s}$$

siendo w_s el caudal másico del sólido a la salida del reactor. El diseño del reactor se completa incorporando las siguientes ecuaciones.

$$\begin{aligned} \tau &= \tau(\bar{c}_{AG}, d_p, \dots) \text{ según etapa} \\ X_B &= X_B(\tau, t, \dots) \text{ según etapa} \\ w_o &= w_s f(X_B) \\ V_R &= \frac{W}{\rho_p \varepsilon_{mf} (1 - \varepsilon_B)} \end{aligned}$$

Así, por ejemplo, si se conocen X_B y $(c_{AG})_e$ se determina $(c_{AG})_s$ del balance y el valor medio \bar{c}_{AG} , que permite, a su vez, según cual sea la etapa controlante de la cinética el valor de τ . Con éste valor y con el de X_B , se determina \bar{t} , cuyo valor conducirá finalmente a los valores de V_R y W .

4.3 Reactores de lecho fijo: operacion semicontinua

El diseño del reactor en este caso se ha de realizar en condiciones no estacionarias ya que las concentraciones de gas y fracciones no convertidas de sólido reactivo va cambiando con el tiempo. En el caso general, la concentración del gas en el reactor puede variar y, en principio, se puede suponer un flujo de gas bastante próximo al ideal de flujo en pistón. Este comportamiento es relativamente frecuente en procesos de producción que tratan la regeneración de catalizadores por combustión con aire, el intercambio iónico y la adsorción de fluidos en sólidos.

La reacción entre el sólido y el gas provoca la formación de un frente que se mueve gradualmente a lo largo del lecho. La diferencia entre el diseño de un lecho fijo catalítico sin desactivación y uno no catalítico reside en el hecho de que en este último caso la concentración de reactante (y por tanto la velocidad de reacción) no sólo depende de la posición en el reactor sino también del tiempo. En la figura 4.6 se presentan perfiles de concentración del fluido y del sólido a lo largo del reactor en el caso de una regeneración de un catalizador, y como estos varían con el tiempo.

En el diseño deben considerarse los efectos de la dispersión axial en el lecho, las transferencias externas de materia entre fluido y partícula, la difusión, la reacción y los efectos térmicos. La resolución suele ser numérica ya que al ser un estado no estacionario se requiere la solución simultánea de ecuaciones diferenciales.

Para simplificar sólo se considerará el caso de operación isoterma, flujo en pistón y MNSR para el sólido. El balance de materia para el reactante gaseoso A, necesario para el diseño, es el siguiente

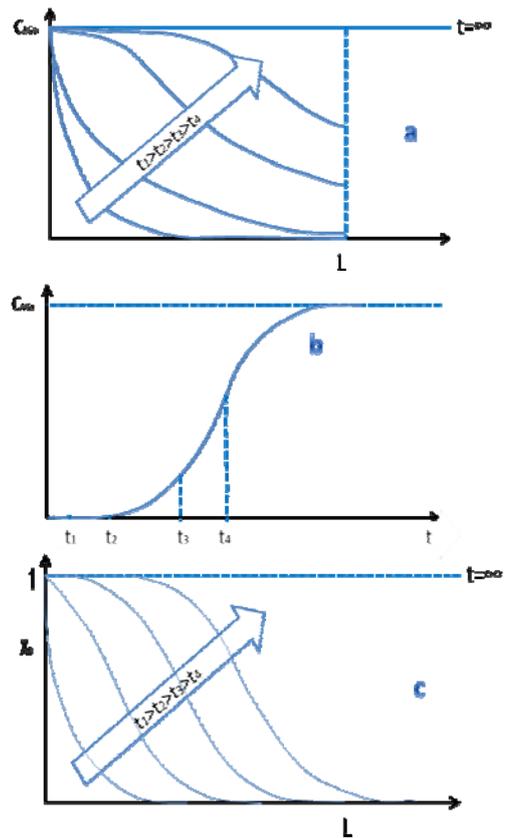


Figura 4.6: Perfiles de concentración en un reactor de lecho fijo en el que se regenera un catalizador: (a) concentración de O₂ en función de la longitud del lecho; (b) curva de rotura de O₂; (c) evolución de la conversión del sólido con la posición y con el tiempo

$$-u \frac{\delta c_{Ag}}{dz} = r_A \rho_b + \varepsilon \frac{\delta c_{Ag}}{dt}$$

Según el modelo del núcleo sin reaccionar la velocidad de reacción por partícula es

$$-\frac{dn_A}{dt} = \frac{4\pi r_n^2 k c_{Ag}}{1 + \left(\frac{r_n}{R}\right)^2 \left(\frac{k}{k_g}\right) + \left(\frac{kr_n}{D_e}\right) \left(1 - \frac{r_n}{R}\right)}$$

Por otro lado, para un lecho de partículas esféricas con una fracción de sólido $\varepsilon_B = 1 - \varepsilon$, el número de partículas por unidad de volumen es $3\varepsilon_B/4\pi R^3$ y por tanto la velocidad global de desaparición del reactante gaseoso A por unidad de volumen de reactor es

$$r_A \rho_b = \frac{3 \varepsilon_B \left(\frac{r_n}{R}\right)^2 k c_{Ag}}{R \left[1 + \left(\frac{r_n}{R}\right)^2 \left(\frac{k}{k_g}\right) + \left(\frac{kr_n}{D_e}\right) \left(1 - \frac{r_n}{R}\right) \right]}$$

De modo que el sistema de ecuaciones diferenciales a resolver numéricamente es el siguiente

$$-u \frac{\delta c_{Ag}}{\delta z} = \frac{3\varepsilon_B \left(\frac{r_n}{R}\right)^2 k c_{Ag}}{R \left[1 + \left(\frac{r_n}{R}\right)^2 \left(\frac{k}{k_g}\right) + \left(\frac{kr_n}{D_e}\right) \left(1 - \frac{r_n}{R}\right) \right]} + \varepsilon \frac{\delta c_{Ag}}{\delta t}$$

$$-\frac{dr_n}{dt} = \frac{bM_B k c_{Ag} / \rho_b}{1 + \left(\frac{r_n}{R}\right)^2 \left(\frac{k}{k_g}\right) + \left(\frac{kr_n}{D_e}\right) \left(1 - \frac{r_n}{R}\right)}$$

$$c_{Ag} = c_{Ag0} \quad \text{a} \quad z = 0 \quad \text{para} \quad t \geq 0$$

$$r_c = R \quad \text{a} \quad t = 0 \quad \text{para} \quad z \geq 0$$

Los resultados se pueden convertir en conversiones utilizando la siguiente relación

$$X_B = 1 - \left(\frac{r_n}{R}\right)^3$$

La resolución de las ecuaciones anteriores producen los perfiles presentados en las figura 2.6. Si la c_{Ag} es aproximadamente constante, es decir, el reactante A está en gran exceso, la primera ecuación desaparece y la solución de la segunda son las expresiones clásicas dadas en cinética.

Los lechos de relleno, aunque adecuados para sistemas isoterms presentan problemas para reacciones muy exotérmicas o endotérmicas. Además, estos reactores no ofrecen ninguna ventaja desde el punto de vista del manejo de sólidos. En estas circunstancias es mejor el lecho fluidizado. Sin embargo, el lecho fluidizado no es adecuado para sistemas en los que hay posibilidad de aglomeración del sólido. También, desde el punto de vista de la mezcla perfecta del sólido,

elevadas conversiones del mismo requieren elevados tiempos de residencia. Aquí tiene una ventaja el lecho móvil ya que el sólido puede tener un flujo cercano al flujo en pistón. Sin embargo, para reacciones muy exotérmicas se presentan puntos calientes.

4.4 Reactores para reacciones instantaneas

En caso de tener una reacción instantánea se tiene que en cualquier punto del reactor sólo existe uno de los reactantes y, en consecuencia, la cinética no tiene ninguna influencia sobre el diseño del reactor. El diseño depende sólo de la estequiometría de la reacción. Este es el caso de la combustión de sólidos finamente divididos.

4.4.1 Cargas de sólidos: lecho de relleno y lecho fluidizado sin cortacircuito de gas en forma de grandes burbujas

En estos casos el gas que sale del lecho estará siempre convertido mientras haya sólido sin convertir en el lecho. Cuando todo el sólido haya reaccionado la conversión del gas bajará a cero.

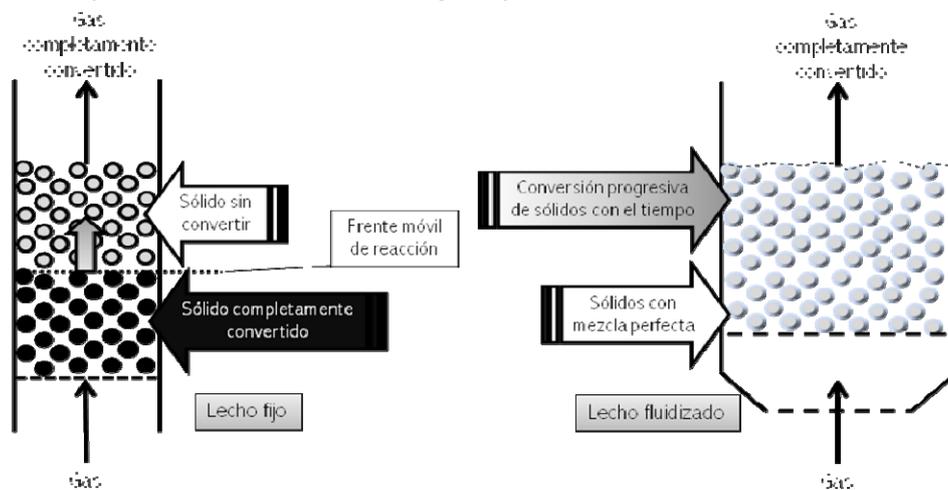


Figura 4.7: Una carga de sólidos en contacto con un gas; reacción instantánea

4.4.2 Flujo en pistón de gases y sólidos en contracorriente: lecho móvil

En este caso habrá un frente plano de reacción que se situará en un extremo u otro del reactor de acuerdo con la corriente que entra en exceso sobre la cantidad estequiométrica.

Si se quiere que el frente se sitúe en el centro del reactor para usar el resto como intercambiador de calor se sigue la siguiente técnica: se alimenta un ligero exceso de gas y por el centro se retira una cantidad ligeramente superior al exceso de gas.

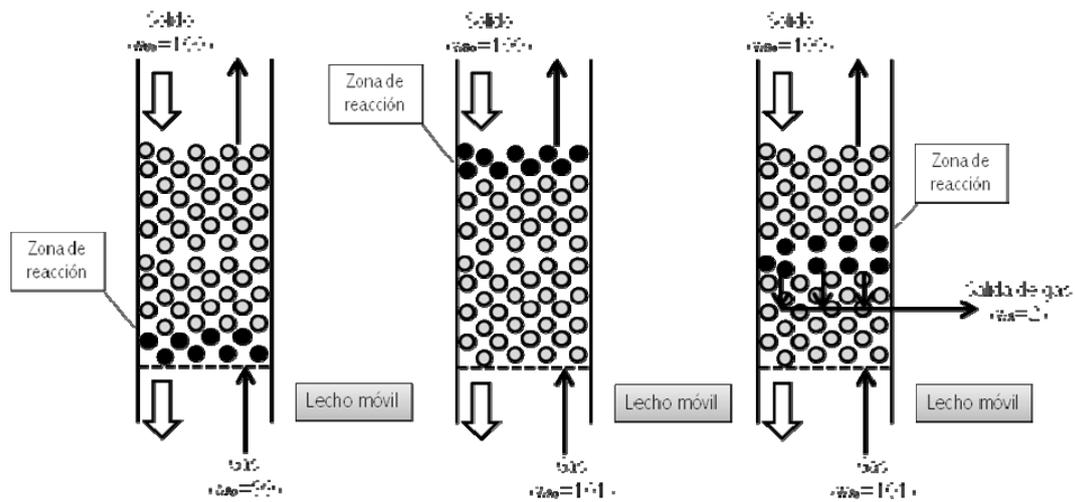


Figura 4.8: La situación de la zona de reacción en flujo en pistón en contracorriente depende del componente que se encuentre en exceso sobre la cantidad estequiométrica.

4.4.3 Flujo en pistón de gases y sólidos en cocorriente y corriente cruzada: lecho móvil

El primer tipo tiene el plano de reacción situado a la entrada del reactor lo cual no es conveniente en caso de requerir una elevada eficacia de recuperación de calor y precalentamiento del alimento. En el flujo cruzado el plano de reacción es inclinado dependiendo de la estequiometría las velocidades relativas G/S y la transmisión de calor.

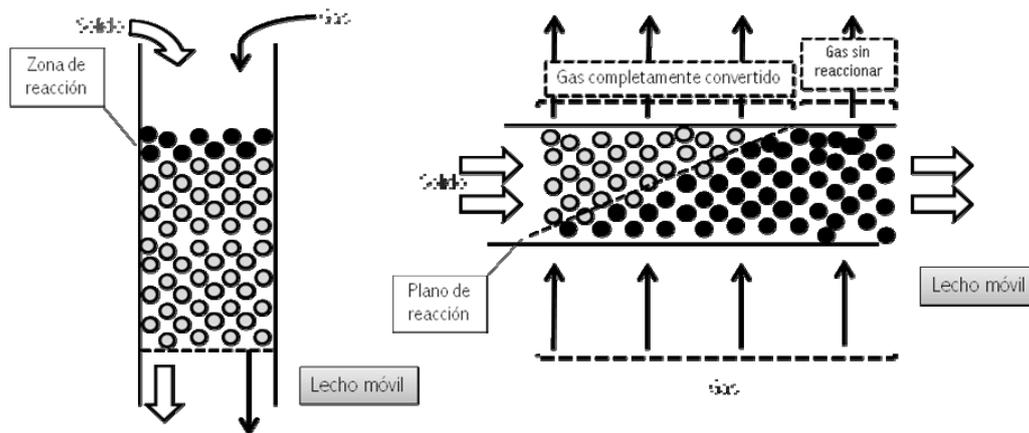


Figura 4.9: Contacto gas-sólido en corriente directa y en corrientes cruzadas; reacción instantánea.

4.5. Notación

- b : Coeficiente estequiométrico del reactante.
- $E_{MPideal}$: Función de densidad de distribución de tiempos de residencia en modelo ideal de mezcla perfecta
- D_e : Coeficiente de difusión del gas en capa de cenizas [m^2/s]
- F : Caudal de sólidos a tratar [kg/s o m^3/s]
- k_s : Constante cinética de la reacción química de una reacción gas-sólido [$m/s \cdot part.$]
- R : Radio inicial de una partícula [m]
- r_n : Radio del núcleo sin reaccionar para partículas de tamaño constante [m]
- t : Tiempo de residencia [s]
- \bar{t} : Tiempo medio de residencia [s]

τ :	Tiempo de permanencia de los elementos de fluido en la interficie.
w_{B0} :	Caudal molar de B [mol/s]
X_B :	Conversión de B
\bar{X}_B :	Conversión media de B
χ :	Coefficiente de velocidad de elutriación [s^{-1}]
V_R :	Volumen del reactor [m^3]

4.6. Problemas

1. Una alimentación constituida por: 30% de partículas de 50 μ de radio, 40 % de partículas de 100 μ de radio, 30 % de partículas de 200 μ de radio se descarga continuamente sobre una parrilla móvil formando una capa delgada que se desplaza en corriente cruzada con un reactante gaseoso. Para las condiciones de operación ensayadas, el tiempo necesario para la conversión completa de los tres tamaños de partículas de la alimentación sólida es 5, 10 y 20 min., respectivamente. Calcúlese la conversión de los sólidos para un tiempo de residencia en el reactor de 8 minutos.

Res.: 93.2 %

2. Yagi y cols. (1951) tostaron partículas de pirrotita (sulfuro de hierro) dispersadas en fibras de asbesto, y encontraron que el tiempo necesario para la conversión completa se relacionaba con el tamaño de las partículas del modo siguiente: $\tau \propto R^{1.5}$. Durante la reacción las partículas permanecían como sólidos consistentes. Se ha de proyectar un reactor de lecho fluidizado, para convertir la pirrotita en el óxido correspondiente. La alimentación es de tamaño uniforme, $\tau = 20$ min., y el tiempo medio de paso por el reactor $t=60$ min. Calcúlese la fracción de sulfuro original que quedará sin convertir.

Res.: 0.07

3. Una alimentación constituida por: 30 % de partículas de 50 μ de radio, 40 % de partículas de 100 μ de radio, 30 % de partículas de 200 μ de radio, reacciona en un reactor de lecho fluidizado en régimen estacionario, constituido por un tubo de 1 ,20 m de longitud y 10 cm de diámetro. El gas fluidizante es el reactante en fase gaseosa, y para las condiciones de operación proyectadas, el tiempo necesario para la conversión completa es 5, 10 y 20 min para los tres tamaños de partículas de la alimentación. Calcúlese la conversión de los sólidos en el reactor para un caudal de alimentación de 1kg de sólidos/min si el lecho contiene 10 kg de sólidos. Información adicional: Los sólidos son consistentes y no cambian de tamaño ni de peso durante la reacción. Se emplea un ciclón para separar los sólidos arrastrados por la corriente gaseosa, que se retornan al lecho. La variación de la composición de la fase gaseosa a través del lecho es pequeña.

Res.: 77.8 %.

4. Resuélvase el problema 4.3 con las siguientes modificaciones. Se suprime el separador de ciclón con lo cual los sólidos serán arrastrados por el gas fluidizante. El coeficiente de velocidad de elutriación en las condiciones de operación y para esta altura de lecho, se estima que es: $\kappa=(500 \mu^2/\text{min})R^{-2}$, siendo R el radio de las partículas, en micras.

Res.: 79.7 %

5. En un lecho fluidizado es necesario mantener 200 toneladas de sólido para alcanzar la conversión del 99% con partículas de tamaño constante, siendo la etapa controlante la de la difusión a través de las cenizas. Calcúlese la cantidad de sólidos que ha de mantenerse en dos lechos fluidizados en serie para lograr idéntica conversión con la misma velocidad de alimentación y características del gas.

Res.: 22.4 tn

6. En un lecho fluidizado reaccionan sólidos de tamaño constante de 0.3 mm de radio, con gas en flujo estacionario, obteniéndose los siguientes resultados: $F_o=10$ g/s, $W=1000$ g y $X_B=0.75$. La conversión depende mucho de la temperatura, lo que nos sugiere que la etapa de reacción es la que controla la velocidad. 1) Diseñar un reactor comercial de lecho fluidizado (Calcular W) para tratar 4 t/h de alimentación de sólidos de 0.3 mm de radio para alcanzar una conversión del 98%. 2) Determinar el tamaño de un lecho fluidizado de dos etapas para efectuar esta operación.

Res.: 1. 1681.5 ; 2. 439.2 kg

7. En un lecho fluidizado con partículas de tamaño uniforme se alcanza una conversión del 60% dando un producto sólido, de acuerdo con el modelo del núcleo sin reaccionar y siendo la etapa controlante la de la reacción. Calcular la conversión de los sólidos: 1) si se duplica el tamaño del reactor y se utiliza el mismo gas . 2) si a la salida del reactor se coloca un segundo reactor del mismo tamaño y se utiliza el mismo gas.

Res.: 1. 75.5 % ; 2. 86 %.

8. En una atmósfera uniforme, partículas sólidas de 4mm alcanzan una conversión del 87.5% en 5 minutos. El tamaño de las partículas sólidas no varía durante la reacción y se sabe que la etapa controlante es la de reacción química. Calcular el tiempo medio de residencia de los sólidos para alcanzar la misma conversión en un reactor de lecho fluidizado con una atmósfera análoga, utilizando una alimentación en cantidades iguales de partículas de 2 mm y 1 mm.

Res.: 6.7 min

9. En una atmósfera uniforme, partículas sólidas de 4mm alcanzan una conversión del 87.5% en 5 minutos. El tamaño de las partículas sólidas no varía durante la reacción y se sabe que la etapa controlante es la de reacción química. Calcular la conversión media de los sólidos en un reactor de lecho fluidizado con una atmósfera análoga, utilizando una alimentación en cantidades iguales de partículas de 2 mm y 1 mm, si el tiempo medio de residencia de los sólidos en el reactor es de 30 minutos.

Res.: 97 %

10. Una alimentación sólida constituida por:20% en peso de partículas de 1 mm y menores;30% en peso de partículas de 2 mm; y 50% en peso de partículas de 4 mm, que pasa a través de un reactor tubular rotatorio inclinado, análogo a un horno de cemento, en el que reacciona un gas de composición uniforme para dar un producto sólido duro y compacto. Experimentalmente se encuentra que el transcurso de la reacción se puede representar por el MNSR y que la etapa controlante es la de reacción. El tiempo necesario para la conversión completa de las partículas de 4mm es de 4 horas. Determinar el tiempo de residencia en el reactor tubular necesaria para alcanzar: 1) 75%, 2) 95% y 3) 100% de conversión de los sólidos.

Res.: 1.1 h ; 2. 2.1 h ; 3. 4 h

11. Se ha de construir una planta piloto para investigar la técnica de lecho fluidizado como medio para tostar blenda. El reactor ha de tener un diámetro interno de 10 cm y una tubería de descarga situada a 18 cm del fondo. La alimentación del reactor experimental ha de ser de 35.5 g/min y estará constituida por un 40% de partículas de 10 μ de radio, y un 60% de partículas de 40 μ de radio. Para la velocidad óptima del gas a través del lecho, a partir de los datos encontrados en la bibliografía pueden estimarse las siguientes características del lecho: $x(10\mu)=0.4/\text{min}$; $x(40\mu)=0.01/\text{min}$; $W=1100$ g; $\tau(10\mu)=2.5$ min; $\tau(40\mu)=10$ min. Calcular la conversión de este reactor.

Res.: 88.6 %

12. Una corriente de partículas de tamaño constante se convierte en un 60% (MNSR/control de la reacción y composición de gas uniforme) al pasar a través de un reactor. Cual será la conversión de un reactor de doble tamaño para las mismas condiciones de gas y sólido si el modelo de flujo del sólido es de 1) flujo en pistón 2) mezcla perfecta.

Res.: 1. 89.4 % ; 2. 77.2 %

13. Un reactor fluidizado ($W=1.2$ tn) se alimenta con 1.2 tn/h de reactante sólido de varios tamaños (50% de A y 50 % de B). A las velocidades de flujo del gas se produce elutriación. 1) Calcular la composición del lecho y de las dos corrientes que lo abandonan. 2) Calcular el caudal de arrastre y salida de sólidos. 3) Calcular el tiempo medio de residencia de cada tamaño y el global. Las constantes de elutriación son 1 y 0.25 respectivamente para A y B.

Res.:

14. Las determinaciones de los coeficientes de elutriación pueden realizarse en un lecho fluidizado, acompañado de un ciclón para retornar el sólido arrastrado al reactor, el cual opera en estado estacionario. Una carga de óxido de titanio (catalizador de reacciones fotoquímicas, reactante en sistemas redox) de 400 g de partículas de 25μ de radio, 600 g de 50μ y 5000 g de 150μ se introduce en un reactor como el indicado y se observa que en estado estacionario se arrastran 22 g/min con 27.3% de partículas de 50μ y el resto de 25μ . Determinar los parámetros de la ecuación $\chi = \alpha \cdot R^\beta$

Res.: $\alpha = 25$ $\beta = -2$

5. REACTORES PARA REACCIONES FLUIDO-FLUIDO

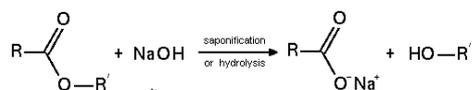
Los sistemas multifásicos FLUIDO-FLUIDO (G-L y L-L inmiscibles) son muy frecuentes en la industria química obedeciendo a necesidades de síntesis, separación o selectividad. La presencia de estos sistemas heterogéneos no se limita a la industria química, sino que también están presentes en procesos metalúrgicos, fisiológicos y biológicos. En la tabla 5.1 se reseñan las principales aplicaciones de este tipo de reacciones

Tabla 5.1 Ejemplos industriales de reacciones gas líquido y líquido-líquido.

Absorción de gases ácidos	Absorción de SO ₃ en ácido sulfúrico diluido Absorción de NO ₂ en ácido nítrico diluido Eliminación de CO ₂ y H ₂ S por absorción en disoluciones alcalinas
Oxidación de compuestos orgánicos con oxígeno o aire	Oxidación de parafinas a ácidos Oxidación de p-xileno a ácido tereftálico Oxidación de ciclohexano a ciclohexanona Oxidación de ciclohexano a ácido adípico Oxidación de tolueno a ácido benzoico Oxidación de acetaldehído a ácido acético Oxidación de etileno a acetaldehído Oxidación de cumeno a hiperóxido de cumeno
Cloración	Cloración de dodecano Cloración de benceno a clorobenceno Cloración de tolueno a clortolueno Cloración de etileno a cloroetileno
Hidrogenación de compuestos orgánicos	Hidrogenación de compuestos aromáticos Hidrogenación de olefinas Hidrogenación de ácidos grasos: Los aceites insaturados (ácido palmítico, ácido oléico, ácido linoléico, ácido linolénico, ácido araquidónico) son susceptibles de ser hidrogenados para producir mantecas hidrogenadas industriales de determinado grado de insaturación o índice de yodo, que se destinan para margarinas y mantecas de repostería. Así, el aceite de la semilla de soja y otros aceites vegetales (de semilla de algodón, del germen de trigo, del coco, de la semilla de soja, del cacahuete, etc) son hidrogenados para producir grasas de cocina y margarina. Hidrogenación de aldehídos insaturados
Halogenaciones	Halogenación (HBr, HCl) de alcoholes a halogenuros de alquilo Halogenación (HBr) de olefinas a bromuros de alquilo Halogenación (HCl) de vinilacetileno a cloropreno
Otras reacciones	Absorción de CS ₂ en disoluciones acuosas de aminas para obtención de ditiocarbonatos Absorción de isobutileno en ácido sulfúrico Absorción de butenos en ácido sulfúrico para la obtención de butanoles secundarios Absorción de butadieno con complejos cuprosos Absorción de acetileno en disoluciones de ClCu para la obtención de vinilacetileno Sulfatación de alcoholes con SO ₃ Polimerización de olefinas en disolventes orgánicos Absorción de etileno en ClS para la obtención de diclorodietilsulfuro Absorción de CO ₂ en disoluciones de cal o sulfuro de Ba para la obtención de CaCO ₃ o BaCO ₃ Oxidación de ClCu (aq) a CuCl ₂ , oxicluro de Cu
Hidrólisis y/o saponificación de ésteres*	Los ésteres se hidrolizan en medios acuosos, bajo catálisis ácida o básica, para rendir ácidos carboxílicos y alcoholes. La saponificación de grasa animal**: Sebo, manteca, aceite de pescado, etc. o aceite vegetal**: Aceite de coco, aceite de palma, aceite de maní, aceite de oliva, aceite de semillas de algodón, etc. con sosa cáustica (NaOH) produce jabón y glicerina.

Alquilación de compuestos orgánicos	<p>En la industria del petróleo se utiliza para la producción de un componente de gasolinas de alto octanaje. El proceso de alquilación es una síntesis química por medio de la cual se une un alcano ramificado al doble enlace de un alqueno, extraído del craking o segunda destilación. Al resultado de la síntesis se le denomina alquilado o gasolina alquilada, producto constituido por componentes isoparafínicos. Su objetivo es producir una fracción cuyas características tanto técnicas (alto octano) como ambientales (bajas presión de vapor y reactividad fotoquímica) la hacen hoy en día, uno de los componentes más importantes de la gasolina reformulada. La alquilación es un proceso catalítico que requiere de un catalizador de naturaleza ácida fuerte, y se utilizan para este propósito ya sea ácido fluorhídrico o ácido sulfúrico. Así, por ejemplo, se forma 2,2,4 - trimetilpentano ("isooctano") a partir de isobuteno e isobutano.</p> $ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \xrightarrow{\text{cat.}} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} $ <p>También se usa para la obtención de alquilbenzeno, sustancia utilizada como tensioactivo. En el caso más simple, implica la reacción entre un haluro de alquilo y una molécula de benceno en presencia de un ácido de Lewis como catalizador (Alquilación de Friedel-Crafts), los productos son alquilbenzeno y haluro de hidrógeno:</p> $ \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_3\text{C}-\text{Cl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{HCl} $ <p>, el tolueno o metilbenzeno, (C₆H₅CH₃) es la materia prima a partir de la cual se obtienen derivados del benceno, el ácido benzoico, el fenol, la caprolactama, la sacarina, el TDI (diisocianato de tolueno) materia prima para la elaboración de poliuretano, medicamentos, colorantes, perfumes, TNT y detergentes.</p>
Sulfonación y nitración de aromáticos	<p>Cuando los hidrocarburos bencénicos se tratan con ácido sulfúrico fumante, que es una mezcla de ácido sulfúrico (H₂SO₄) y anhídrido sulfúrico (SO₃), se forman compuestos característicos que reciben el nombre de ácidos sulfónicos. El electrófilo que reacciona puede ser H₂SO₃⁺ o SO₃. Es una reacción reversible. Así por ejemplo: C₆H₆ + HOSO₃H (SO₃) → C₆H₅SO₃H (Ácido bencenosulfónico) + H₂O. El ácido bencenosulfónico es utilizado principalmente en la producción de fenol y como catalizador en esterificación y reacción de deshidratación.</p> <p>Por otro lado, el ácido nítrico fumante o una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico, denominada mezcla sulfonítrica, (una parte de ácido nítrico y tres de sulfúrico), produce derivados nitrados, por sustitución. El ácido sulfúrico absorbe el agua producida en la nitración, ya que es un deshidratante muy potente, y así se evita la reacción inversa: C₆H₆ + HONO₂ (H₂SO₄) → C₆H₅NO₂ (Nitrobenzeno) + H₂O. El nitrobenzeno es un compuesto de partida importante en la síntesis de diversos productos orgánicos como la anilina, la benzidina, el trinitrobenzeno, el ácido nitrobenzolsulfónico, la fucsina, la quinolina o fármacos como el acetaminofeno. A veces se utiliza también como disolvente, como componente de lubricantes o como aditivo en explosivos. Antiguamente se utilizaba también con el nombre de "Aceite de mirbana" en formulaciones de perfumes. Hoy estas aplicaciones están prohibidas debido a la elevada toxicidad y el peligro que supone para el medio ambiente.</p>
Extracción de metales a partir de soluciones acuosas	<p>Método para la extracción de metales a partir de disoluciones acuosas de sales metálicas que contienen aniones halogenuro o pseudohalogenuro. Consiste en mezclar la disolución acuosa de sales metálicas con un medio orgánico inmiscible en agua, que contiene 0,1 a 2 moles/l de un bimidazol o bibencimidazol, de fórmula (i), en la que x, y, a, b, c y d pueden ser varios tipos de radicales, y extraer mediante agitación a la temperatura ambiente. tiene aplicaciones para la recuperación hidrometalúrgica de metales a partir de minerales metálicos</p>

*Los ésteres también participan en la hidrólisis esterérica: la ruptura de un éster por agua. Los ésteres también pueden ser descompuestos por ácidos o bases fuertes. Como resultado, se descomponen en un alcohol y un ácido carboxílico, o una sal de un ácido carboxílico:



**Los aceites, así como las grasas, son triglicéridos de glicerol (también llamado glicerina, 1, 2, 3 propanotriol o sólo propanotriol). El glicerol es capaz de enlazar tres radicales de ácidos grasos llamados carboxilatos

Considerando las reacciones gas-líquido, la selección del tipo de aparato se basa principalmente en el régimen cinético en que se encuadra la reacción en cuestión. Es decir, el primer paso a considerar es saber cuánto de rápida o lenta es la reacción comparada con la velocidad de absorción puramente física, ya que ello determinará que tipo de modelo cinético hay que utilizar, y a la vez el tipo de contactor más favorable. Los libros de texto que tratan la cinética química de estas reacciones proporcionan la respuesta en función de las propiedades físicas y químicas del sistema. Según el valor del denominado módulo de Hatta definido por:

$$Ha^2 = \frac{\text{Máxima conversión posible en la película}}{\text{Máximo transporte por difusión a través de la película}}$$

se tiene, en general:

- Si $Ha \gg 1$ REACCIÓN SOLO EN LA PELÍCULA LÍQUIDA
 - ÁREA INTERFACIAL CONTROLANTE
 - NO IMPORTA CANTIDAD LÍQUIDO
 - Reacciones: Absorción química de gases ácidos,...

- Si $Ha \ll 1$ REACCIÓN SÓLO EN LA MASA LÍQUIDO
 - DESPRECIABLE EN PELÍCULA
 - ÁREA INTERFACIAL SUFICIENTE
 - Reacciones: Oxidaciones, hidrogenaciones, cloraciones,.

Con más detalle, en la tabla 5.2 se indican, de acuerdo con los valores del módulo de Hatta y de los valores del factor de aceleración general, E , e instantáneo, E_i , calculados con las expresiones citadas en los textos de cinética de reacciones químicas, el tipo de régimen cinético A, B, C, D, E, F, G y H, que van desde reacciones instantáneas a reacciones muy lentas, respectivamente. En la tabla 5.3 se presentan los modelos cinéticos a utilizar en las ecuaciones de diseño. En la figura 5.1 se muestran los esquemas de los reactores empleados según el régimen cinético junto con algunas de sus propiedades más relevantes. En la tabla 5.4 se complementan algunas de las características de este tipo de equipo.

En la selección del reactor hay que considerar además del régimen cinético, los modelos de flujo de cada fase y como contactan estas fases del mismo modo que se ha visto en capítulos anteriores. En general, para las columnas de relleno y platos se suele adoptar tanto para el gas como el líquido flujo en pistón. En las columnas de borboteo se asume flujo en pistón para el gas y mezcla perfecta para el líquido. En tanques agitados se suele admitir tanto para el gas como para el líquido flujo en mezcla perfecta.

Es necesario señalar que el diseño de los reactores fluido-fluido puede llegar a ser muy complejo por el hecho de tener que plantear los balances de materia microscópicos en ambas fases y además tener que considerar que el término de entradas y salidas incluye tanto la advección como el flujo de materia de o hacia la interfase. Por otro lado, es necesario considerar que el modelo de flujo de cada una de las fases no siempre es ideal. En las unidades G-L también suele ser necesario en algunos casos calcular el perfil de presiones en la columna y ello se hace con correlaciones empíricas.

Tabla 5.2: Selección del régimen cinético según los valores de Ha, E, y E_i

Régimen A			
Régimen B	Ha > 3	Ha ² ≥ (4E _i - 3) ²	k _{AG} p _A < k _{BL} $\frac{c_B}{b} = \frac{k_{AL}c_B D_{BL}}{bD_{AL}}$
Régimen C	Ha ² > 16 $\frac{E_i - E}{E_i - 1}$	16 $\frac{E_i - E}{E_i - 1} \leq Ha^2 \leq (4E_i - 3)^2$	
Régimen D			Ha < $\frac{E_i}{2}$
Régimen E	0.3 < Ha < 3		ó
Régimen F			0.01 < Ha ² < 16 $\frac{E_i - E}{E_i - 1}$
Régimen G	0.02 < Ha < 0.3	ó	0.05 $\left(\frac{aD_{AL}}{bk_{AL}} \right) < Ha^2 < 0.01$
Régimen H	Ha < 0.02	ó	Ha ² < 0.05 $\left(\frac{aD_{AL}}{bk_{AL}} \right)$

Tabla 5.3: Modelos cinéticos y factores de aceleración en un sistema gas-líquido en el que la reacción irreversible presente en la fase líquida es de orden (1,1) y Al >> 1.

RÉGIMEN	ECUACIÓN DE VELOCIDAD Y FACTOR DE CRECIMIENTO	RÉGIMEN	ECUACIÓN DE VELOCIDAD Y FACTOR DE CRECIMIENTO
A	$N_A = \frac{p_A + \frac{D_{BL}c_B H_A}{D_{Al}b}}{\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{k_{Al}}} \quad E = E_i = 1 + \frac{D_{BL}c_B}{bD_{AL}c_{Ai}}$	E	$N_A a = \frac{p_A}{\frac{1}{k_{Ag}a} + \frac{H_A}{k_{Al}aE} + \frac{H_A}{k_{cB}\beta}} \quad E = 1 + \frac{Ha^2}{3}$
B	$N_A = k_{AG}p_A \quad E = E_i \rightarrow \infty$	F	$N_A a = \frac{p_A}{\frac{1}{k_{AG}a} + \frac{H_A}{k_{AL}aE} + \frac{H_A}{k_{cB}\beta}} \quad E = 1 + \frac{Ha^2}{3}$
C	$N_A = \frac{p_A}{\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{k_{Al}E}} \quad E = \frac{Ha \sqrt{\frac{E_i - E}{E_i - 1}}}{\tanh\left(Ha \sqrt{\frac{E_i - E}{E_i - 1}}\right)}$ Van Krevelen y Hoftijzer	G	$N_A a = \frac{p_A}{\frac{1}{k_{AG}a} + \frac{H_A}{k_{AL}a} + \frac{H_A}{k_{cB}\beta}} \quad E \cong 1$
D	$N_A = \frac{p_A}{\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{k_{Al}E}} \quad E = Ha = \frac{\sqrt{D_{Al}k_{cB}}}{k_{Al}}$	H	$N_A a = k_{cACB}\beta \quad E \cong 1$

Tabla 5.4: Características principales de los equipos para reacciones G-L

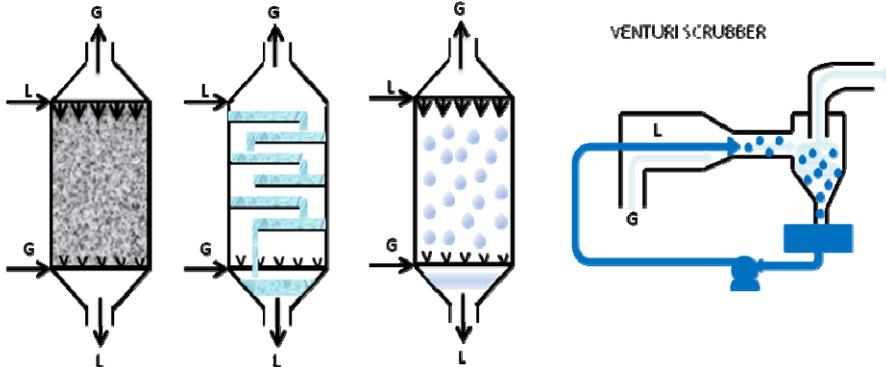
Flujo	Contacto	$a(m^2/m^3)$	$\beta = V_L/V$	Capacidad	
Contracorriente	C.Lluvia	60	0.05	baja	Bueno para gases muy solubles. H_A baja
	C.Relleno	100	0.08	alta	Valido siempre que $w_L/w_G \approx 10$
	C.Platos C.Borboteo compartimentado.	150 200	0.15 0.9	media-alta baja	Necesita agitación mecánica o pulso. Bueno para gases poco solubles y L/L. H_A alta.
Cocorriente	Mezclador estático	200	0.2-0.8	muy alta	Muy flexible, pocos datos referenciados $t_G \approx t_L$
Mezcla de L	Tanque de borboteo	20	0.98	media	Económico de construir
	Tanque agitado	200	0.9	media	Económico pero necesita agitación mecánica

A,B,C,D

COLUMNA DE RELLENO
Capacidad alta
 $a(m^2/m^3)=100$
 $\beta = V_L/V=0.08$

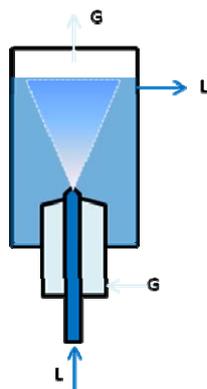
COLUMNA DE PLATOS
Capacidad media-alta
 $a(m^2/m^3)=150$
 $\beta = V_L/V=0.15$

COLUMNA DE LLUVIA
Capacidad baja
 $a(m^2/m^3)=60$
 $\beta = V_L/V=0.05$
Gases muy solubles



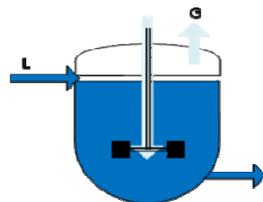
E,F

LAVADOR DE LLUVIA



H

Reactor agitado
Capacidad media
 $a(m^2/m^3)=200$
 $\beta = V_L/V=0.9$
Gases poco solubles



COLUMNA de borboteo
Capacidad baja
 $a(m^2/m^3)=20$
 $\beta = V_L/V=0.98$
Gases poco solubles

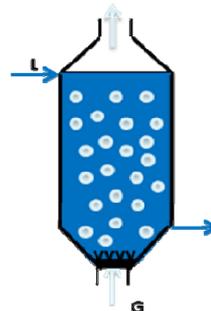


Figura 5.1: Principales equipos utilizados en las reacciones G-L y algunas de sus características principales

5.1 Diseño de columnas de relleno

Las columnas de relleno son sin duda las más simples y tradicionales para los **sistemas G-L**. En principio la columna dispone de un plato de soporte sobre el cual se deposita el relleno (anillos raschig, pall, intalox, sillas berl, ...) distribuido al azar o algunas veces de forma ordenada. Las características de estos lechos (a , d_p , fracción de huecos, factor de empaquetamiento) están perfectamente establecidas. El líquido fluye por gravedad y un plato distribuidor, situado en la cabeza de la columna, permite asegurar una distribución uniforme. El flujo del gas suele ser en contracorriente, pero también son posibles la cocorriente y la corriente cruzada. En general, es de aplicación en este contexto todo lo que aplica en las columnas de relleno para operaciones de absorción puramente físicas. En este tema se revisarán las relacionadas con su funcionamiento como reactores.

5.1.1 Hidrodinámica columnas de relleno

El relleno limita la coalescencia originándose burbujas pequeñas con baja velocidad. Son adecuadas para manejar sustancias corrosivas y cuando no es necesario un significativo intercambio de calor.

Realizar el diseño de la columna implica calcular la altura de relleno y para ello es necesario combinar el balance de materia y la ecuación de velocidad. Sin embargo, previamente es necesario seleccionar el tipo de relleno, y por tanto, determinar su tamaño. Para evitar la circulación preferente de líquido por la pared es necesario que la relación entre el diámetro de la columna y el del relleno tenga un valor 15 y 20. Por otro lado, como regla general, se puede decir que para flujos de gas de 15 m³/min el diámetro de la partícula de relleno debe exceder 2.5 cm. Si el flujo de gas excede los 50 m³/min el diámetro equivalente de la partícula de relleno debe ser de al menos 5 cm.

También es necesario tener en cuenta otros aspectos tecnológicos: si la columna tiene una altura mucho más grande que el diámetro es necesario instalar redistribuidores intermedios de líquido. Además, debe existir suficiente espacio entre relleno y cabeza de columna para poder separar las gotas de líquido arrastradas. Para la operación en contracorriente Zenz (1972) desarrollo la siguiente expresión para calcular la inundación o anegamiento de la columna, por encima de la cual el líquido es arrastrado hacia arriba

$$\left[\frac{\frac{G_V}{A}}{10.86 \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}}} \sqrt{\frac{a_r}{\varepsilon^3} \mu_L^{0.2}} \right]^{1/3} + \left[\frac{\frac{L_V}{A}}{2323} \sqrt{\frac{a_r}{\varepsilon^3} \mu_L^{0.2}} \right]^{1/2} = 18.91$$

G_V, L_V = Caudal volumétrico (m³ / h)

ε = fracción de huecos del relleno

a_r = área específica del relleno (m² / m³)

Por otro lado, es necesario señalar que el área interfacial de contacto, a , no tiene porque ser la superficie específica del relleno, a_r , ya que no siempre éste está completamente mojado y/o por la presencia de líquido estancado. Laurent y Charpentier (1974) recomiendan el uso de la ecuación de Onda et al. (1968) para la estimación de "a" para anillos rashig y sillas Berl

$$\frac{a}{a_r} = 1 - \exp \left[-1.45 \left(\frac{\sigma_{LC}}{\sigma_L} \right)^{0.75} \frac{\rho_L L_V^{0.4} g^{0.05}}{S^{0.4} a_r^{0.35} \mu_L^{0.1} \sigma_L^{0.2}} \right]$$

σ_{LC} = tensión superficial crítica por encima de la cual el relleno no se moja

σ_L = tensión superficial del líquido

Esta ecuación subestima "a" en un 50% para anillos tipo Pall.

Tabla 5.5 Valores de la tensión superficial crítica

TIPO DE RELLENO	σ_{Lc} (mN/m)
Cerámica no vitrificada	61
Carbón	56
Metal oxidado o tratado	75
PVC	40
Metal pulido	35
Polietileno o polipropileno	33

5.1.2 Coeficientes de transferencia de materia en columnas de relleno.

Para el coeficiente de transferencia de materia por el lado del líquido se puede utilizar la ecuación de Mohunta (1969):

$$k_L a = 0.0025 \left(\frac{L_v^3 a_r^3 \mu_L}{A^3 g^2 \rho_L} \right)^{1/4} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_{AL}} \right)^{-1/2} \left(\frac{a_r \mu_L}{g \rho_L} \right)^{-2/3} \left(\frac{\mu_L}{g^2 \rho_L} \right)^{-1/9}$$

la cual, al igual que la ecuación de Onda, tiene el siguiente rango de validez:

$$\text{velocidad másica de flujo de } L = \rho_L L_v / A = 360 - 151,200 \text{ kg} / \text{m}^2 \text{ h}$$

$$\mu_L = 2.62 - 5.33 \text{ kg} / \text{m} \text{ h}$$

$$S_{CL} = \mu_L / \rho_L D_{AL} = 142 - 1030$$

$$d_p = 0.006 - 0.05 \text{ m}$$

$$\text{diámetro de columna} = 0.06 - 0.5 \text{ m}$$

$$\text{razón diámetro columna - diámetro relleno} = 5 - 40$$

$$D_{AL} = \text{difusividad efectiva, m}^2 / \text{h}$$

Shulman et al. (1955) correlaciono los datos de diversos autores mediante la siguiente expresión:

$$\frac{k_L d_p}{D_{AL}} = 25.1 \left(\frac{d_p \rho_L L_v}{\mu_L A} \right)^{0.45} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_{AL}} \right)^{0.5}$$

Ramm (1953) menciona la siguiente ecuación:

$$\frac{k_L d_p}{D_{AL}} = 0.02 \left(\frac{d_p \rho_L L_v}{\mu_L A} \right)^{0.67} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_{AL}} \right)^{0.33} \left(\frac{g \rho_L 2 d_p^3}{\mu_L^2} \right)^{0.33} \left(\frac{L}{d_p} \right)^{-0.33}$$

$$L = \text{altura del relleno}$$

Para el coeficiente de transferencia de materia por el lado del gas se puede utilizar las siguientes ecuaciones:

Laurent y Charpentier(1974)

$$\frac{k_G P_T A}{G'A} = C (a_r d_p)^{-1.7} \left(\frac{d_p u_{sG,m}}{\mu_G} \right)^{-0.3} \left(\frac{\mu_G}{\rho_G D_{AG}} \right)^{-0.5}$$

$$C = 2.3 \text{ si } d_p < 15\text{mm}$$

$$C = 5.2 \text{ si } d_p > 15\text{mm}$$

$G'A$, caudal molar del gas

$$k_G (\text{kmol} / (\text{m}^2 \text{ bar s}))$$

$u_{sG,m}$ ($\text{kg} / (\text{m}^2 \text{ s})$) = velocidad másica superficial

Simmelbauer(1967)

$$Sh_G = a Re_G^{0.59} Sc_G^{0.33}$$

$$100 < Re_G < 1000 \quad Sh_G = \frac{k_G RT d_p}{D_G}$$

$$0.01 < d_p < 0.05\text{m} \quad a = 0.86 \text{ sillas Berl}$$

$$D_G = \text{difusividad efectiva } (\text{m}^2 / \text{s})$$

5.1.3 Diseño de columnas de relleno para regímenes A,B,C o D: reacciones rápidas

En esta sección se utilizará la nomenclatura que se suele utilizar en el diseño de este equipo en operaciones de separación. A saber:

a	área de contacto de interfase por unidad de volumen de columna (m^2/m^3)
β	fracción en volumen de la fase en la que tiene lugar la reacción ($\text{m}^3_{L \text{ bulk}}/\text{m}^3_R$)
A,B,R,S	componentes de la reacción
I	inerte en una fase, no reacciona ni se difunde
$Y_A = p_A/p_I$	moles de A/moles de inerte en el gas
$X_A = c_A/c_I$	moles de A/moles de inerte en el líquido
G',L'	caudal molar del gas y del líquido totales por m^2 de sección normal de la columna
$G = G'p_I/P$	caudal molar ascendente de inertes en el gas por m^2 de sección normal de la columna
$L = L'c_I/c$	caudal molar descendente de inertes en el líquido por m^2 de sección normal de la columna
P,c	presión y concentración total
N_A	densidad de flujo del componente A a través de la película ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$)
r_A	velocidad de reacción ($\text{mol}/(\text{m}^3_{L \text{ bulk}} \cdot \text{s})$)

En la figura 5.2 se presenta un esquema de una columna de relleno y la aplicación de los balances de materia en presencia de reacción química, que conducirán a las líneas de operación para tales equipos al igual que se hace en operaciones de separación. La presencia de la reacción no modifica la forma cualitativa de dichas líneas respecto al caso sin reacción: serán rectas si se utilizan razones molares y curvas si se utiliza el diagrama p-c.

Como se ha indicado, las columnas de relleno se utilizan en los casos donde la reacción sólo tiene lugar en la película líquida y la concentración de reactante A en el seno del líquido puede considerarse prácticamente nula mientras exista reactivo B. De acuerdo con la estequiometría de la reacción el balance de materia diferencial para el flujo en contracorriente es:

$$A \text{ perdido por el gas} = \frac{B \text{ perdido por el líquido}}{b}$$

$$G dY_A = -\frac{L dX_B}{b}$$

$$G d\left(\frac{p_A}{p_i}\right) = -\frac{L}{b} d\left(\frac{c_B}{c_i}\right)$$

$$d\left(\frac{G' p_A}{P}\right) = -\frac{1}{b} d\left(\frac{L' c_B}{c}\right)$$

la integración de esta ecuación permite obtener la composición de los reactantes en ambas fases en cualquier punto de la torre, es decir, las líneas de operación antes mencionadas.

$$G(Y_A - Y_{A1}) = -\frac{L(X_B - X_{B1})}{b}$$

$$G\left(\frac{p_A}{p_i} - \frac{p_{A1}}{p_{i1}}\right) = -\frac{L}{b}\left(\frac{c_B}{c_i} - \frac{c_{B1}}{c_{i1}}\right)$$

$$\frac{G' p_A}{P} - \frac{G' p_{A1}}{P} = -\frac{1}{b}\left(\frac{L' c_B}{c} - \frac{L' c_{B1}}{c_1}\right)$$

Para el contacto en paralelo o cocorriente con flujo descendente basta sustituir G por $-G$, y para flujo ascendente L por $-L$.

Existen dos casos especiales de simplificaciones: elevada dilución con $p_i \approx P$, $c_i \approx c$, entonces, $G' = G$ y $L' = L$, deduciéndose la relación

$$\frac{G}{P}(p_A - p_{A1}) = -\frac{L}{b c}(c_B - c_{B1})$$

y reactante puro en cada fase $p_i = 0$ y $c_i = 0$ ($L = G = 0$, por lo que sólo son válidas las formas del balance con G' y L').

En la figura 5.3 se esquematiza un elemento diferencial de la columna de relleno, cuya integración permitirá determinar la altura de relleno y de columna necesarios. Efectivamente, la cantidad de A que reacciona en cada elemento de la columna, dh , se puede obtener a partir del balance de materia y de la expresión cinética. La combinación de ambas permite establecer la ecuación diferencial

$$G dY_A = -\frac{L dX_B}{b} = (-N_A) a dh$$

y por integración la altura de la columna

$$h = G \int_{Y_{A1}}^{Y_{A2}} \frac{dY_A}{(-N_A a)} = \frac{L}{b} \int_{X_{B2}}^{X_{B1}} \frac{dX_B}{(-N_A a)}$$

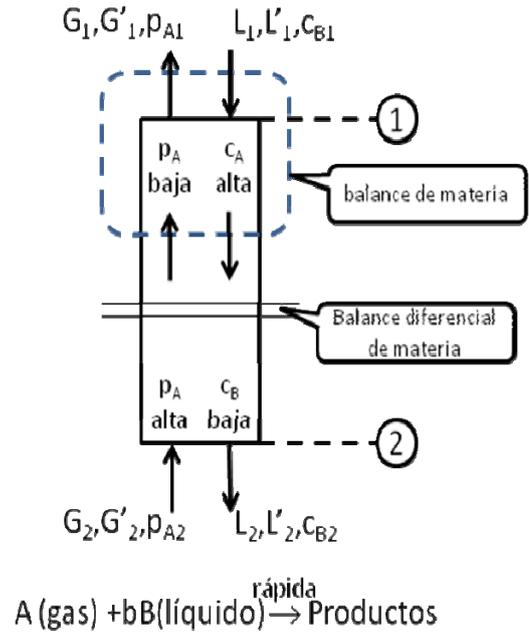


Figura 5.2 Esquema de una columna de relleno con modelo de contacto en contracorriente

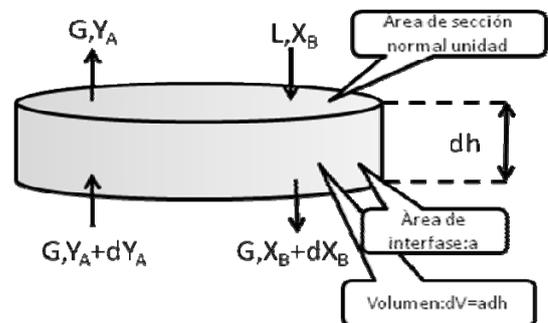


Figura 5.3: Elemento diferencial de una columna de relleno

Es necesario señalar que en la mayoría de los casos la evaluación de esta integral debe ser numérica o gráfica, y que además es necesario comprobar si el régimen cinético es el mismo en toda la columna o hay un cambio en el mismo, en cuyo caso hay que calcular a qué altura se produce dicho cambio. También hay que considerar si el reactante se agota en el interior de la columna antes de abandonarla y, por tanto, en un trozo de la misma tan solo se produce absorción física (Figura 5.4).

Dentro de este régimen de reacción instantánea o muy rápida no es necesario calcular la cantidad de líquido en la columna (holdup de líquido), el cual de por sí en este tipo de aparatos es pequeño.

Es necesario señalar que se ha considerado que tanto gas como líquido siguen un modelo de flujo en pistón y ello puede ser un considerable error si la altura del relleno es baja. En general, la retromezcla se halla considerada en las correlaciones empíricas para la estimación de los coeficientes de transferencia, por lo que es importante fijarse en el rango de aplicabilidad de los mismos. Por otro lado, siempre suele ser mayor la retromezcla del líquido. La técnica más común para definir el grado de retromezcla es la medida de la curva de distribución de tiempos de residencia con un trazador adecuado en cada fase, a la que luego se ajusta un modelo. El más simple es el de dispersión axial, el cual no contabiliza las zonas estancadas ni los cortocircuitos. Los modelos combinados sí que lo contabilizan pero proporcionan sistemas matemáticos complejos de resolver.

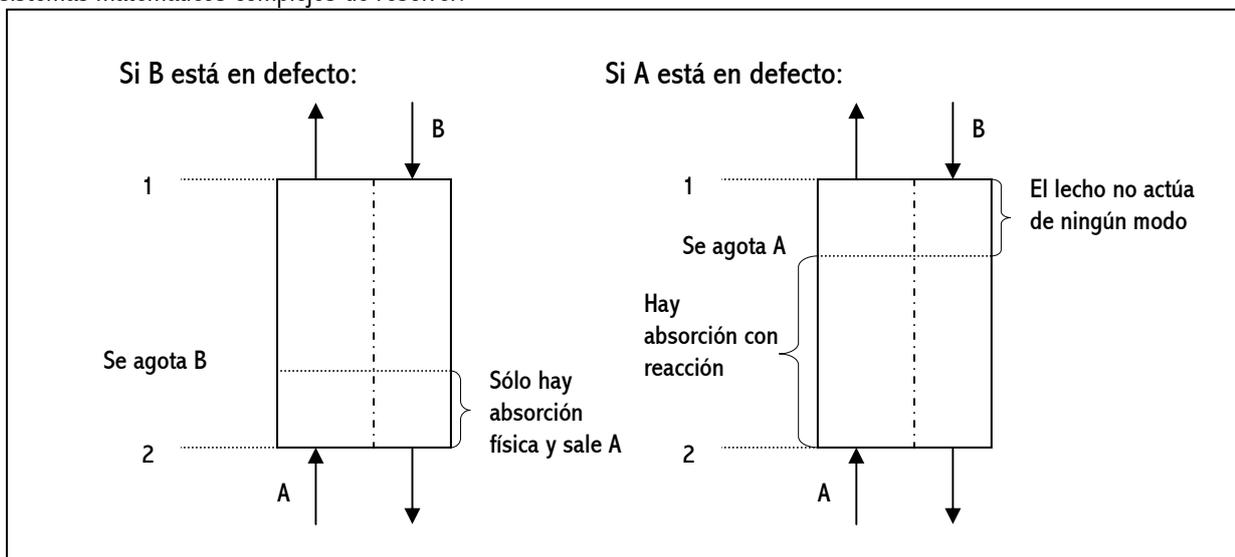


Figura 5.4: Esquemas de la columna para posibles agotamiento de reactantes

Todo el desarrollo realizado hasta ahora es igualmente válido para el sistema líquido-líquido, y tan sólo es necesario sustituir L y G por L_1 y L_2 y utilizar las correspondientes ecuaciones empíricas para la determinación de los parámetros. Es necesario señalar que si para los sistemas G-L a veces es difícil desarrollar correlaciones debido a que las propiedades de los fluidos influyen sobre los parámetros de transferencia, todavía es más crítico para los sistemas L-L. Sawistowski realiza un estudio del fenómeno señalando la posible aparición de turbulencias en la interfase debido a los gradientes de tensión interfacial, los cuales a su vez resultan de los gradientes de concentración (efecto Marangoni). Para diseñar un contactor líquido-líquido es necesario determinar cual de las dos fases debe ser la continua y cual la dispersa. Como norma general, se mantiene continua la de mayor tensión superficial (suele ser la más polar).

Por otro lado, los coeficientes de transferencia varían mucho según el tipo de empaquetamiento, su tamaño, material y caudales empleados, ya que las interacciones sólido-líquido pueden provocar coalescencia y redispersión. Por tanto, es muy importante tener en cuenta la mojabilidad del relleno. Si la fase continua moja el relleno fluye formando una película alrededor del mismo, si no, fluye en forma de gotas de tamaño variable. Por otro lado, las gotas (fase dispersa) ejercen un efecto positivo sobre los coeficientes de transferencia y el área interfacial. La situación más extendida es que la fase continua moje el relleno ya que es la que proporciona mejor rendimiento, en consecuencia será esta la que se tendrá en consideración.

Finalmente señalar que existe un tamaño crítico de relleno por encima del cual la influencia sobre el tamaño de gota es independiente del tipo y tamaño del relleno. En muchas aplicaciones el tamaño crítico suele ser inferior a 1 cm, y se puede estimar por la siguiente expresión

$$d_{pc} = 2.42 \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta\rho g}}$$

Ejemplo:

Ha de reducirse la concentración de una impureza en el aire desde el 0.1% hasta el 0.02% por absorción con un líquido que contiene una elevada concentración del reactante B, $c_{B1} = 800 \text{ mol/m}^3$ o aproximadamente 0.8 N. La reacción $A(g) + B(l) \rightarrow \text{Productos}$ se efectúa en el líquido y es extremadamente rápida. Supóngase que las difusividades de A y B son iguales y $k_{Al} = k_{Bl} = k_l$. Calcular la altura de una columna de relleno

- 1) Si no hubiera reacción química (sólo absorción física)
- 2) Si hay reacción química con operación en contracorriente y en corriente directa.

$$k_{AG} \cdot a = 32000 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{atm})$$

$$k_{AL} \cdot a = 0.1 \text{ h}^{-1}$$

$$H_A = 125 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{atm}/\text{mol}$$

$$L \approx L' = 7 \cdot 10^5 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$$

$$G \approx G' = 1 \cdot 10^5 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{m}^2) \text{ a } P = 1 \text{ atm.}$$

$$\text{La densidad molar del líquido en todas las condiciones es } c_T = 56000 \text{ mol/m}^3.$$

En primer lugar, si $L \approx L'$ y $G \approx G'$ significa que el caudal de inerte es prácticamente el total. Consecuentemente el sistema está muy diluido y $p_i \approx P$ así como $c_i \approx c_T$. Con ello se puede deducir que el balance global al sistema es

$$G \left(\frac{p_A}{P} - \frac{p_{A1}}{P} \right) = L \left(\frac{c_A}{c_T} - \frac{c_{A1}}{c_T} \right) \quad G \left(\frac{p_A}{P} - \frac{p_{A1}}{P} \right) = L \left(\frac{c_A}{c_T} - \frac{c_{A1}}{c_T} \right) \quad (p_A - p_{A1}) = \frac{LP}{G c_T} (c_A - c_{A1})$$

$$(p_A - 0.0002) = \frac{7 \cdot 10^5 \cdot 1}{1 \cdot 10^5 \cdot 56000} (c_A - 0) \Rightarrow c_A = 8000 p_A - 1,6$$

El balance de A en un diferencial es

$$G dY_A = G d(p_A / P) = (-N_A) a dh$$

y la altura

$$h = G \int_{Y_{A1}}^{Y_{A2}} \frac{dY_A}{(-N_A a)} = \frac{G}{p} \int_{p_{A2}}^{p_{A1}} \frac{dp_A}{(-N_A a)} = \frac{G}{p} \int_{p_{A2}}^{p_{A1}} \frac{dp_A}{K_{AG} a (p_A - p_A^e)} = \frac{G}{p} \int_{p_{A2}}^{p_{A1}} \frac{dp_A}{K_{AG} a (p_A - H_A c_A)}$$

$$= \frac{G}{p} \int_{p_{A2}}^{p_{A1}} \frac{dp_A}{K_{AG} a (p_A - H_A (8000 p_A - 1,6))} = 513 \text{ m.}$$

donde la resistencia global es

$$\frac{1}{K_{AG} a} = \frac{1}{k_{AG} a} + \frac{H_A}{k_{AL} a} = 3 \cdot 10^{-5} + 1,25 \cdot 10^{-3}$$

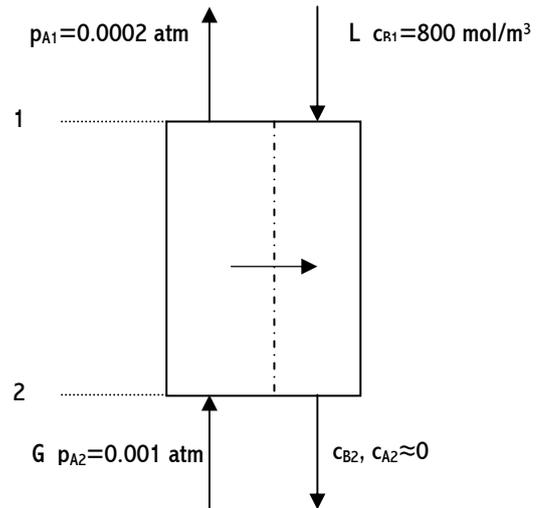
mostrando el control por parte de la película líquida. En estas circunstancias se puede comprobar que la unidad en corriente requerirá una altura infinita.

En el caso de que la absorción se realice con reacción química, en el caso de ser una reacción química extremadamente rápida y exclusivamente en la fase líquida, si la concentración de reactante en la fase líquida es lo suficientemente elevada no se encontrara reactante A en la salida de la misma. Así pues,

$$(p_A - p_{A1}) = -\frac{LP}{bG_{CT}}(c_B - c_{B1})$$

$$(p_A - 0.0002) = -\frac{7 \cdot 10^5 \cdot 1}{1 \cdot 10^5 \cdot 56000}(c_B - 800)$$

$$c_{B2} = 801,6 - 8000p_A = 793,6 \text{ mol / m}^3$$



Para poder calcular la altura es necesario evaluar el régimen cinético de operación ya que requiere el cálculo de la densidad de flujo a través del área interfacial. Los regímenes cinéticos rápidos son dos: A y B, para discernir entre ellos es necesario evaluar la siguiente desigualdad

$$k_{AG} p_A < k_{BL} \frac{c_B}{b} = \frac{k_{AL} c_B D_{BL}}{b D_{AL}}$$

Puesto que las difusividades de A y B son iguales y $k_{Al} = k_{Bl} = k_l$

$$k_{AG} p_A < k_{BL} \frac{c_B}{b} = \frac{k_{AL} c_B}{b}$$

Así pues en la cúspide de la columna (sección 1)

$$k_{AG} p_A = 6,4 \text{ mol / (h} \cdot \text{m}^3) < k_{BL} \frac{c_B}{b} = \frac{k_{AL} c_B}{b} = 80 \text{ mol / (h} \cdot \text{m}^3)$$

así como en la base de la misma (sección 2)

$$k_{AG} p_A = 32 \text{ mol / (h} \cdot \text{m}^3) < k_{BL} \frac{c_B}{b} = \frac{k_{AL} c_B}{b} = 79,36 \text{ mol / (h} \cdot \text{m}^3)$$

asegurándose en toda la unidad un régimen cinético tipo B, en el que controla la transferencia en la película gaseosa y el plano de reacción se sitúa en el área interfacial.

En estas circunstancias la altura necesaria de columna es

$$h = G \int_{Y_{A1}}^{Y_{A2}} \frac{dY_A}{(-N_A a)} = \frac{G}{P} \int_{p_{A2}}^{p_{A1}} \frac{dp_A}{(-N_A a)} = \frac{G}{P} \int_{p_{A2}}^{p_{A1}} \frac{dp_A}{k_{AG} a p_A} = 10^5 \int_{0.0002}^{0.001} \frac{dp_A}{32000 p_A} = 5 \text{ m.}$$

considerablemente menor ya que la introducción de la reacción y el régimen cinético tipo B con control por parte de la película gas ha reducido considerablemente la resistencia global del proceso.

Para una circulación en cocorriente descendente, basta cambiar G por $-G$ en el desarrollo anterior.

$$(p_A - 0.001) = \frac{7 \cdot 10^5 \cdot 1}{1 \cdot 10^5 \cdot 56000}(c_B - 800)$$

$$c_{B2} = 8000p_A + 792 = 793,6 \text{ mol / m}^3$$

Por otro lado, de nuevo resulta régimen cinético B en toda la columna ya que en la cúspide de la columna (sección 1)

$$k_{AG}p_A = 32\text{mol} / (\text{h}\cdot\text{m}^3) < k_{BL} \frac{C_B}{b} = \frac{k_{AL}C_B}{b} = 80\text{mol} / (\text{h}\cdot\text{m}^3)$$

así como en la base de la misma (sección 2)

$$k_{AG}p_A = 6,4\text{mol} / (\text{h}\cdot\text{m}^3) < k_{BL} \frac{C_B}{b} = \frac{k_{AL}C_B}{b} = 79,36\text{mol} / (\text{h}\cdot\text{m}^3)$$

El resultado por tanto es

$$h = -\frac{G}{P} \int_{0,001}^{0,0002} \frac{dp_A}{32000p_A} = 5\text{m.}$$

el mismo que para la circulación en contracorriente. Este hecho es debido a que la columna opera en régimen B, reacción instantánea y superficial en la que la resistencia global del proceso es la transferencia en la fase gas y al haber un exceso de reactante B no existe ninguna zona con absorción física.

5.2 Diseño de columnas de borboteo para reacciones lentas.

El diseño de las unidades en las que el área interfacial no se desarrolla sobre un soporte geométrico (relleno) es difícil. En este caso el área interfacial depende de la formación y coalescencia de las burbujas y no existe una teoría de la coalescencia satisfactoria. Por tanto, se debe tener especial cuidado a la hora de utilizar las correlaciones que se encuentran en la bibliografía.

En contracorriente la velocidad superficial del gas se sitúa normalmente entre 1 y 30 m/s, y velocidades superiores pueden originar problemas de arrastre mecánico del líquido.

El modelo de flujo que sigue cada una de las fases depende de las dimensiones del reactor. Se ha comprobado que para reactores industriales grandes con h/d_R pequeñas ambas fases se aproximan bastante al modelo de mezcla completa, mientras que en los reactores pequeños, h/d_R grande, el gas sigue un modelo de flujo en pistón mientras que el líquido puede seguir el de FP, MP o combinación de ambos.

5.2.1 Modelo de flujo:MP para ambas fases

En este caso es necesario resolver el siguiente sistema de ecuaciones, el cual se deriva del planteo del BM de A en la fase gas y en la fase líquida, y del BM global en el sistema. Este es el caso más simple ya que al considerar mezcla perfecta las concentraciones son uniformes y no es necesario plantear las ecuaciones diferenciales.

$$\begin{aligned} G(Y_{Ae} - Y_{As}) &= N_A a h \\ N_A a h &= \beta r_A h + L X_{As} \\ G(Y_{Ae} - Y_{As}) &= \frac{L(X_{Be} - X_{Bs})}{b} + L X_{As} \end{aligned}$$

El proceso de resolución es iterativo y es necesario realizar varias estimaciones. Primero el holdup, la a , luego beta y k_L .

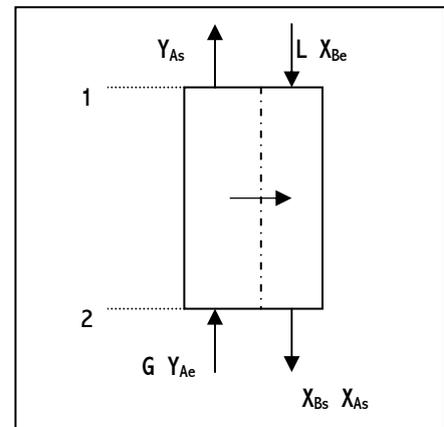


Figura 5.5. Columna burbujeo con MP en ambas fases

5.2.2 Modelo de flujo:FP para ambas fases

En este caso es necesario plantear los balances en un elemento diferencial de la columna en estado estacionario. El balance global al sistema es el mismo en los dos casos

$$\pm G(Y_{Ae} - Y_{As}) = \frac{L(X_{Be} - X_{Bs})}{b} + L X_{As}$$

Contracorriente

$$G dY_A = N_A a dh$$

$$L dX_A = N_A a dh - \beta r_A dh$$

$$L dX_B = -b \beta r_A dh$$

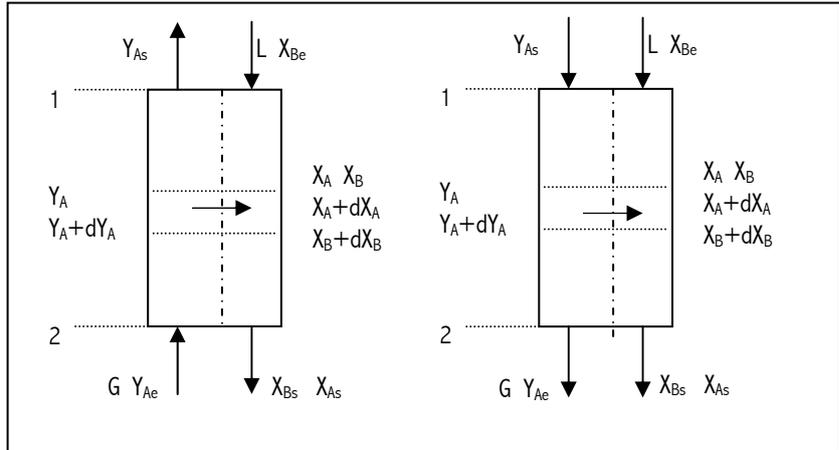


Figura 5.6: Columna burbujeo con FP en ambas fases

5.2.3. Modelo de flujo: gas en FP y líquido MP

$$G(Y_{Ae} - Y_{As}) = \frac{L(X_{Be} - X_{Bs})}{b} + L X_{As}$$

Contracorriente

$$G dY_A = N_A a dh$$

$$L X_{As} = \int_0^h N_A a dh - \beta r_A h$$

$$L X_{Be} - L X_{Bs} = -b \beta r_A h$$

5.2.4. Modelo de flujo: gas en FP y líquido entre MP y FP

En este caso se pueden adoptar dos soluciones. La primera es el modelo de dos zonas, que consiste en plantear los balances a cada fracción de líquido según sea su modelo de flujo, es decir es desdoblarse el líquido según un modelo combinado de flujo. La segunda solución es aplicar el modelo de dispersión axial para el flujo del líquido, lo cual queda reflejado en los balances a través de las difusividades efectivas.

5.3 Diseño de tanques agitados considerando el flujo ideal MP en las dos fases. Reacciones lentas, regímenes E y F. Sistemas Gas-líquido y líquido-líquido.

Según sea el sistema a tratar, la diferencia de estas unidades reside en el grado de separación de las fases: para los G-L se realiza en el reactor y para los L-L es necesario adicionar un decantador.

El modelo de flujo de ambas fases es MP al igual que en las grandes columnas de borboteo. Es por esta razón que ésta resolución también es válida para uno de los casos del punto anterior. El sistema de ecuaciones es válido tanto para G-L como para L-L, siendo sólo necesario sustituir G por L₁, L por L₂ y N_A el correspondiente al sistema. En los sistemas L-L uno de los líquidos se dispersa y el otro permanece continuo.

$$G(Y_{Ae} - Y_{As}) = N_A a h$$

$$N_A a h = \beta r_A h + L X_{As}$$

$$G(Y_{Ae} - Y_{As}) = \frac{L(X_{Be} - X_{Bs})}{b} + L X_{As}$$

En la práctica se suele usar una serie de tanques agitados con flujo en cocorriente, contracorriente o corriente cruzada. El primero no requiere separadores intermedios, pero no ofrece, en general, ninguna ventaja sobre un dispositivo tubular. En contracorriente se usan columnas compartimentadas con agitación, columnas de platos o cascadas de mezcladores separadores sobre todo para asegurar la mezcla en sistemas L-L. La corriente cruzada sólo se usa a veces y exclusivamente para sistemas G-L.

Las series de mezcladores-separadores permiten controlar muy bien la agitación pudiendo trabajar en un estado de equilibrio termodinámico, pero a veces dificulta la separación. Son de dimensiones grandes y los mezcladores son caros en cuanto a inversión y mantenimiento. Su principal inconveniente es la gran mezcla de ambas fases y el alto coste del agitador mecánico, en especial en el caso de líquidos muy corrosivos. Como regla empírica con líquidos no corrosivos, un reactor tanque agitado es más económico cuando la velocidad global es cinco veces mayor que la de transferencia de materia en una columna de borboteo.

No se suelen utilizar si se han de manejar sustancias corrosivas, alta presión y/o altas temperaturas.

5.4 Determinación de la cantidad de gas y líquido (holdup), el diámetro de burbuja, el área interfacial y coeficientes de transferencia en columnas de burbujeo y tanques agitados

5.4.1 Columnas de borboteo

Los parámetros como el holdup de gas (ε_G) y líquido (B), el diámetro de burbuja (d_b) y el área interfacial (a) dependen del régimen de circulación en la columna, el cual a su vez depende de v_{SG} . Atendiendo a ello se encuentran bien definidos tres **regímenes de circulación**:

1. Régimen de borboteo: flujo uniforme de burbujas de igual tamaño, $v_{SG} < 0.05$ m/s.
2. Régimen de turbulento: se forman burbujas pequeñas y grandes con distintas velocidades, lo que da un flujo inestable. Es el más común en las unidades industriales.
3. Régimen de globular (Slugging): las burbujas ocupan toda la sección de la columna, elevadas v_{SG} y $d_R < 0.15$ m.

Determinar a priori el tipo de flujo es difícil ya que depende del tipo de reactor, de las propiedades físicas y de la v_{SG} . La figura 5.7 da un mapa aproximado.

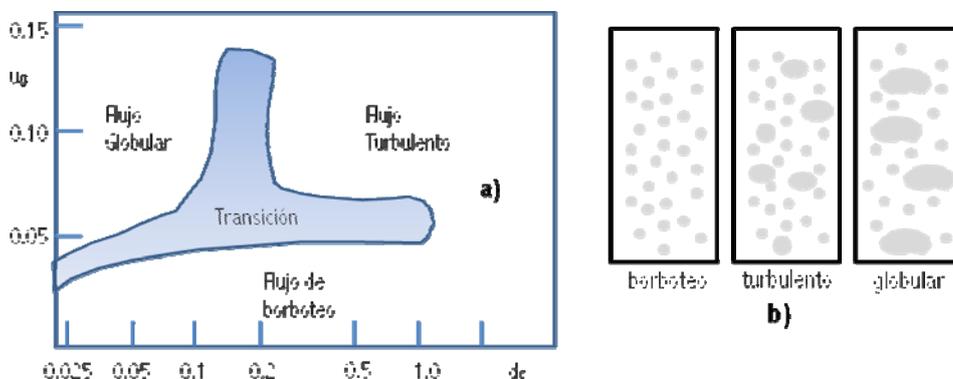


Figura 5.7: (a) Dependencia del régimen de flujo con la velocidad del gas y el diámetro de la columna (b) Representación esquemática de flujos en una columna de burbujeo.

Existen muchas expresiones (Carberry 1986) para la evaluación del **holdup de gas**, pero la elección resulta muy difícil debido a su sensibilidad con el material del sistema y las trazas de impurezas. Es independiente de la presión

para $P < 1.6$ MPa y del diámetro del reactor si éste es superior a 0.15 m. En general, se tiene

$$\begin{aligned} \varepsilon_G &\propto u_{SG}^{0.7-1.2} && \text{régimen de borboteo} \\ \varepsilon_G &\propto u_{SG}^{0.4-0.7} && \text{régimen de turbulento} \end{aligned}$$

El holdup de gas en las columnas de borboteo fue medido por Van Dierendonck (1970) quien obtuvo la siguiente correlación

$$\varepsilon_G = 1.2 \left(\frac{\mu_L u_{SG}}{\sigma_L} \right)^{1/4} \left[\frac{u_{SG}}{\left(\frac{\sigma_L g}{\rho_L} \right)^{1/4}} \right]^{1/2} \quad \begin{array}{l} \text{para } \varepsilon_G \leq 0.45 \\ 0.03 < u_{SG} < 0.4 \text{ m/s y } 0 \leq u_{SL} < 0.02 \text{ m/s} \\ D > 0.15 \text{ m y } 0.3 < h/D < 3 \end{array}$$

Por otro lado, también de acuerdo con Van Dierendonck, el **diámetro de las burbujas** viene dado por el número de Eötvös, $E\ddot{o}_b$:

$$E\ddot{o}_b = \frac{d_b^2 \rho_L g}{\sigma_L} = C \left[\frac{u_{SG}}{\left(\frac{\sigma_L g}{\rho_L} \right)^{1/4}} \right]^{-1/2} \quad \begin{array}{l} C = 6.25 \quad \text{líquidos puros} \\ C = 2.1 \quad \text{electrolitos} \\ M = \frac{\sigma_L^3 \rho_L}{\mu_L^4 g} \end{array}$$

El **área interfacial** para este tipo de columna se puede estimar como sigue

$$a = A_v (1 - \varepsilon_G) = \frac{6 \varepsilon_G}{d_b} = 2 \left[\frac{u_{SG}}{\left(\frac{\sigma_L g}{\rho_L} \right)^{1/4}} \right] \left(\frac{\rho_L g}{\sigma_L} \right)^{1/2}$$

siendo las unidades de los dos primeros términos,

$$\left(\frac{m_L^2}{m_R^3} \right) = \left(\frac{m_L^2}{m_L^3} \right) \left(\frac{m_L^3}{m_R^3} \right)$$

La expresión $a = 6 \varepsilon / d_b$ es válida para una operación en las que las burbujas ascienden de forma uniforme por el seno del líquido. Si no es así, sino que las burbujas ascienden de forma turbulenta y caótica, ésta área está sobrestimada. El tipo de flujo depende de las características de coalescencia del fluido y de su velocidad de flujo.

Para calcular el **holup de líquido** se considera válida la teoría de la película y, por tanto, el espesor de película es $x_o = D_{AL} / k_{AL}$. Consecuentemente, la fracción en volumen de la líquido (sin volumen de líquido en la película) es $\beta = (1 - A_v x_o) (1 - \varepsilon)$. Las unidades de los términos de la anterior expresión son,

$$\left(\frac{m_{L,\text{sin película}}^3}{m_R^3} \right) = \left(\frac{m_L^3}{m_L^3} - \frac{m_{L,\text{película}}^3}{m_L^3} \right) \left(\frac{m_L^3}{m_R^3} \right)$$

No siempre es cierto que ε_G y a sea constantes en todo el reactor. Hay casos en los que la variación del caudal de gas, debida a la absorción, es tal que hace variar ε y a de forma no despreciable. Saikh y Varma (1983) sugieren para burbujas esféricas que no cambian de tamaño (sin roturas ni coalescencias)

$$\frac{a}{a_{\text{alimento}}} = \left(\frac{u_{SG}}{u_{SG,\text{alimento}}} \right)^{2/3}$$

$$\frac{\varepsilon_G}{\varepsilon_{G,\text{alimento}}} = \frac{u_{SG}}{u_{SG,\text{alimento}}}$$

Por último para poder calcular el número de Hatta es necesario conocer el coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida

$$k_L \left(\frac{m^3}{m_i^2 s} \right) = 0.42 \sqrt[3]{\left(\frac{\mu_L g}{\rho_L} \right)} \sqrt{\frac{\rho_L D_{AL}}{\mu_L}} \quad \text{para } d_b \geq 2 \text{ mm}$$

$$k_L (\text{m/s}) = k_L (\geq 2 \text{ mm}) \cdot 500 \cdot d_b \quad \text{para } d_b < 2 \text{ mm}$$

$k_L = f(u_{SG}, \text{tipo sparger}, \text{propiedades fisicoquímicas del líquido})$ no depende de u_{SL} ni de d_R si es $D_R > 0.15 \text{ m}$ para viscosidades de líquido pequeñas y si es $D_R > 0.30 \text{ m}$ si $\mu_L > 0.02 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

5.4.2 Tanques agitados G-L

En los tanques agitados G-L Zwietering (1963) determinó el **máximo caudal de gas** que se puede alimentar para una determinada geometría y a una cierta velocidad de rotación

$$G_{\text{max}} (\text{m}^3 / \text{h}) = 16 \frac{N^3 D^4}{g} \left(\frac{d_s}{D} \right)^{3.3}$$

con $d_s = D/3$ (D , altura influencia agitación)

Si se tiene fijado el caudal de gas, la expresión anterior se puede utilizar para determinar la **velocidad de agitación mínima**, N_{min} , para obtener una agitación eficiente.

De acuerdo con Van Dierendonck (1970,1971) el **diámetro de burbuja** puede obtenerse mediante las siguientes relaciones:

1. Para líquidos puros:

$$E\ddot{o}_b = \frac{d_b^2 (\rho_L - \rho_G) g}{\sigma_L} = 0.41 \quad N > 2.5 N_0^*$$

2. Para soluciones de electrolitos y tensioactivos:

$$E\ddot{o}_b = \left[1.2 + 260 \frac{\mu_L (N - N_0^*) d_s}{\sigma_L} \right]^{-2} \quad 0 < (N - N_0^*) d_s < 1.5 \text{ m/s}$$

N_0^* es la velocidad mínima de agitación para realizar una dispersión eficaz, y para cada uno de los casos se calcula de la siguiente manera:

$$\frac{N_0^* d_s^2}{D \sqrt{g D}} = 0.07 \quad D < 1\text{m}$$

$$\frac{N_0^* d_s^2}{\sqrt[4]{\frac{\sigma_L g}{\rho_L}} D} = 2 \left(\frac{H_L - H_s}{D} \right)^{1/2} \quad D > 1\text{m}$$

Líquidos puros

$$v_{SG} < 0.03\text{m/s}$$

$$0.1 < \frac{H_L - H_s}{D} < 0.6$$

$H_L - H_s \equiv$ líquido por encima del agitador en reposo

Electrolitos y tensioactivos

$$\frac{N_0^* d_s^2}{\sqrt[4]{\frac{\sigma_L g}{\rho_L}} D} = 1 \quad u_{SG} = 0.05\text{m/s}$$

Westerterp demostró que para velocidades de agitación menores a N_0^* el agitador no tiene efecto y el sistema se comporta como una columna de borboteo.

Para calcular el **holdup de gas** Van Dierendonck propuso:

Líquidos puros

$$\varepsilon_G = 0.31 \left(\frac{u_{SG}}{\sqrt[4]{\frac{\sigma_L g}{\rho_L}}} \right)^{2/3} + 0.45 \frac{(N - N_0^*) d_s^2}{D \sqrt{g D}}$$

$$\varepsilon_G < 0.25 \quad 0 < u_{SG} < 0.05\text{m/s}$$

$$h/D = 1 \quad H_L - H_s = 0.5 H_L$$

Soluciones

$$\varepsilon_G = 0.075 \frac{(N - N_0^*) d_s^2}{\sqrt[4]{\frac{\sigma_L g}{\rho_L}} D} \left(\frac{D}{H_L} \right)$$

$$\varepsilon_G \leq 0.3 \quad 0.003 < u_{SG} < 0.03\text{m/s}$$

$$0.7 < H_L/D < 1.4 \quad H_L - H_s = 0.5 H_L$$

Otra magnitud necesaria es el **área interfacial** la cual se puede estimar con la expresión ya comentada en el caso de columnas de burbujeo,

$$a = A_v (1 - \varepsilon_G) = \frac{6 \varepsilon_G}{d_b}$$

la cual dependerá de la velocidad de agitación, ya que tanto el holdup como el tamaño de burbuja dependen de dicha variable. Análogamente el valor del **holdup de líquido (B)** se estima como en las columnas de burbujeo.

Por último, para poder calcular el número de Hatta es necesario conocer el **coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida**, el cual es independiente de la potencia de agitación para valores bajos de la misma,

Líquidos puros

$$\left[\text{m}_L^3 / (\text{m}_i^2 \text{ s}) \right] \quad k_L = 0.42 \sqrt[3]{\frac{\mu_L g}{\rho_L}} Sc^{-1/2}$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{AL}} \quad d_b > 2.5 \text{ mm}$$

$$\left[\text{m}_L^3 / (\text{m}_i^2 \text{ s}) \right] \quad k_L = 0.31 \sqrt[3]{\frac{\mu_L g}{\rho_L}} Sc^{-2/3}$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{AL}} \quad d_b < 2.5 \text{ mm}$$

Electrolitos y tensioactivos

$$\frac{1}{k_L} = \frac{1}{(k_L)_0} \left[1.2 + 260 \frac{\mu_L (N - N_0)}{\sigma_L} d_s \right]$$

$$(k_L)_0 = 1.13 \sqrt{\frac{D_{AL} u_b}{d_{b0}}}$$

$$d_{b0} = 0.08 \sqrt{\frac{\sigma_L}{\rho_L g}}$$

$$u_b = \frac{1}{18} \frac{\rho_L g d_b^2}{\mu_L} \quad Re_b < 1$$

$$u_b = \frac{1}{4} d_b \sqrt[3]{\frac{(\rho_L - \rho_G) g^2}{\rho_L \mu_L}} \quad 30 < Re_b < 10^3$$

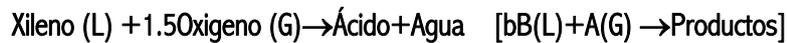
$$u_b = 1.76 \sqrt{\frac{(\rho_L - \rho_G) g d_b}{\rho_L}} \quad Re_b > 10^3$$

$$Re_b = \frac{d_b G}{\mu_G}$$

Puesto que cuando la reacción es lenta la transferencia de materia no se ve marcadamente favorecida por la reacción en la fase líquida, el coeficiente de transferencia en la burbuja de gas es siempre considerablemente mayor que en el líquido ($k_{AG} \gg k_{AL}$). La difusividad en la fase gas es varios órdenes de magnitud mayor que la difusividad en líquidos. De ello resulta que la resistencia a la transferencia de materia en la película gaseosa es significativa sólo en el caso de reacciones muy rápidas.

Ejemplo: La oxidación en fase líquida de o-xileno con aire para dar ácido o-metilbenzoico se lleva a cabo en un reactor tanque agitado continuo a 13.8 bar y 160°C. Se necesita producir 30000 toneladas de ácido al año(8000h). Por razones de selectividad la conversión del xileno no debe exceder el 16%. El oxígeno se alimenta en un 25% de exceso respecto al estequiométrico. La velocidad de reacción es de pseudoprimer orden con respecto al oxígeno

$$r_x(\text{kmol} / (\text{m}^3 \cdot \text{h})) = 2.4 \cdot 10^3 \cdot c_{\text{O}_2}; \quad r_{\text{O}_2} = 1.5 \cdot r_x$$



Calcular las dimensiones del tanque y la velocidad de agitación. Suponer despreciable la resistencia de la fase gas. Además, $h = d_R$ y $d_S = d_R/3$.

o-xileno	$M=106.16 \text{ kg/kmol}; \rho_L=750 \text{ kg/m}^3; \sigma_L=16.5 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}^2, \mu_L=0.23 \cdot 10^{-3} \text{ kg/(m}\cdot\text{s)}=0.828 \text{ kg/(m}\cdot\text{h)};$ $D=2.45 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$
oxígeno	$D_{\text{O}_x}=5.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}; H_A=126.6 \text{ m}^3 \cdot \text{bar/kmol}$

El diseño es un proceso iterativo ya que las variables están interrelacionadas y las ecuaciones no son explícitas en dichas variables. Para calcular el volumen es necesario conocer el área interfacial y el coeficiente de transferencia en la película líquida, y para ello se requiere calcular el holdup o retención de gas, la velocidad de agitación, el diámetro del reactor y el del agitador de manera iterativa.

Para iniciar la iteración se realiza una estimación del diámetro de reactor en base a la producción planteada. Los caudales de la fase líquida y gaseosa son los siguientes:

$$\frac{3 \cdot 10^6 \text{ kg ácido}}{8000 \text{ h}} \frac{1 \text{ kmol ácido}}{136,16 \text{ kg ácido}} = 27,54 \frac{\text{kmol ácido}}{\text{h}}$$

$$27,54 \frac{\text{kmol ácido}}{\text{h}} \frac{\text{kmol xileno}}{\text{kmol ácido}} \frac{100 \text{ kmol xileno alimentado}}{16 \text{ kmol xileno convertido}} = 172,13 \frac{\text{kmol xileno}}{\text{h}} \frac{106,16 \text{ kg xileno}}{1 \text{ kmol xileno}} \frac{1 \text{ m}^3}{750 \text{ kg xileno}} = 24,36 = \frac{L}{c_T}$$

$$27,54 \frac{\text{kmol ácido}}{\text{h}} \frac{1,5 \text{ kmol oxígeno}}{\text{kmol ácido}} = 41,31 \frac{\text{kmol oxígeno}}{\text{h}} \cdot 1,25 = 51,64 \frac{\text{kmol oxígeno alimentado}}{\text{h}}$$

$$51,64 \frac{\text{kmol oxígeno alimentado}}{\text{h}} \frac{1 \text{ kmol aire}}{0,2 \text{ kmol oxígeno}} = 245 \frac{\text{kmol aire}}{\text{h}} = G$$

$$245 \frac{\text{kmol aire}}{\text{h}} \frac{22,4 \text{ m}^3 \text{ cn}}{1 \text{ kmol}} \frac{433}{273} \frac{1}{13,8} = 642,4 \frac{\text{m}^3 \text{ aire}}{\text{h}}$$

$$\frac{L}{bc_T} (c_{\text{Be}} - c_{\text{Bs}}) = \text{xileno reaccionado} = \text{ácido formado de acuerdo con la estequiometria} = 27,54 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

Del balance global, suponiendo que gas y líquido abandona el tanque en equilibrio, se puede calcular la composición de salida de ambas fases

$$\left. \begin{aligned} \frac{G}{P} (p_{\text{Ae}} - p_{\text{As}}) &= \frac{L}{b} (c_{\text{Be}} - c_{\text{Bs}}) + Lc_{\text{As}} \\ \frac{245 \text{ kmol/h}}{13,8 \text{ bar}} (13,8 \cdot 0,21 - p_{\text{As}}) \text{ bar} &= \frac{27,54 \text{ kmol/h}}{1/1,5} + 24,36 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} c_{\text{As}} \\ c_{\text{As}} = \frac{p_{\text{As}}}{H_A} &= \frac{p_{\text{As}}}{126,6 \text{ m}^3 \text{ bar/kmol}} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} p_{\text{As}} &= 0,57 \text{ bar} \\ c_{\text{As}} &= 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3 \end{aligned}$$

El caudal desaparecido de xileno es lo que ha reaccionado en la fase líquida, por tanto

$$27,54 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} = r_x (\text{kmol} / (\text{m}^3 \cdot \text{h})) \cdot V_L = r_x V_R (1 - \varepsilon_G) = 2.4 \cdot 10^3 \cdot c_{O_2} V_R (1 - \varepsilon_G)$$

con lo que se estima en primera aproximación (menospreciando el holdup de gas, es decir $V_R \approx V_L$) un volumen de reactor de $2,55 \text{m}^3$. Si se considera que la altura del tanque es dos veces su radio ($h=2R=D_R$) se puede estimar un radio de $0,745 \text{m}$ y una sección de $1,75 \text{m}^2$. De manera que $D_R=1,49 \text{m}$ y $d_s = D_R/3=0,5 \text{m}$.

Así para agitar un líquido puro en un tanque con un diámetro superior a 1m la mínima velocidad de agitación necesaria es

$$N_0^* = \frac{d_s^2}{\sqrt[4]{\frac{\sigma_L g}{\rho_L}} D} 2 \left(\frac{H_L - H_s}{D_R} \right)^{1/2} = \frac{0.5^2}{\sqrt[4]{\frac{16,5 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81}{750}} \cdot 1,49} 2 (0,5)^{1/2} = 1,02 \text{ rev / s} \quad \text{si } \frac{H_L - H_s}{D_R} = \frac{H_L - H_s}{H_L} = 0,5$$

De acuerdo con la ecuación de Zwietering

$$N_{\text{mim}} = \left(G (\text{m}^3 / \text{h}) \left(\frac{d_s}{D} \right)^{-3.3} \frac{g}{16D^4} \right)^{1/3} = \left(642,4 \left(\frac{0,5}{1,49} \right)^{-3.3} \frac{9,81}{16 \cdot 1,49^4} \right)^{1/3} =$$

Por lo que de manera conservativa se escoge $N=4.1 \text{ rev/min}$.

De acuerdo con Van Dierendonck (1970,1971) el **diámetro de burbuja** puede obtenerse mediante la siguiente relación para líquidos puros si $N > 2,5N_0^*$:

$$d_b \text{ (m)} = \sqrt{\frac{0.41 \sigma_L}{(\rho_L - \rho_G) g}} = \sqrt{\frac{0.41 \cdot 16.5 \cdot 10^{-3}}{(750 - 11,2) \cdot 9.81}} = 0.965 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$\rho_G = \frac{PM}{RT} = \frac{13.8 \cdot 28.84}{0.082 \cdot 433} = 11,21 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Por otra parte la retención o holdup de gas para una velocidad lineal de paso de $u_{SG} = 642,4 \text{m}^3/\text{h} / (1,75 \text{m}^2) \cdot (1 \text{h}/3600 \text{s}) = 0.1016 \text{ m/s}$ es

$$\varepsilon_G = 0.31 \left(\frac{u_{SG}}{\sqrt[4]{\frac{\sigma_L g}{\rho_L}}} \right)^{2/3} + 0.45 \frac{(N - N_0^*) d_s^2}{D \sqrt{g D}} = 0.31 \left(\frac{0.1016 \text{ m/s}}{\sqrt[4]{\frac{16.5 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}^2 \cdot 9.81 \text{ m/s}^2}{750 \text{ kg/m}^3}}} \right)^{2/3} + 0.45 \frac{(4.1 - 1.02) (0.5 \text{ m})^2}{1,49 \text{ m} \sqrt{9,81 \text{ m/s}^2} \cdot 1,49 \text{ m}} = 0.336$$

Mientras que el coeficiente de transferencia en la película líquida, para $d_b > 2.5 \text{mm}$, es

$$k_L \left[\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{s}) \right] = 0.42 \sqrt[3]{\frac{\mu_L g}{\rho_L}} Sc^{-1/2} = 0.42 \sqrt[3]{\frac{\mu_L g}{\rho_L}} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_{AL}} \right)^{-1/2} = 1.485 \text{ m/h}$$

El área interfacial considerando esferas rígidas y el holdup de líquido son

$$a = \frac{6 \varepsilon_G}{d_b} = 3.24 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

$$A_v = 3.24 \cdot 10^{-6} \text{ m} / (1 - \varepsilon_G) = 3146 \text{ m}^2 / \text{m}^3$$

$$\beta = (1 - A_v x_0)(1 - \varepsilon_G) = \left(1 - A_v \frac{D_{AL}}{k_{AL}}\right)(1 - \varepsilon_G) = 0.657$$

Una vez estimados los parámetros debe plantearse y resolver los correspondientes balances de materia:

1. Balance global $\frac{G}{P}(p_{Ae} - p_{As}) = \frac{L(c_{Be} - c_{Bs})}{bc_T} + \frac{L}{c_T} c_{As}$
2. Balance de A en la fase gas $\frac{G}{P}(p_{Ae} - p_{As}) = N_A a h$
3. Balance de A en la fase líquida $N_A a V = \beta r_A V + \frac{L}{c_T} c_{As}$

Siendo necesario evaluar el régimen cinético de operación:

$$c_B^o = 750 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \frac{1 \text{ kmol}}{106.16 \text{ kg}} = 7.1 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$$

$$c_B = c_B^o(1 - X_B) = 7.1 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} (1 - 0.16) = 5.93 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$$

$$Ha = \sqrt{\frac{D_{AL} k}{k_L^2}} = \sqrt{\frac{5.2 \cdot 10^{-6} (1.5 \cdot 2.4 \cdot 10^3)}{1.485^2}} = 0.09 < 0.3$$

Por lo que el régimen es lento tipo G y la densidad de flujo a través de la interfase $N_A a = k_L a(c_{Ai} - c_A)$.
 Substituyendo en el modelo se obtiene

$$1. p_{Ae} = 0.57 - 1.37 c_{As}$$

$$2. \frac{G}{P}(p_{Ae} - \underbrace{p_{As}}_{0.57 - 1.37 c_{As}}) = N_A a V = k_L a(c_{Ai} - c_A)V = k_L a \left(\frac{\overbrace{p_{As}}^{0.57 - 1.37 c_{As}}}{\underbrace{H_A}_{\text{ya que } k_{AG} \rightarrow 0}} - c_{As} \right) V \Rightarrow c_{As} = \frac{13.96V - 41.36}{24.32 + 3135.3V}$$

$$3. N_A a V = \beta r_A V + \frac{L}{c_T} c_{As} = k_L a \left(\frac{\overbrace{p_{As}}^{0.57 - 1.37 c_{As}}}{\underbrace{H_A}_{\text{ya que } k_{AG} \rightarrow 0}} - c_{As} \right) V \Rightarrow c_{As} = \frac{13.96V}{24.4 + 5511.3V}$$

Igualando 2 y 3

$$c_{As} = \frac{13.96V}{24.4 + 5511.3V} = \frac{13.96V - 41.36}{24.32 + 3135.3V}$$

se obtiene $V=6.87 \text{ m}^3$ con lo que $D_R=2.06 \text{ m} \neq 1.49 \text{ m}$ por lo que debe iniciarse el cálculo a partir de la velocidad de

agitación hasta la convergencia con $c_{As}=2.53 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ y $p_{As}=0.566 \text{ bar}$.

Los valores para los que se alcanza la convergencia son

$$\begin{aligned} V &= 7.1 \text{ m}^3 \\ c_{As} &= 2.24 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3 \\ p_{As} &= 0.567 \text{ bar} \\ D_R &= 2.08 \text{ m} \\ N &= 2.7 \text{ rev/s.} \end{aligned}$$

5.4.3 Tanques agitados líquido-líquido

Los tanques agitados son los equipos más ampliamente utilizados para las reacciones líquido-líquido en aplicaciones que van desde polimerizaciones hasta las alquilaciones, implicando una fase dispersa y una fase continua. Generalmente, dependiendo de la razón de flujos, el fluido que presenta mayor tensión superficial formará la fase continua (principalmente la fase más polar), mientras que la otra constituirá la fase dispersa. Si el flujo de la fase menos polar es alto puede ocurrir la inversión. El diseño del equipo depende mucho de los datos de la planta piloto ya que las propiedades de transporte son muy sensibles al propio equipo y a otros agentes de difícil medición, como lo es, por ejemplo, la presencia de pequeñas cantidades de tensioactivos.

Los diámetros de las gotas de la fase dispersa suelen estar entre 0.1 y 1 mm. Gotas más pequeñas suelen dar problemas de sedimentación. En los tanques agitados L-L para una agitación suficiente el holdup y el área interfacial que ofrece la fase dispersa son los siguientes:

$$\begin{aligned} \varepsilon_D &= \frac{v_{SD}}{v_{SD} + v_{SC}} \\ a &= \frac{6 \varepsilon_D}{d_b} \end{aligned}$$

Los tamaños de gota son muy difíciles de medir, por lo que no se dispone de buenas correlaciones empíricas para determinarlos. Danckwerts (1965) y Laddha (1976) sugieren la siguiente expresión:

$$d_b = 2.24 \left(\frac{\sigma^{0.6}}{\left(\frac{\wp}{V} \right)^{0.4} \rho_c^{0.2}} \right) \varepsilon_D^{0.5} \left(\frac{\mu_D}{\mu_C} \right)^{0.25}$$

\wp = potencia disipada por el agitador

En este tipo de mezcladores la agitación es bastante elevada por lo que el tamaño de las gotas es bastante pequeño pudiéndose considerar esferas rígidas. Sin embargo, los procesos de coalescencia y redispersión hacen que las estimaciones de los coeficientes de transferencia de materia para esferas rígidas sean demasiado conservativas. En consecuencia se utiliza una modificación de dichas expresiones (Treybal 1963)

$$\begin{aligned} \frac{k_D d_b}{D_D} &= 16.5 \\ \frac{k_C d_R}{D_C} &= 0.052 \left(\frac{N_R D_A^2 \rho_C}{\mu_C} \right)^{0.833} \left(\frac{\mu_C}{\rho_C D_C} \right)^{0.5} \quad \mu_D < 10c_P \end{aligned}$$

5.5 Diseño de reactores semicontinuos G-L

En general, estos sistemas consisten en un volumen de líquido en el interior del reactor y una corriente de gas que circula a su través. Se puede asumir que la fase líquida está perfectamente agitada. Sin embargo, el flujo del gas puede ser más complejo: en unidades pequeñas de laboratorio es plausible el MP, mientras que en unidades industriales el FP constituye una primera aproximación siendo necesario considerar la componente de mezcla para un diseño más preciso. Dada la complejidad de esta última posibilidad en este punto asumiremos el flujo en pistón para la fase gas.

Reacción lenta

$$-\frac{\delta c_{AG}}{\delta t} = \frac{\delta G_A}{A dh} + N_A a$$

$$\frac{dn_{BL}}{dt} = \int_0^h b r_A \beta A dh$$

$$\frac{dn_{AL}}{dt} = \int_0^h N_A a A dh + r_A \beta A dh$$

con

$$N_A a = k_{AL} a (c_{AL}^* - c_{AL})$$

Este sistema es de resolución compleja y se puede simplificar considerando que la concentración del gas varía lentamente con el tiempo, con lo cual la primera ecuación puede resolverse independientemente y calcular el volumen necesario para una conversión dada o a la inversa. Una vez conocido el volumen la resolución numérica de las otras dos ecuaciones diferenciales permite determinar la variación del número de moles de A y B en el líquido con el tiempo.

Es necesario poner de manifiesto que el líquido se comporta como MP por lo que la r_A se expresa con las concentraciones de A en el líquido y que la concentración en el líquido varía con el tiempo. Sin embargo, si el a y D_{AL} son grandes puede suceder que el líquido se halle saturado de A y por tanto la concentración de A puede considerarse constante.

Reacción rápida

$$c_{AL} \approx \text{cte} \rightarrow \frac{\delta n_{AL}}{\delta t} \approx 0$$

$$-G \frac{\delta Y_A}{A \delta h} = N_A a$$

$$\frac{\delta n_{BL}}{\delta t} = -b N_A a$$

con

$$N_A a = k_{AL} a E (c_{AL}^* - 0)$$

En esta resolución es necesario determinar E de forma iterativa.

5.6. Notación

a :	Área de contacto de interfase por unidad de volumen [m^{-1}]
a_r :	Área específica del relleno por unidad de volumen [m^{-1}]
D_{AF} :	Coefficiente molecular de difusión de A en una película [m^2/s]
D_{AL} :	Coefficiente molecular de difusión de A en la película líquida [m^2/s]
D_{BL} :	Coefficiente molecular de difusión de B en la película líquida [m^2/s]
D :	Diámetro del reactor [m]
d_b :	Diámetro de burbuja [m]
d_{b0} :	Diámetro de burbuja para $N=N_0$ [m]
d_R :	Diámetro del reactor [m]
d_s :	Diámetro del agitador [m]
E :	Factor de crecimiento
E_i :	Factor de crecimiento instantáneo
$Eö_b$:	Número de Eötvös
G_V :	Caudal volumétrico de gas [m^3/h]
h :	Altura del reactor [m]
H_L :	Altura del líquido [m]
(H_L-H_s) :	Altura de líquido por encima del agitador en ausencia de flujo de gas [m]
Ha :	Número de Hatta
k_{AF} :	Coefficiente de transferencia de materia del compuesto A en una película [m/s]
k_{AG} :	Coefficiente de transferencia de materia del compuesto A en la película gaseosa [$mol/(s \cdot m^2 \cdot Pa)$]
k_{AL} :	Coefficiente de transferencia de materia del compuesto A en la película líquida sin reacción química [m/s]
k'_{AL} :	Coefficiente de transferencia de materia del compuesto A en la película líquida con reacción química [m/s]
$(k_L)_0$:	Coefficiente de transferencia de materia del compuesto A en el líquido cuando $N=N_0$ [m^3/s]
L :	Altura de relleno [m]
L_V :	Caudal volumétrico de líquido [m^3/h]
N_i :	Densidad de flujo del componente i a través de la película [$mol/m^2 \cdot s$]
N :	Velocidad de agitación [s^{-1}]
N_0 :	Velocidad mínima de agitación [s^{-1}]
N_0^* :	Velocidad característica de aspiración y dispersión de burbujas [s^{-1}]
Sc :	Número Schmidt
u_b :	Velocidad de ascensión de las burbujas [m/s]
u_{sL} :	Velocidad superficial de líquido [m/s]
u_{sG} :	Velocidad superficial de gas [m/s]
X_A :	Cociente entre moles de A respecto moles de inerte en el líquido
x_o :	Espesor de la película líquida [m]
Y_A :	Cociente entre moles de A respecto moles de inerte en el gas
β :	Volumen de líquido por unidad de volumen de reactor
ε :	Fracción de hueco del relleno
ε_{holdup} :	Fracción ocupada del gas
ρ_L :	Densidad del líquido [kg/m^3]
ρ_G :	Densidad del gas [kg/m^3]
σ_L :	Tensión superficial del líquido [N/m]
σ_{LC} :	Tensión superficial crítica por encima del cual el relleno no se moja [N/m]
μ_L :	Viscosidad del líquido [$kg/(m \cdot s)$]

5.7. Problemas

- Ha de reducirse la concentración de una impureza en el aire desde el 0.1% hasta el 0.02% por absorción con un líquido que contiene un reactante B, $c_{B1} = 3,2-800 \text{ mol/m}^3$. La reacción $A(g) + B(l) \rightarrow \text{Productos}$ se efectúa en el líquido y es extremadamente rápida. Supóngase que las difusividades de A y B son iguales y $k_{Al} = k_{Bl} = k_l$. Evaluar y discutir el efecto de la concentración de B en el líquido sobre la altura de una columna de relleno en contracorriente.
- En el problema anterior si se aumenta la concentración del reactante del líquido se alcanza un punto en el que un aumento posterior no se traduce en un aumento de la velocidad global de transporte de materia y en una disminución de la altura de la torre. Calcularla.
- Para el sistema de reacción anterior evaluar la conversión del gas en una columna de 7m para $c_{B1} = 3,2-800 \text{ mol/m}^3$.
- El H_2S contenido en un gas se reduce desde el 1% hasta menos de 1 ppm por contacto en una columna de relleno, con un disolución acuosa que contiene 0.25 mol/l de metanolamina (MEA). Calcular la relación adecuada de L/G a emplear y la altura de la columna necesaria.

Datos: La reacción $\text{H}_2\text{S} + \text{RNH}_2 \rightarrow \text{HS}^- + \text{RNH}_3^+$ se puede considerar irreversible e instantánea. $G=3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$. $k_{Al} \cdot a = 0.03 \text{ s}$. $k_{Ag} \cdot a = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$. $D_{Al} = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. $D_{Bl} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. $H_A = 0.115 \text{ l} \cdot \text{atm}/\text{mol}$ para H_2S en agua.

Res.: $L/G = 2.22$, $h = 4.6 \text{ m}$

- Se quiere reducir la concentración de amoníaco de un gas desde una presión parcial de 0.05 atm hasta 0.01 atm, en una torre de absorción de relleno utilizando una disolución de ácido sulfúrico de concentración 0.6 kmol/m³ que circula con un caudal de 9 m³/h. El caudal de gas a tratar es 45 kmol/h y la presión total es de 1 atm. La operación puede considerarse isoterma a 25 °C. La reacción irreversible $2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ puede considerarse de segundo orden e instantánea.

$$k_{Ag} = 0.35 \text{ kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$$

$$k_{Al} = 0.005 \text{ m}/\text{h}$$

$$H_A = 0.0133 \text{ m}^3 \cdot \text{atm}/\text{kmol}$$

$$D_{Al} = D_{Bl}$$

Calcular:

- La concentración de salida del ácido sulfúrico
- El área interfacial necesaria (m²)
- El volumen de columna necesario si el área interfacial por unidad de volumen de líquido es 1000 m²/m³ líquido y la retención de gas (holdup) es 0.9

Res: 1. 0.5 kmol/m³; 2. 246 m²; 3. 2.46 m³

- Se ha de reducir una impureza de un gas a presión atmosférica desde el 1% hasta 2 ppm, por contacto en contracorriente con un líquido que contiene un reactante de concentración $c_B = 3,2 \text{ mol/m}^3$. Además, $k_{Ag} a = 32.000 \text{ mol}/\text{h} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{atm}$, $k_{AL} a = k_{BL} a = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_A = 1,125 \cdot 10^{-4} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$, $L = L' = 7 \cdot 10^5 \text{ mol}/\text{h} \cdot \text{m}^2$, $G = G' = 10^5 \text{ mol}/\text{h} \cdot \text{m}^2$, $C_T = 56.000 \text{ mol/m}^3$. La reacción $A + B \rightarrow \text{Productos}$ es muy rápida:

- Calcúlese la altura de torre necesaria.

2. ¿Qué recomendaciones se han de hacer (sobre la concentración del reactante en fase líquida) que puedan ser susceptibles de mejorar el proceso?.
3. ¿Qué concentración de entrada de B dará la altura mínima de torre? ¿Cuál es esta altura?

Res.: 1. $h = 346$ m; 3. $c_{B1} = 720$ mol/m³, $h = 26.6$ m

7. Mediante un proceso de absorción, se ha de eliminar el CO₂ de una corriente de aire que circula a una presión de 1'5 bar. La absorción se realiza con una disolución 0'55 M de NaOH a 25 °C en una torre de 0'95 m de diámetro, rellena con anillos cerámicos de 1 mm. El cabal molar de aire es 0'03 kmol/s y el contenido de CO₂ es 0'15%, el cual se ha de reducir hasta el 0'003%. El cabal de disolución de NaOH es suficientemente alto como para suponer que la concentración de sosa es prácticamente constante (reacción rápida y de pseudoprimer orden). Calcular:

1. La resistencia relativa de cada película.
2. La altura de la torre
3. La altura de la torre si la absorción de CO₂ se realizase solo con agua pura, es decir, sin reacción química.
4. El porcentaje de aumento de la resistencia global en ausencia de reacción.

Datos adicionales:

Constante cinética de la reacción de segundo orden, $\text{CO}_2 + \text{OH}^- = \text{HCO}_3^-$, $k_2 = 10^4$ m³/kmol·s.

En una disolución de NaOH, la reacción anterior va seguida instantáneamente por la reacción $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ dando como resultado global la reacción, $\text{CO}_2 + 2 \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

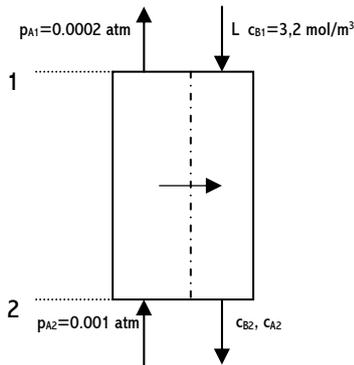
$D_{\text{CO}_2} = 1'7 \cdot 10^{-9}$ m²/s, $D_{\text{OH}^-} = 2'72 \cdot 10^{-9}$ m²/s; $H_{\text{CO}_2} = 28$ bar · m³/kmol; $a = 295$ m²/m³; $k_{L,\text{CO}_2} = 1'25 \cdot 10^{-4}$ m/s; $k_{Ga} = 0'06$ kmol/m³·s·bar

Res.: 1. $R_G = 35$ %, $R_L = 65$ %; 2. $h = 5.24$ m; 3. $h = 85.6$ m

8. Suponer que la oxidación del o-xileno (ver ejemplo) se lleva a cabo en una columna de borboteo con un diámetro de 2 metros suponiendo gas flujo en pistón y líquido en mezcla perfecta. (Para iniciar el calculo $c_{AS} = 2.04$ · kmol/m³)

Res.: $V = 7.38$ m³

Repetir el problema del ejemplo (solo contracorriente) si 1) $c_{B1} = 3,2$, 2) $c_{B1} = 32$ y 3) $c_{B1} = 128 \text{ mol/m}^3$.



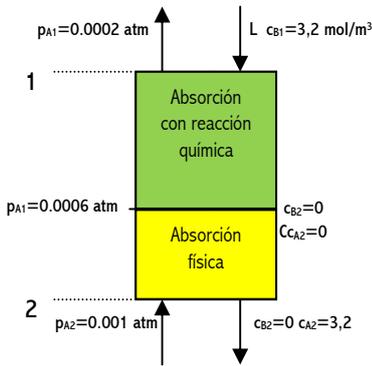
$$(p_A - p_{A1}) = -\frac{LP}{bG_{CT}}(c_B - c_{B1})$$

$$(p_A - 0.0002) = -\frac{7 \cdot 10^5 \cdot 1}{1 \cdot 10^5 \cdot 56000}(c_B - 3,2)$$

$$c_{B2} = 4,8 - 8000p_A < 0$$

en consecuencia B se agota y hay que calcular cuando

$$c_{B2} = 4,8 - 8000p_A = 0 \Rightarrow p_A = 0.0006 \text{ atm}$$



con lo que habrá una zona de la columna con absorción física por lo que la corriente de salida del líquido sí que llevará A. A partir de la recta de operación para la absorción física se calcula cual es dicha concentración

$$(p_A - p_{A1}) = -\frac{LP}{G_{CT}}(c_A - c_{A1})$$

$$(p_A - 0.0006) = -\frac{7 \cdot 10^5 \cdot 1}{1 \cdot 10^5 \cdot 56000}(c_A - 0) \Rightarrow c_A = 8000p_A - 4,8 = 3,2 \text{ mol/m}^3$$

Para calcular la altura de la zona con reacción hay que determinar, al igual que en el apartado anterior, el régimen cinético de operación. Así pues, ya que

$$k_{AG}p_A = 6,4 \text{ mol/(h}\cdot\text{m}^3) > k_{BL}\frac{c_B}{b} = \frac{k_{AL}c_B}{b} = 0,32 \text{ mol/(h}\cdot\text{m}^3)$$

$$k_{AG}p_A = 18,6 \text{ mol/(h}\cdot\text{m}^3) > k_{BL}\frac{c_B}{b} = \frac{k_{AL}c_B}{b} = 0 \text{ mol/(h}\cdot\text{m}^3)$$

se deduce que en toda la zona es régimen A y la altura es

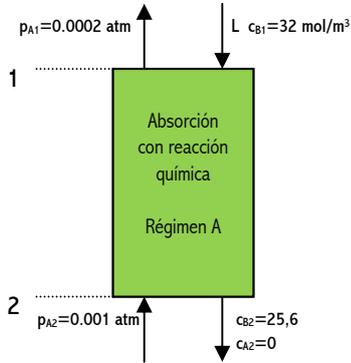
$$h_{RQ} = \frac{G}{P} \int_{p_{A2}}^{p_{A1}} \frac{dp_A}{-N_A a} = 10^5 \int_{0.0002}^{0.0006} \frac{dp_A}{p_A + \frac{D_{Bl}c_B H_A}{D_{Al}b}} = 10^5 \int_{0.0002}^{0.0006} \frac{dp_A}{\frac{p_A + c_B H_A}{\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{k_{Al}}}} = 10^5 \int_{0.0002}^{0.0006} \frac{dp_A}{K_{AG} a (p_A + c_B H_A)} = 10^5 \int_{0.0002}^{0.0006} \frac{dp_A}{K_{AG} a (p_A + (4,8 - 8000p_A) H_A)} = 85 \text{ m.}$$

Para la zona de absorción física la altura será

$$h_{AF} = \frac{G}{P} \int_{p_{A2}}^{p_{A1}} \frac{dp_A}{-N_A a} = 10^5 \int_{0.0006}^{0.001} \frac{dp_A}{K_{AG} a (p_A - p_A^e)} = 10^5 \int_{0.0006}^{0.001} \frac{dp_A}{K_{AG} a (p_A - H_A c_A)} = 10^5 \int_{0.0006}^{0.001} \frac{dp_A}{K_{AG} a (p_A - H_A (8000p_A - 4,8))} = 85,5 \text{ m.}$$

En resumen, la altura total de la columna será 170,5m.

Siguiendo el mismo procedimiento se calculan los casos siguientes:



$$(p_A - p_{A1}) = -\frac{LP}{bG_{CT}}(c_B - c_{B1})$$

$$(p_A - 0.0002) = -\frac{7 \cdot 10^5 \cdot 1}{1 \cdot 10^5 \cdot 56000}(c_B - 32)$$

$$c_{B2} = 33,6 - 8000p_A = 25,6$$

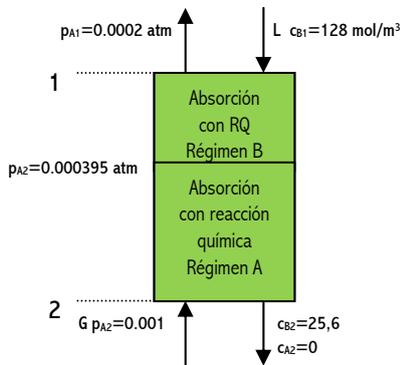
De las siguientes desigualdades se deduce que en toda la columna opera en régimen A

$$k_{AG}p_A = 6,4 \text{ mol} / (\text{h} \cdot \text{m}^3) > k_{BL} \frac{c_B}{b} = \frac{k_{AL}c_B}{b} = 3,2 \text{ mol} / (\text{h} \cdot \text{m}^3)$$

$$k_{AG}p_A = 32 \text{ mol} / (\text{h} \cdot \text{m}^3) > k_{BL} \frac{c_B}{b} = \frac{k_{AL}c_B}{b} = 2,56 \text{ mol} / (\text{h} \cdot \text{m}^3)$$

Y la altura es

$$h = 10^5 \int_{0.0002}^{0.001} \frac{dp_A}{\frac{p_A + c_B H_A}{1 + \frac{H_A}{k_{AG}}}} = 10^5 \int_{0.0002}^{0.001} \frac{dp_A}{K_{AG} a (p_A + c_B H_A)} = 10^5 \int_{0.0002}^{0.0006} \frac{dp_A}{K_{AG} a (p_A + (33,6 - 8000p_A) H_A)} = 24,4 \text{ m.}$$



$$(p_A - p_{A1}) = -\frac{LP}{bG_{CT}}(c_B - c_{B1})$$

$$(p_A - 0.0002) = -\frac{7 \cdot 10^5 \cdot 1}{1 \cdot 10^5 \cdot 56000}(c_B - 128)$$

$$c_{B2} = 126,4 - 8000p_A = 121,6$$

Dada la desigualdad

$$k_{AG}p_A = 6,4 \text{ mol} / (\text{h} \cdot \text{m}^3) < k_{BL} \frac{c_B}{b} = \frac{k_{AL}c_B}{b} = 12,8 \text{ mol} / (\text{h} \cdot \text{m}^3)$$

En la cúspide el régimen cinético es B, mientras que en la base la desigualdad se invierte, es decir, se produce un cambio de régimen de operación en la columna. Dicho cambio se produce para la presión que cumple la siguiente igualdad

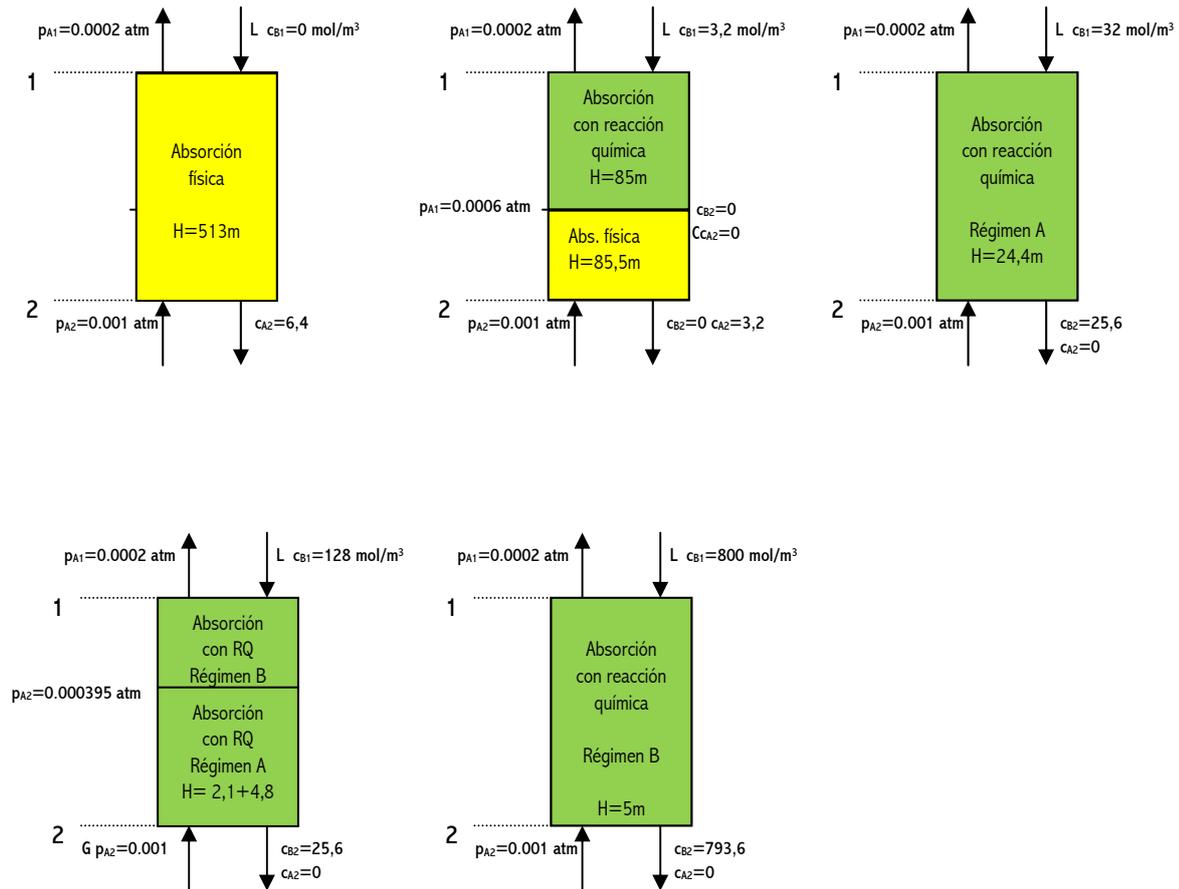
$$k_{AG}p_A = k_{BL} \frac{c_B}{b} = \frac{k_{AL}c_B}{b} = \frac{k_{AL}(126,4 - 8000p_A)}{b}$$

$$p_A = 0.000395 \text{ atm}$$

Por lo que la altura es

$$h = \frac{G}{P} \int_{0,0002}^{0,000395} \frac{dp_A}{k_{AG} a p_A} + \frac{G}{P} \int_{0,000395}^{0,001} \frac{dp_A}{p_A + c_B H_A \left(\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{k_{Al}} \right)} =$$

$$= 10^5 \int_{0,0002}^{0,000395} \frac{dp_A}{k_{AG} a p_A} + 10^5 \int_{0,0002}^{0,0006} \frac{dp_A}{K_{AG} a (p_A + (126,4 - 8000 p_A) H_A)} = 2,1 + 4,8 = 6,9 \text{ m.}$$



TEMA 6: REACTORES MULTIFÁSICOS GAS-LÍQUIDO-SÓLIDO CATALÍTICO

Las reacciones químicas que requieren la presencia de tres fases son frecuentes en la práctica industrial. En los sistemas trifásicos el sólido puede ser reactante, producto o catalizador. Incluso hay casos con cuatro fases al haber dos líquidos inmiscibles o dos fases sólidas. En la tabla 6.1 se observa que hay muchos más procesos de carácter catalíticos, siendo los más conocidos los de hidroprocesado.

Tabla 6.1 Ejemplos de procesos llevados a cabo en reactores trifásicos

A. Sistemas con sólidos ligeramente solubles
Absorciones de CO ₂ en suspensiones de BaS o Ba(OH) ₂ +Ca(OH) ₂ Absorciones de SO ₂ en barras de CaCO ₃ Absorciones de CO, H ₂ S, COCl ₂ ,... suspensiones de Ca(OH) ₂
B. Sistemas con sólidos insolubles
Absorciones de CO ₂ en suspensiones de MgO, CaS Absorciones de SO ₂ en suspensiones de CaCO ₃ Hidrogenación de sustancias poliméricas suspendidas en solvente Cloración de partículas de polietileno o PVC suspendidas en agua
C. Sistemas con catalizador sólido
<u>Reactores de lecho percolador</u>
Hidrodesulfuración e hidrocrackeo de fracciones de petróleo (Mo,W) Oxidación con aire de etanol a ácido acético y conversión de alcoholes primarios a la sal sódica del ácido correspondiente (Pd, CdO, ZnO) Oxidación de SO ₂ a H ₂ SO ₄ en agua (carbón activo) Oxidación de ácido fórmico o acético con aire (óxidos de Cu, Zn y Fe) Alquilación de benceno con propileno (ácido fosfórico) Producción de MTBE por reacción de isobutileno y metanol (resinas de intercambio iónico) Intercambio de deuterio entre H ₂ y H ₂ O
<u>Reactores de barras</u>
Hidrogenación e hidroformilación de olefinas, metilsorbato, etc (metales nobles, Rh) Hidrogenación de sustancias poliméricas (Ni Raney, Pd/C) Hidrogenación de nitrobenzono, ácido sulfónico, nitrofenoles, etc, (Pd,Pt,Ni) Hidrogenación de grasas insaturadas, α-celulosa, nitrilos, tec. (Ni) Oxidación de glicol isobutileno a ácido α-hidroxisobutírico o de glucosa a gluconato (Pt/carbón) Síntesis de Fischer-Tropsch (Ni-MgO) Polimerización de barras (compuestos organometálicos) Deshidrogenación de alcoholes secundarios a cetonas (Ni, Cu, Cr) Licuefacción de carbón (Ni-Co-Mo)
<u>Reactores de lecho fluidizado trifásicos</u>
Conversión de CO + H ₂ a metanol (óxido de Cu y Zn)

Existen diversas posibilidades para poner en contacto las tres fases (Figura 6.1). Por lo que se refiere al sólido, al igual que en los sistemas bifásicos, puede disponerse como lecho fijo ($d_p > 10^{-3}$ m) o suspendido en la fase líquida (slurry) ($d_p < 0.1$ mm). Por lo que se refiere a las fases fluidas existen dos posibilidades: que el gas fluya a través del líquido confinado en el reactor, o que fluyan los dos a través del sólido. En este tipo de reactores el sólido es el catalizador, en general, se halla confinado en el reactor, es decir, que operan en discontinuo respecto a él. Para diseñar estas unidades trifásicas es necesario considerar la hidrodinámica de las fases, así como las transferencias de materia, tanto la gas-líquido como la líquido-sólido siendo necesaria la determinación o estimación de tres coeficientes de transferencia de materia (k_s , k_L y k_G). En algún caso gas o líquido no son reactantes, pudiendo ser éste último un medio inerte para poner en contacto gas y sólido evitando problemas de transmisión de

energía y en el caso alargando la vida del catalizador.

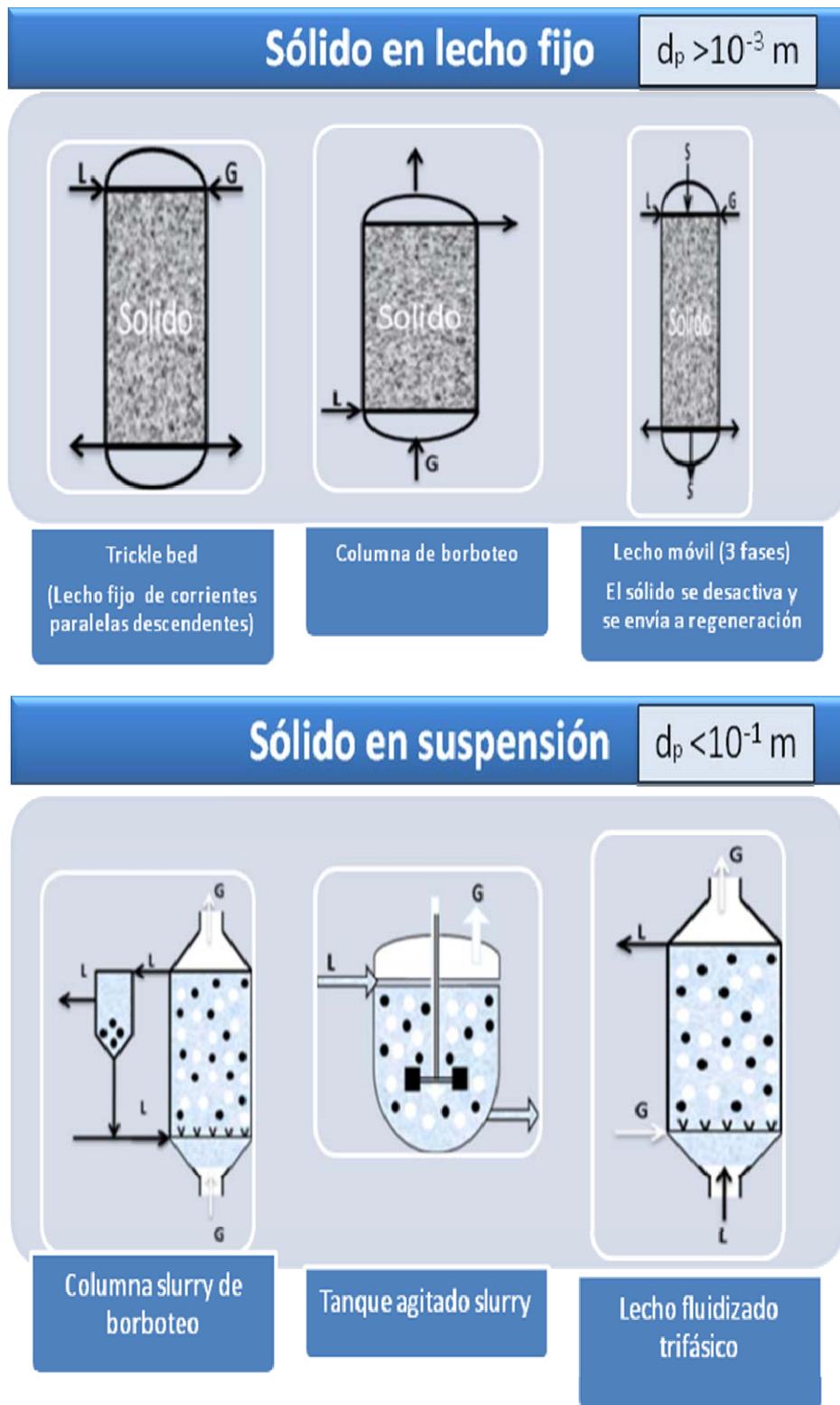


Figura 6.1: Reactores trifásicos gas-sólido-líquido

6.1 Diseño de reactores con el sólido en suspensión (slurry).

En los reactores con suspensión de sólidos (slurry), el sólido se mantiene en suspensión en el seno de un líquido que puede ser reactante (hidrogenación del metil linoleato, en general, de aceites) o inerte (síntesis del metano Fischer-Tropsch). Las ventajas de estos reactores frente a los de lecho fijo son similares a las de los lechos fluidizados de dos fases; Una temperatura más uniforme, mejor control de la temperatura para las reacciones muy exotérmicas y poca resistencia de la difusión intrapartícula. Los reactores industriales de este tipo tienen volúmenes comprendidos entre 1 y 100 m³.

6.1.1 Columnas de borboteo con sólidos en suspensión (slurry)

En la versión original de este tipo de reactor el líquido está estacionario, el sólido es suspendido por efectos de la turbulencia inducida por las burbujas de gas, el cual se alimenta de forma continua por el fondo del reactor mediante un distribuidor. A veces, si la velocidad y por tanto la turbulencia es insuficiente para mantener la suspensión de procede a reciclar parcialmente el gas. En la actualidad el líquido se introduce en forma de corriente que se mueve muy lentamente, pero ello contribuye muy poco a la mezcla. En este tipo de reactores la mezcla es menos vigorosa que en los tanques agitados.

El régimen de circulación será de borboteo según sea v_{SG} , D y las propiedades fisicoquímicas del sistema, así como de la presencia de sólido. La agitación del líquido y la suspensión del sólido están garantizadas solamente por el flujo del gas exclusivamente. Por tanto, el distribuidor (un plato perforado) debe diseñarse para que el sólido no se estanque en ningún punto de la columna.

La velocidad superficial del gas mínima para asegurar la suspensión se calcula mediante la expresión de Narayan y col.(1969)

$$v_{SGm} = \alpha \left(\frac{D}{2} \right)^n u_f \exp(-\beta \varepsilon_p) \quad (\text{CGS units})$$

D = diámetro de la columna

$$u_f + 3.687 H_s^{0.5} (u_f)^\gamma = \phi$$

H_s (cm) = altura del sólido en suspensión

$$\phi = \left(2g(\rho_p - \rho_L) \left[\frac{2\bar{d}_p}{3\rho_L} + \frac{\varepsilon_p H_s}{\rho_p + \varepsilon_p \rho_L} \right] \right)^{0.5}$$

$$\gamma = 0.5 \text{ para } u_f < 6.7 \text{ cm s}^{-1}$$

$$\gamma = 0.19 \text{ para } 6.7 < u_f < 21.3 \text{ cm s}^{-1}$$

ε_p = fracción de reactor ocupada por las partículas

$$n = 0.2 \text{ para } \bar{d}_p \leq 100 \mu\text{m}$$

$$n = 0.5 \text{ para } \bar{d}_p > 200 \mu\text{m}$$

	α	β
$\varepsilon_p < 0.1$	4.3	10
$\varepsilon_p > 0.1$	1.25	3

La suspensión originada de esta forma no es del todo uniforme y se obtiene un perfil de concentraciones

del sólido en función de la altura, el cual se puede describir mediante un modelo de difusión. Farkas y col.(1969) obtuvieron experimentalmente números de Peclet ($Pe_A = u_t H_s / D_{AS}$, u_t es la velocidad libre de caída del sólido en el líquido. H_s es la altura del sólido en suspensión que si hubiera muy buena agitación coincidiría con la altura de líquido) entre 2 y 5 para velocidades superficiales de gas entre 2 y 7 cm/s. Para obtener una suspensión más uniforme se requiere una recirculación del líquido, ya sea inducida por el gas con ayuda de baffles internos o por bombeo externo.

El holdup de gas se evalúa a partir de la velocidad superficial y de las propiedades del líquido mediante las expresiones mostradas en los sistemas fluido-fluido, es decir mediante la ecuación de Van Dierendonc. Sin embargo, también influyen el material del sistema y las impurezas, así como el diseño del distribuidor de flujo. Para velocidades de gas menores de 30 cm/s el holdup se ve ligeramente disminuido por la presencia del sólido. Nótese que ésta velocidad es justamente el límite inferior de aplicabilidad de la expresión de Van Dierendonc.

$$\varepsilon = 1.23 \left(\frac{\mu_L u_{GS}}{\sigma_L} \right)^{1/4} \left[\frac{u_{GS}}{\left(\frac{\sigma_L g}{\rho_L} \right)^{1/4}} \right]^{1/2}$$

La presencia del sólido afecta a la transferencia de materia gas-líquido tanto en cuanto afecta al área interfacial, ya que favorece la coalescencia de las burbujas. La presencia de un sólido afecta al coeficiente $k_L a$ dependiendo de la concentración de sólido, tamaño de partícula, $\rho_L - \rho_G$, medidas geométricas y condiciones de operación del reactor (v_{SG}). Si se corrige el área interfacial teniendo en cuenta que ahora el reactor está ocupado por líquido, sólido y gas se tiene,

$$a = A_v (1 - \varepsilon_p - \varepsilon_G)$$

Entonces, el tamaño de burbuja se puede calcular con las correspondientes expresiones de capítulo anterior. En esta transferencia la resistencia por parte del gas suele ser despreciable, incluso cuando el reactante no es compuesto puro, teniendo mayor importancia el coeficiente de la película líquida, k_L . Existen diversas correlaciones para su estimación, entre las que se destacan las expresiones de Calderbank válidas para burbujas inferiores a 2,5 mm, tamaño usual en este tipo de reactores y superiores a 2,5 mm respectivamente.

$$k_L (\text{cm} / \text{s}) \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{2/3} = 0.31 \left(\frac{(\rho_L - \rho_G) \mu_L g}{\rho_L^2} \right)^{1/3} \quad (\text{C.G.S})$$

$$k_L (\text{cm} / \text{s}) \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{1/2} = 0.41 \left(\frac{(\rho_L - \rho_G) \mu_L g}{\rho_L^2} \right)^{1/3} \quad (\text{C.G.S})$$

Por lo que hace referencia a la transferencia de materia líquido-sólido Sano et al. (1974) establecen la siguiente expresión basada en resultados experimentales

$$(Sh)_s = [2 + 0.4(\text{Re})^{1/4} (\text{Sc})_L^{1/3}] \phi_c$$

$$\phi_c (\text{factor superficial Carman}) = \frac{6\varepsilon_p}{a s d_p}$$

$$(Sh)_s = \frac{k_{AS} \bar{d}_p}{D_{AL}} \quad (\text{Sc})_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{AL}}$$

$$\text{Re} = \frac{\sum_L \bar{d}_p^4 \rho_L^3}{\mu_L^3} \quad \sum_L = v_{SG} g$$

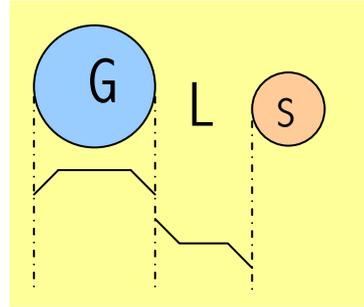
La presencia de un sólido en el líquido aumenta significativamente el coeficiente de transmisión de calor, excediendo fácilmente los 1000 W/m².

Modelización: Dada la imprecisión existente en las estimaciones referentes a la hidrodinámica y a las transferencias de materia, el diseño de estos reactores debe realizarse con el modelo más sencillo posible. Así pues, puede considerarse que líquido y sólido se hallan perfectamente mezclados y el gas sigue un modelo de flujo en pistón. Las unidades de las distintas variables se suelen referir al volumen de líquido libre de burbujas y sólidos.

En el caso de que el líquido sea inerte, los perfiles y etapas del proceso son las descritas en la figura, así como las ecuaciones correspondientes,

$$-dw_{AG} - (N_A a)_{GL} dV = 0$$

$$(N_A a)_{GL} = (N_A a)_{LS} = -r_A$$



Considerando flujo en pistón se obtiene una expresión análoga a la de un reactor tubular de una fase con flujo en pistón

$$\frac{V}{G_A} = \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

con la diferencia de que en esta expresión V es el volumen de líquido libre de burbujas, y $-r_A$ es la velocidad de reacción global por unidad de volumen de líquido. Si la reacción es de primer orden e irreversible se puede expresar fácilmente la velocidad del proceso en función de la concentración en el seno del gas (En estado estacionario todas las velocidades son iguales, $TM G = TM G-L = TM L-S = R$).

$$-r_A = k_o a_s c_G$$

$$\frac{1}{k_o} = \frac{a_s}{a_g} \frac{1}{k_g} + \frac{a_s}{a_g} \frac{H_A}{k_L} + H_A \left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{\eta k} \right)$$

a_i , definidas por unidad de volumen de líquido

$$a_g = \frac{\pi d_b^2}{\pi d_b^3 / 6} V_B$$

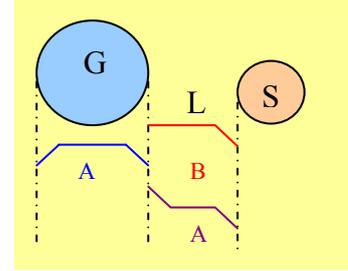
$$a_s = \frac{\pi d_p^2}{\pi d_p^3 / 6} \frac{1}{\rho_p} m_s = \frac{6}{d_p} \frac{m_s}{\rho_p}$$

V_B , volumen burbuja por unidad volumen líquido

m_s , carga catalizador (kg cata / m³ reactor)

Si la reacción no es de primer orden es necesario utilizar métodos numéricos para poder expresar las concentraciones intermedias en función de la del gas. En la expresión anterior el término de la resistencia a la reacción es necesario introducir la eficacia del catalizador, si se considera que en el sólido hay problemas de difusión interna. Dado que los tamaños de partículas empleados en las suspensiones son muy pequeños normalmente la eficacia suele ser mayor que 0.9.

En el caso de que el líquido sea reactante hay que plantear los balances de materia en ambas fases y tener en cuenta que en este caso el sistema está en estado no estacionario (el líquido no circula). En este caso los perfiles son los indicados a continuación



6.1.2 Reactores tanque agitado

Se utilizan industrialmente para hidrogenaciones de aceites y al igual que en las columnas de borboteo se puede recurrir, cuando sea necesario, a las estimaciones propuestas para los tanques agitados gas-líquido asumiendo que la presencia del sólido las afecta ligeramente, aunque menos que en las columnas. Para el cálculo de la transferencia líquido-sólido se puede utilizar la expresión de Sano et al.

$$(Sh)_s = [2 + 0.4(Re)^{1/4}(Sc)_L^{1/3}] \phi_c$$

$$\phi_c(\text{factor superficial Carman}) = \frac{6\varepsilon_p}{a_s d_p} \quad (Sc)_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{AL}} \quad (Sh)_s = \frac{k_{AS} \bar{d}_p}{D_{AL}} \quad Re = \frac{\sum_L \bar{d}_p^4 \rho_L^3}{\mu_L^3}$$

Utilizando como Σ_L la potencia disipada por el agitador, P (W/kg), la cual se calcula de la siguiente manera

$$R'e = \frac{\rho N_R D_A^2}{\mu} \quad \rho = \rho_p \varepsilon_s + \rho_L \varepsilon_L \quad Ne = \frac{P}{\rho N_R^3 D_A^5} = \text{Número de potencia de Newton}$$

$$Fr = \frac{N_R^2 D_A}{g} \quad \mu = \frac{\mu_L}{\left(\frac{1 - \varepsilon_s}{\varepsilon_s'}\right)^{1.8}} \quad Ne = C(R'e)^a Fr^b$$

$$\Phi = \frac{Ne}{Fr^b} = C(R'e)^a = \text{factor de potencia}$$

N_R = velocidad de rotación del agitador
 D_A = diámetro característico del agitador
 ε_s' = fracción volumétrica de sólido en lecho fijo
 a y b tipo agitador
 Φ es una función del Re para cada tipo de agitador

En presencia del gas, la velocidad de rotación debe aumentarse respecto a la necesaria para el líquido para asegurar la completa suspensión del sólido

$$N_{Rm}(\text{singas}) = \psi \left(\frac{D}{D_s}\right)^\alpha \frac{g^{0.45} (\rho_p - \rho_L)^{0.45} \mu_L^{0.1} d_p^{-0.2} w_s^{0.13}}{D_s^{0.85} \rho_L^{0.55}}$$

w_s = % en peso de sólido en el líquido
 $N_R^i(\text{con gas}) - N_R > 200 \frac{q_G}{D_s^3}$
 ψ y α dependen de las características del agitador
 $\psi = 1.5 \quad \alpha = 1.4$ para turbinas y impulsores con paletas rectas

N_{Rm} debe de utilizarse en el cálculo de P.

En cuanto a la *transferencia gas-líquido* al igual que en el caso anterior el coeficiente de transferencia de materia en la película de gas suele ser despreciable siendo de mayor importancia el de la película líquida, el cual puede estimarse mediante la siguiente expresión:

$$k_L(\text{cm/s}) = 0.592 D_A^{1/2} \left(\frac{P_w}{v} \right)^{1/4}$$

$$\varphi = 1 - 12.6 \frac{q_G}{N_R D_A^3} \quad \text{si} \quad \frac{q_G}{N_R D_A^3} < 0.035$$

$$P_w (\text{erg/s}) = Ne \rho_L N_R^3 D_A^5 \frac{\varphi}{W_L}$$

$\varphi \equiv$ factor de corrección de la presencia de burbujas

Unidades = CGS

$$v = \text{viscosidad cinemática} = \frac{\mu}{\rho} = \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

W_L = masa de líquido en el slurry

El holdup de gas generalmente crece con N_R y con u_{SG} , ya que depende del tamaño de burbuja. A bajas N_R varía poco y a altas N_R tiende a un valor asintótico que depende de v_{SG}

Modelización

MP para gas y líquido. Esto no es correcto si la razón H/D del reactor es grande, para líquidos viscosos, o para elevadas conversiones de gas. La mezcla incompleta del gas es atribuible al complejo flujo de burbujas. Se originan burbujas de diversos tamaños, recirculaciones, coalescencia. Como se ha indicado para las columnas de burbujeo, las unidades de las variables implicadas en el modelo se suelen referenciar al volumen de líquido.

Lo que llega a la superficie del sólido es lo que reacciona, pero si el sólido es poroso se puede llegar a tener en serie-paralelo difusión y reacción. Por tanto, es necesario conocer cuál es el factor de eficacia (vía experimental o bibliográfica). Sin embargo, en un slurry el tamaño de partícula puede ser suficientemente pequeño para que el factor de eficacia sea >0.9 . Debe tenerse presente que existen algunos sistemas complejos para los que el factor de eficacia baja para tamaños de partícula muy pequeños por problemas de la forma de la función cinética respecto a las concentraciones.

6.2 Diseño de reactores de lecho fijo.

En este caso el sólido se halla confinado dentro del reactor e inmovilizado. Las corrientes pueden fluir en cocorriente ascendente y descendente, así como en contracorriente, siendo la cocorriente descendente la más empleada en la práctica y son los denominados *trickle beds*. Existen muchos trabajos sobre éste tipo de reactores, sus condiciones de flujo, pérdidas de presión, holdup, y transferencias de materia. Los reactores de lecho fijo con cocorriente ascendente son raramente encontrados a escala industrial debido a que es muy difícil evitar el movimiento del sólido cuando se hace circular dos corrientes de forma ascendente; sin embargo soluciona los problemas de distribución de líquido que presentan los de flujo descendente. Existe muy poca información sobre este tipo de reactores. Por último, a pesar de ser una posibilidad, no existen unidades industriales con flujo en contracorriente, siendo su principal inconveniente la inundación la cual limita el flujo de las fases.

6.2.1. Reactor de lecho fijo y flujo en cocorriente descendente

Este tipo de reactores ampliamente utilizados en la industria del petróleo pueden operar en un amplio rango de condiciones dependiendo de las propiedades del alimento y de la naturaleza de la reacción. Generalmente, las fracciones menos reactivas, que tienden a estar en el rango alto de punto de ebullición y son más viscosas a

temperatura ambiente, se procesan a bajos caudales. Caudales típicos para el líquido son de 0.83 a 8.3 kg/(m² · s) para densidades de 1g/cm³ como por ejemplo aceites lubricantes, gasóleos y fracciones residuales; para nafta son de 8.3 a 25 kg/(m²·s).

Para poder modelizar el reactor es necesario primero estudiar los distintos regímenes hidrodinámicos del reactor, ya que las propiedades del mismo, en particular, la transferencia de materia depende significativamente de tipo de régimen.

Régimen de flujo

Según los caudales máxicos por unidad de área de las fases se pueden tener las siguientes situaciones, el diagrama de Sato (Figura 6.2) distingue:

- 1) Para caudales de líquido y gas bajos, se tiene la fase gas como continua y el líquido disperso en forma de riachuelos o flujo laminar por lo que puede suceder que el sólido este mojado a trozos por el líquido y a trozos por el gas. Se tiene el denominado régimen percolador (*trickle flow regim*), régimen de goteo, o de flujo continuo de gas.
- 2) Para caudales de líquido altos y suficientemente bajos de gas, se tiene la fase líquida como continua y el gas disperso en forma de burbujas. Se tiene el denominado *bubble flow regim*. La transición con 1) no está clara pero como primera aproximación se da para velocidades de líquido del orden de 30 kg/(m²s) y de gas < 1 kg/(m²s).
- 3) Para valores de gas altos y bajos de líquido, se tiene el líquido disperso en forma de gotas a través del gas continuo. Se tiene el denominado flujo en spray (*spray regim*).
- 4) Para valores altos de gas y líquido se obtiene un flujo pulsado con fuertes interacciones entre las fases. Se tiene el denominado *pulsed flow regim*. Se da frecuentemente en reactores comerciales.

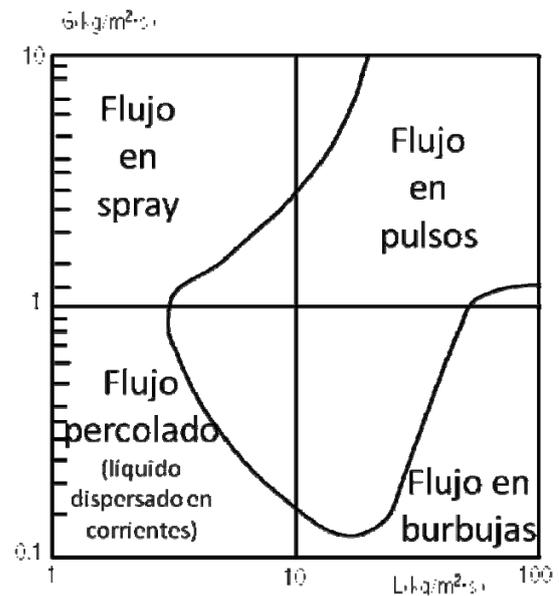


Figura 6.2: Diagrama de Sato

Los regímenes de flujo en un principio (antes de 1975) se establecían atendiendo sólo a las magnitudes de los caudales de líquido y gas. En 1975 Charpentier y Favier introdujeron los efectos de la densidad, viscosidad, tensión superficial y de la naturaleza espumante del líquido. Las propiedades físicas del líquido tienen una influencia sustancial en la transición entre el régimen de flujo de gas continuo y el de pulsación. La geometría del reactor (D) y de la partícula (d_p) también influye sobre la hidrodinámica.

Más tarde Talmor (1977) construyó otros mapas para líquido espumante y no espumante, que parecen ajustarse mejor a algunos casos.

Perdida de presión y retención de líquido (holdup)

Como consecuencia del flujo descendente del gas y de la fricción con el líquido se produce una pérdida de presión que debe conocerse para el equipo de compresión del gas. La pérdida de presión viene influenciada por el retenido de líquido, ϵ_L , ya que influye en los intersticios por las que desciende el gas. Se ha visto experimentalmente

que no existen grandes variaciones de la pérdida de presión al pasar del régimen percolador al pulsante. Charpentier et al. (1978) proponen las siguientes correlaciones puestas al día por Morsi et al. (1980) (Tabla 6.2).

Tabla 6.2: Pérdida de presión y retención de líquido (holdup) (Morsi et al. (1980))

Tipo de Líquido	Condiciones de flujo	
	Interacción Gas/Líquido ligera	Interacción Gas/Líquido fuerte
Líquidos no espumantes:		
Caída de presión	$\Phi_L = 1 + \frac{1}{\chi} + \frac{1.14}{\chi^{0.54}} \quad 0.1 < \chi < 80$	
Retención de líquido (holdup)	$\frac{\epsilon_L}{1 - \epsilon_p} = \frac{0.66\chi^{0.81}}{1 + 0.66\chi^{0.81}} \quad 0.1 < \chi < 80$	
Líquidos espumantes:		
Caída de presión	$\Phi_L = 1 + \frac{1}{\chi} + \frac{1.14}{\chi^{0.54}} \quad 0.1 < \chi < 80$	$\Psi_L = 1 + \frac{1}{\chi'} + \frac{6.55}{(\chi')^{0.43}} \quad 0.05 < \chi' < 100$
Retención de líquido (holdup)	$\frac{\epsilon_L}{1 - \epsilon_p} = \frac{0.66\chi^{0.81}}{1 + 0.66\chi^{0.81}} \quad 0.1 < \chi < 80$	$\frac{\epsilon_L}{1 - \epsilon_p} = \frac{0.92(\chi')^{0.30}}{1 + 0.92(\chi')^{0.30}} \quad 0.05 < \chi' < 100$
Líquido viscoso $\mu > 10^{-2}$ Pa·s		
Caída de presión	$\Psi_L = 1 + \frac{1}{\chi'} + \frac{6.57}{(\chi')^{0.64}} \quad 0.05 < \chi' < 100$	
Retención de líquido (holdup)	$\frac{\epsilon_L}{1 - \epsilon_p} = \frac{5.47(\chi')^{0.53}}{1 + 5.47(\chi')^{0.53}} \quad 0.05 < \chi' < 100$	
ϵ_L = fracción de volumen del reactor ocupada por el líquido $\delta'_L = \left(\frac{\Delta P}{H}\right)_L + \rho_L g$ $\delta'_G = \left(\frac{\Delta P}{H}\right)_G + \rho_G g$ $\delta'_{LG} = \left(\frac{\Delta P}{H}\right)_{L,G} + \frac{g}{(1 - \epsilon_p)}(\rho_L \epsilon_L + \rho_G \epsilon_G)$ Unidades = Pa / m Donde $\left(\frac{\Delta P}{H}\right)_I$ es la caída de presión por unidad de longitud de lecho debida a la circulación del fluido o fluidos I (I=L,G o LG)		

$$\chi = \left(\frac{\delta'_L}{\delta'_G} \right)^{0.5}$$

$$\Phi_L = \left(\frac{\delta'_{LG}}{\delta'_L} \right)^{0.5}$$

$$\xi'_L = L \left[1 + \left(\frac{\Delta P}{H} \right)_L \frac{1}{\rho_L g} \right]$$

$$\xi'_G = G \left[1 + \left(\frac{\Delta P}{H} \right)_G \frac{1}{\rho_G g} \right]$$

$$\xi'_{LG} = (L + G) + \left(\frac{\Delta P}{H} \right)_{L,G} \frac{1}{g} \left(\frac{G}{\rho_G} + \frac{L}{\rho_L} \right)$$

Unidades = kg / m²·s

$$\chi' = \left(\frac{\xi'_L}{\xi'_G} \right)^{0.5}$$

$$\Psi_L = \left(\frac{\xi'_{LG}}{\xi'_L} \right)^{0.5}$$

Es necesario tener presente que estas relaciones están determinadas para columnas pequeñas (menos de 20 cm) y las columnas industriales tienen diámetros entre 1 y 3 m. por tanto es necesario utilizarlas con la precaución debida. En ellas se correlaciona la pérdida de presión de las dos fases con la pérdida de presión para el flujo individual de cada fase en idénticas condiciones.

Las pérdidas de carga de la fase gaseosa o líquida, $(\Delta P/H)_{L,G}$, se estiman por la ecuación de Ergun como si sólo fluyera esa fase en particular. El parámetro χ recibe el nombre de Lockhart-Martinelli.

$$\left(\frac{\Delta P}{H} \right)_{L,G} \rightarrow \chi \rightarrow \Phi_L \rightarrow \delta'_{LG}$$

$$\downarrow \rightarrow \varepsilon_L \rightarrow \downarrow \rightarrow \left(\frac{\Delta P}{H} \right)_{L,G}$$

$$\uparrow \varepsilon_p \quad \quad \uparrow \varepsilon_G$$

El retenido de gas en la columna puede estimarse conociendo el retenido total de líquido y el volumen de hueco de la columna $\varepsilon_G + \varepsilon_L = 1 - \varepsilon_S$.

Transferencia de materia película gaseosa

Para calcular $k_G a_G$ Reiss propone en condiciones de fuerte interacción (pulsos y en spray) las siguientes expresiones

$$k_G a_G = 2 + 0.1 E_G^{0.66} \text{ (SI)} \quad \text{con} \quad E_G \left(\frac{W}{m^3} \right) = \left(\frac{\Delta P}{H} \right)_{L,G} u_{LG}$$

suele ser despreciable para los trickle beds, ya que trabajan con componente puro o ligeramente soluble.

Transferencia de materia película líquida

Las mejores correlaciones son las propuestas por Reiss (1967) basada en la energía disipada en el flujo a través del catalizador. Esta energía se calcula a partir de la caída de presión y el caudal másico por unidad de área (L en kg/(m²·s)),

$$E_L \left(\frac{W}{m^3} \right) = \left(\frac{\Delta P}{H} \right)_{LG} u_{SL} = \left(\frac{\Delta P}{H} \right)_{LG} \frac{L}{\rho_L}$$

- 1) Baja interacción: flujo en trickle bed, Morsi (1982) para fases acuosas o orgánicas

$$\frac{k_L a_{GL}}{(\mu_L)^{1/3}} (Sc)_L^{1/2} = 1.30 \left(\frac{(1 - \epsilon_p)}{a_s \epsilon_p} \delta'_{GL} \right)^{1.75} \quad (SI)$$

- 2) Alta interacción (flujo pulsado) ($E_L > 60 \text{ W/m}^3$), Satterfield (1975)

$$k_L a_{GL} = 353 (E_L D_L)^{0.5} \quad (SI)$$

En general, el coeficiente de transferencia de materia suele ser mayor en régimen pulsante, $k_L a_L \sim 1 \text{ s}^{-1}$, que en régimen percolador, $k_L a_L \sim 0.01 - 0.3 \text{ s}^{-1}$.

Para el cálculo del área interfacial se utilizan las siguientes expresiones:

- 1) Trickle bed, Charpentier (1976)

$$\frac{a_{GL}}{\epsilon_p a_s} = 0.05 \left[\left(\frac{\Delta P}{H} \right)_{GL} \frac{(1 - \epsilon_p)}{\epsilon_p a_s} \right]^{1.2} \quad (SI)$$

$$\epsilon_p = \frac{\rho_{lecho}}{\rho_{particula}} = \text{fracción de reactor ocupada por el sólido}$$

- 2) Flujo pulsado, Gianetto (1973)
- $$\frac{a_{GL}}{\epsilon_p a_s} = 0.27 \left[\left(\frac{\Delta P}{H} \right)_{GL} \frac{(1 - \epsilon_p)}{\epsilon_p a_s} \right]^{0.48} \quad (SI)$$

El área interfacial a_{GL} suele ser un 20-80 % del área del sólido, a_s , y aumenta con el carácter espumante del líquido. Existen otras expresiones como las mencionadas por Herskowitz, M & Smith, J.M. (*Trickle-bed reactors: A review*, AIChE J. 29(1), 1-18 (1983)) para todos los tipos de régimen de flujo.

Transferencia de materia Líquido-Sólido

Dharwadkar y Sylvester (1977) proponen una correlación que, a pesar de no considerar la forma del sólido, es una aproximación aceptable para régimen trickle

$$\frac{k_s}{u_{SL}} (Sc)_L^{2/3} = 1.637 (Re)_L^{-0.331} \quad 0.2 < (Re)_L = \frac{\bar{d}_p u_{SL} \rho_L}{\mu_L} < 2400 \quad (Sc)_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{AL}}$$

Existen otras expresiones como las mostradas en la siguiente tabla (Herskowitz, M & Smith, J.M. *Trickle-bed reactors: A review*, AIChE J. 29(1), 1-18 (1983)).

Distribución de las fases fluidas

Las condiciones de flujo más estables desde el punto de vista energético son las fases disgregadas lo que comporta que distintas zonas del lecho estén mojadas por fases distintas. Satterfield definió una "eficacia de contacto" para cuantificar esta situación, pero existen pocos datos de reactores industriales. La eficacia de contacto aumenta con las altas interacciones. Las reglas a seguir son: 50 orificios/m² en el distribuidor de flujo de cabeza, mantener la superficie del lecho en cabeza plana y horizontal mediante una capa de inerte de mayor tamaño (0.6 a 1 cm). Si no se implementan por razones de fabricación o de coste puede no usarse de manera óptima el catalizador requiriéndose mayor volumen del mismo, provocándose desestabilización térmica (en la parte que sólo toca el gas no se realiza un buen intercambio de calor sobrecalentándose) y desactivándose.

En el diseño de los trickle bed es necesario predecir la distribución de equilibrio del líquido y la longitud de lecho para alcanzarla, en lo cual influye tanto la medida como la forma de las partículas, las velocidades de los fluidos, las propiedades físicas del líquido, el diámetro de la columna y en especial la distribución del alimento en la cabeza del lecho fijo (la profundidad del lecho es tanto menor cuanto mejor es este último factor). Otro aspecto importante en la distribución del líquido es el flujo por la pared debido a la porosidad del lecho, el cual depende de las propiedades físicas del líquido, de la forma de las partículas y en particular de la razón entre el diámetro de la columna y el del relleno. En estos lechos es más difícil obtener reproducibilidad que en los de dos fases, debido a la no-uniformidad en el flujo cuando se reempaca el lecho.

La distribución de equilibrio del líquido es esencialmente uniforme para bajas velocidades del líquido ($<0.9 \cdot 10^{-3}$ m/s) y para $D/d_p \approx 20$, en un régimen de flujo de baja interacción. En el régimen intermedio se observa un máximo de flujo en el centro, y para alta interacción la distribución del líquido es casi uniforme.

En los trickle beds las partículas de catalizador suelen tener los poros llenos de líquido. Sin embargo, la superficie externa de las mismas puede no estar completamente cubierta por el líquido. Para reacciones en las que la velocidad intrínseca de reacción está controlada por un reactante no volátil, la reducción de la eficacia de mojado provoca una reducción en la velocidad global. Si el reactante limitante está en la fase gas y la resistencia al transporte de materia es significativa, el mojado parcial provoca un aumento en la velocidad global. Esto es debido a que la resistencia a la transferencia de materia en la parte no mojada se hace menor que en la parte mojada. La eficacia de mojado se cuantifica en el factor de eficacia global junto con las resistencias a la transferencia de materia, la difusión intrapartícula y la cinética intrínseca.

El volumen interno de poros de las partículas también puede estar parcialmente lleno en determinadas circunstancias: como resultado de una mala distribución del líquido a lo largo del diámetro del reactor o por vaporización de un líquido volátil en una reacción altamente exotérmica. Con distribuciones razonables y líquidos no volátiles en estado estacionario, la eficacia de mojado "interna" es cercana a la unidad debido a la capilaridad.

Existen diversas correlaciones para estimar los factores de eficacia de mojado en función de las velocidades de flujo del líquido y del gas, de las propiedades físicas de líquido y del tamaño de partícula (Herskowitz, M & Smith, J.M. *Trickle-bed reactors: A review*, AIChE J. 29(1), 1-18 (1983)). Un ejemplo deducido por Mills y Dudukovic es

$$f_e = \frac{\text{área catalizador mojada}}{\text{área total catalizador}} = \tanh \left[0.664 \text{Re}_L^{0.333} \text{Fr}_L^{0.195} \text{We}_L^{-0.171} \left(\frac{a_{\text{ext. cata}} d_p^2}{\varepsilon_{L+G}^2} \right) \right]$$

$$\text{Re}_L = \frac{u_L d_p \rho_L}{\mu_L}; \quad \text{Fr}_L (\text{Froude}) = \frac{a_{\text{ext. cata}} L_m^2}{\rho_L^2 g}; \quad \text{We}_L (\text{Weber}) = \frac{L_m^2}{\sigma_L \rho_L a_s};$$

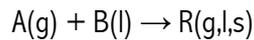
$$\varepsilon_{L+G} = \text{porosidad lecho (líquido + gas)}; \quad L_m = \text{velocidad másica superficial}$$

En los datos publicados, normalmente, estas eficiencias oscilan entre 0.6 y 1.

Modelización

Como ya se ha indicado en otras ocasiones, ante la necesidad de estimar de forma aproximada una gran cantidad de parámetros, es lógico plantear un modelo lo más simple posible. Una primera aproximación considera que ambas fases siguen un modelo de flujo en pistón y cuando sea necesario se introduce las posibles desviaciones mediante el modelo de dispersión. Para los reactores de percolación, las unidades de las variables se suelen referenciar a la masa de catalizador

Supóngase la reacción catalizada



Hipótesis:

- Flujo en pistón para ambas fases
- Factor de mojado 1
- Condiciones isotermas
- Buena distribución líquido y sólido con, $D/d_p \geq 20$.
- Cinética primer orden para A y B

$$r = -r_A = -r_B = k c_{AS} c_{BS}$$

Las etapas del proceso son las siguientes (Figura 6.2): 1. transporte película gaseosa; 2. equilibrio interfase; 3. transporte película líquida; 4. transporte película líquido- sólido; 5. difusión y reacción en el catalizador.

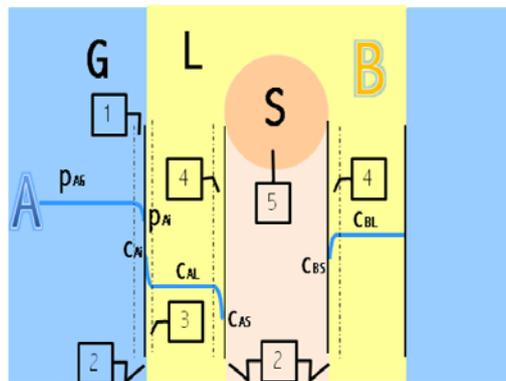


Figura 6.2: Etapas del proceso

La combinación de las cinco etapas para eliminar las concentraciones de interfase de A y expresar la velocidad global del proceso en función de las concentraciones de la fase gaseosa conduce a la relación:

$$-r_A = \frac{1/H_A}{\frac{(1-\epsilon_B)\rho_P}{H_A k_{AG} a_G} + \frac{(1-\epsilon_B)\rho_P}{k_{AL} a_L} + \frac{1}{k_{AS} a_S} + \frac{1}{\eta k c_{BS}}} c_{Ag} \quad (\text{mol/g}_{\text{cata}} \text{ s})$$

$$-r_A = K_{OA} c_{Ag} \quad (\text{mol/g}_{\text{cata}} \text{ s})$$

La conductancia global, K_{OA} ($\text{m}^3 \text{ gas/g}_{\text{cat}} \text{ s}$), depende también de c_{BS} .

Por otro lado, la ecuación general para el reactante B, incluye: 4. transporte película líquida superficie externa catalizador; y 5. difusión y reacción en el catalizador, se expresa mediante

$$-r_B = \frac{1}{\frac{1}{k_{BS} a_s} + \frac{1}{\eta k c_{AS}}} c_{BL} \quad (\text{mol} / \text{g}_{\text{cat}} \text{ s})$$

$$-r_B = K_{OB} c_{BL} \quad (\text{mol} / \text{g}_{\text{cat}} \text{ s})$$

La conductancia global, k_{OB} ($\text{m}^3 \text{ gas} / \text{g}_{\text{cat}} \text{ s}$), depende también de c_{AS} .

Por tanto, será necesario resolver simultáneamente las ecuaciones anteriores junto con los respectivos balances molares que se presentan a continuación:

Balance molar de A (flujo en pistón)

$$\frac{dw_A}{dW} = r_A = -k_{OA} c_{AG}$$

Balance molar de B (flujo en pistón)

$$\frac{dw_B}{dW} = q_L \frac{dc_{BL}}{dW} = r_B = -k_{OB} c_{BL}$$

En algunos casos hay solución analítica, pero si la ecuación cinética es compleja hay que recurrir a soluciones numéricas.

Casos límite:

1. Baja solubilidad de A (H_A , alto), controla el transporte de A y/o el líquido con elevada concentración de B, como suele suceder en una oxidación catalítica de un hidrocarburo. Entonces k_{OA} es constante y se puede integrar los balances molares. Por ejemplo, si además $\varepsilon_A = 0$, la cantidad necesaria de catalizador dada una conversión de gas A viene dada por

$$W = \frac{q_G}{k_{OA}} \ln \frac{c_{A,\text{ent}}}{c_{A,\text{sal}}} = \frac{q_G}{k_{OA}} \ln \frac{1}{1 - X_A}$$

2. Elevada solubilidad del gas A (H_A bajo), líquido saturado de A, controla el transporte de B. Situación común en hidrogenaciones de hidrocarburos. Entonces c_{AS} es constante, y, por tanto, también lo es k_{OB} . Ahora la cantidad de catalizador necesario se calcula por

$$W = \frac{q_L}{k_{OB}} \ln \frac{c_{B,\text{ent}}}{c_{B,\text{sal}}} = \frac{q_L}{k_{OB}} \ln \frac{1}{1 - X_B}$$

En la mayoría de los reactores de goteo comerciales el gas y líquido se mueven prácticamente en flujo en pistón (dispersión axial despreciable, sobre todo en la fase gas). Sin embargo, en reactores a menor escala la fase

líquida puede presentar macromezcla (dispersión axial significativa) y en menor proporción también la fase gaseosa. Para el cálculo de las dispersiones axiales se recomiendan las relaciones

Hochman and Effron (1969) establecen para flujo trickle:

$$(Pe)_G = \frac{u_{SG} \bar{d}_p}{D_{AG}} = 1.8 \left[\frac{(Re)_G}{\epsilon_p} \right]^{-0.7} 10^{\frac{-0.005(Re)_L}{\epsilon_p}}$$

$$(Pe)_L = \frac{u_{SL} \bar{d}_p}{D_{AL}} = 0.042 \left[\frac{(Re)_L}{\epsilon_p} \right]^{0.5}$$

La hipótesis de flujo en pistón se puede aplicar siempre que se cumpla el criterio de Mears (1971)

$$\frac{H}{\bar{d}_p} > \frac{20}{(Pe)_L} \ln \frac{c_{BL}(0)}{c_{BL}(H)}$$

Para conversiones del 90% y partículas entre 1 y 5 mm fácilmente se satisface esta condición con lo cual se puede considerar flujo en pistón para ambas fases. La mezcla longitudinal se ha encontrado despreciable para regímenes de fuerte interacción.

6.4. Notación

D_A :	Diámetro del agitador [m]
E_i :	Energía disipada en flujo i a través del catalizador [W/m ³]
ϵ_{L+G} :	Porosidad lecho
ϵ_p :	Fracción de reactor ocupada por las partículas
ϵ_s :	Fracción volumétrica de sólido en lecho fijo
f_e :	Cociente entre área del catalizador mojada y el área del catalizador total
Fr :	Número de Froude
H_s :	Altura del sólido en suspensión [m]
L_m :	Velocidad másica superficial [m/s]
m_s :	Carga de catalizador [kg cat./ m ³ reactor]
N_R :	Velocidad de rotación de agitador [m/s]
Ne :	Número de potencia de Newton
Pe :	Número de Peclet
Sh :	Número de Sherwood
ν :	Viscosidad cinemática [cm ² /s]
V_B :	Cociente del volumen de burbuja entre el volumen de líquido
Φ :	Factor potencia
Φ_C :	Factor superficial Carman
Σ_L :	Potencia disipada por el agitador [W/kg]
φ :	Factor de corrección de la presencia de burbujas

6.5. Problemas

1. El etileno se hidrogena en una columna de borboteo en la que el catalizador (Niquel Raney) se suspende con tolueno. El reactor trabaja a 50 °C y 10 atm, y se puede considerar que el gas sigue un modelo de flujo en pistón mientras que el líquido sigue uno de mezcla perfecta. El reactor trata un caudal de hidrógeno 2 mol/s (16°C, 1 atm) que se convierte en un 30%. En las condiciones de operación la velocidad global está controlada por la difusión del hidrógeno en el tolueno y es de primer orden respecto a la concentración de hidrógeno. Asimismo, experimentalmente se ha determinado a_G , obteniéndose valores entre 0.94 y 2.09 cm²/cm³ para el tamaño de burbujas formado. Suponer un valor $a_G = 1$ cm²/cm³ y calcular el volumen de tolueno necesario. Datos: el alimento es equimolar en hidrógeno y etileno. $H_{H_2}(50^\circ\text{C}) = 9.4$ (mol/cm³)/(mol/cm³); $D_{H_2} = 1.1 \cdot 10^{-4}$ cm²/s; Densidad tolueno (50°C) = 0.85 g/cm³; viscosidad tolueno (50°C) = 0.45 cP, $d_b < 2.5$ mm

Res.: $V = 0.8$ m³

2. Se utiliza un slurry acuoso con partículas de carbón de 0.03 mm de diámetro a 25°C y 1 atm para eliminar SO₂ de una corriente gaseosa. El gas contiene 2.3% de SO₂, un 97.7% de aire y su caudal es de 2.75 m³/s. La densidad de las partículas de carbón es $\rho_p = 0.8 \cdot 10^3$ kg/m³ y su concentración es de 70 kg/m³ de agua. Con el distribuidor usado el tamaño de burbujas es de 3 mm. El holdup de gas o el volumen de burbuja por unidad de volumen de líquido se estima en 0.08. Asumir que la distribución de burbujas es uniforme y hay flujo en pistón. El líquido está perfectamente agitado. Calcular el volumen necesario para convertir el 70% de SO₂ a SO₃. Hacer el cálculo en el periodo estacionario antes de que la concentración de ácido sea demasiado grande y retarde significativamente la velocidad de reacción. La velocidad intrínseca de eliminación de O₂ en las condiciones de operación es de primer orden respecto al oxígeno y de orden cero respecto al SO₂. $K_L = 0.08$ cm/s; $k_s = 0.027$ cm/s; $a_s = 175 \cdot 10^2$ m²/m³; $a_G = 160$ m²/m³; $r_{ox} = 0.5 r_{so_2}$ por unidad de volumen; $k = 0.0033$ cm/s; $d_p = 3 \cdot 10^{-5}$ m; $\eta = 0.86$; $H = 35.4$ (mol/cm³ gas)/(mol/cm³ líquido).

Res.: $V = 39$ m³

3. En un tanque agitado a escala piloto con catalizador en suspensión (slurry) se lleva a cabo la polimerización de etileno en presencia de ciclohexano como disolvente inerte que se alimenta a razón de 1000 cm³/min. El volumen de líquido en el reactor es 10000 cm³. El caudal de etileno puro que burbujeante a través del reactor es 100000 cm³/min. En las condiciones de operación empleadas se tienen los siguientes valores de las variables hidrodinámicas y cinéticas:

$$n \text{ C}_2 \text{ H}_4 (\text{g}) \rightarrow (\text{C}_2 \text{ H}_4)_n (\text{l})$$

$k_L = 0.07$ cm/s; $k_s = 0.03$ cm/s; $m_s = 0.10$ g partícula/cm³ líquido; $d_p = 0.10$ mm, $\rho_p = 1$ g/cm³
 $d_b = 3$ mm; $V_b = 0.09$ cm³ burbuja/cm³ líquido; $-r_{etilè} = k_{C_{etilè,s}}$; $k = 0.01$ cm/s; $\eta = 1$;
 $H_{etilè} = 5$ (mol/cm³g)/(mol/cm³l)

1. Calcular la conversión fraccional de etileno
2. Calcular el cabal volumétrico de gas a la salida del reactor.

Res: 1. 12%; 2. 88000 cm³/min

4. Se debe desulfurar un hidrocarburo pesado antes de ir al craking catalítico. De los diversos compuestos de azufre presentes (mercaptanos, sulfuros, disulfuros, etc) uno de los más difíciles de eliminar es el tiofeno. Sobre un catalizador de óxidos de cobalto y molibdeno soportados sobre alumina el tiofeno reacciona con hidrógeno para dar butano y H₂S.



Se quiere diseñar un trickle-bed bajo el supuesto de que si se hidrogena el tiofeno con más seguridad lo harán los demás compuestos de azufre. 1. Calcular la altura de lecho necesaria para eliminar el 74% del tiofeno de un alimento, un hidrocarburo líquido, con una concentración de 1000 ppm que se alimenta junto con hidrógeno puro por la cabeza del lecho el cual opera a 200°C y 40 atm. Despreciar las posibles vaporizaciones del tiofeno del líquido. Asumir que la reacción en superficie y la transferencia de materia entre el líquido y el sólido son suficientemente lentas como para que el líquido esté saturado de hidrógeno en toda la columna. Aunque la velocidad de reacción de desaparición de H₂ en superficie es de segundo orden, asumiendo que la concentración de tiofeno en el líquido es relativamente grande respecto al hidrógeno disuelto se puede considerar de pseudoprimer orden ($r_{H_2} = k c_{H_2,S}$, con $k = 0.106 \text{ s}^{-1}$). Así mismo considerar $\eta = 1$. 2. Calcular la altura necesaria si no se cumple la hipótesis de suponer que el líquido se satura con hidrógeno. $V_{sL} = 5 \text{ cm/s}$; $(k_{sL})_{H_2} = 0.50 \text{ s}^{-1}$; $H_{H_2} = 50 \text{ (mol/cm}^3 \text{ gas)/(mol/cm}^3 \text{ líquido)}$.

Res.: 1. $h = 99.3 \text{ cm}$; 2. 430 cm .

5. La hidrogenación de un compuesto orgánico insaturado se lleva a cabo en un reactor de goteo (trickle bed) con partículas catalíticas de 0.20 cm de diámetro. La estequiometría de la reacción es del tipo



La reacción en la pastilla catalítica es de pseudoprimer orden respecto al hidrógeno ya que la variación de la concentración de insaturada es poco considerar despreciable. La constante intrínseca de la reacción $3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg cata} \cdot \text{s}$ a 400K. El factor de eficacia de la pastilla vale $\eta = 0.3$. Hidrógeno y nitrógeno se alimentan con un caudal total de 10 mol / s en cantidades equimolares a la presión de 20 atm. El diámetro del reactor es 1.0 m y la velocidad másica superficial del líquido es $5.0 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$.

1. Despreciando las resistencias de la película gaseosa (GL) y la de la película líquido-sólido, determinar la fracción a la resistencia totales de las otras etapas de transporte.
2. Calcular la cantidad de catalizador necesaria para lograr la conversión de 55% del hidrógeno despreciando la pérdida de presión por fricción.
3. Calcular la cantidad de catalizador necesaria para lograr la conversión de 55% del hidrógeno si la pérdida de presión total en el reactor debido al rozamiento sigue la relación

$$1. \quad \frac{P}{P_0} = 1 - \beta W$$

con $\beta = 3 \cdot 10^{-5} \text{ kg}^{-1}$. Discutir el resultado con el obtenido en el apartado anterior (2.)

4. Calcular la conversión del insaturada y comprobar la validez de la hipótesis de variación despreciable por dicho producto.

Datos:

Dispersión axial menospreciable

$$K_{LA} a_G = 0.01 \text{ mL}^3/\text{mR}^3 \cdot \text{s}$$

Flujo en zona trickle

$$\text{Porosidad del lecho (gas + líquido)} = 0.4 \text{ m}^3(\text{G+L})/\text{mR}^3$$

Densidad del cata, 1500 kg/m^3

Solubilidad del hidrogeno, $H_{H_2} = 3.8 \text{ (mol/m}^3\text{g}^3)/(\text{mol/mL}^3)$

Masa molar insaturado, 168

Res: 1. $R_L, 44.8\%$; 2. 8425 kg cata ; 3. 9895 kg cata ; $X_{\text{insat.}} = 11.8\%$