

## SISTEMAS HETEROGENEOS

Los procesos heterogéneos tienen lugar en más de una fase (sólida, líquida o gaseosa), y son de importancia sobre todo en lo que respecta al uso de catalizadores de transferencia de fase.

En estos sistemas, además de los factores que normalmente han de tenerse en cuenta en los homogéneos, hemos de considerar que:

- La ecuación cinética debe incluir los términos de transporte de materia entre fases, puesto que está presente más de una, los cuales son diferentes en tipo y número para los distintos sistemas heterogéneos.

La expresión cinética global debe incorporar los distintos procesos ( $v_i$ ), que implican tanto etapas de transporte físico como de reacción; si los caminos son paralelos e independientes:  $v = \sum v_i$ , mientras que si son sucesivos todas las etapas transcurrirán a la misma velocidad en estado estacionario:  $v = v_i$ .

La combinación de expresiones cinéticas individuales para procesos lineales en serie, puede realizarse por adición de resistencias, y como al combinar las velocidades, no se conocen generalmente las concentraciones de las sustancias en posiciones intermedias, deberemos expresarlas en función de la diferencia global (esto es fácil si las cinéticas son lineales respecto a la concentración para todas las etapas, pero en caso contrario la expresión resultante puede ser muy compleja); por otro lado, cuando han de compararse velocidades, es necesario definir las respecto a la misma base (por ejemplo, la unidad de superficie).

Frecuentemente, una de las etapas presenta la mayor contribución a la resistencia global: etapa lenta o controlante, y puede considerarse como la única que influye sobre la velocidad (esto conduce a expresiones más sencillas). Otra alternativa es sustituir la curva velocidad-concentración por una recta de aproximación (tomando solo los términos lineales de un desarrollo en serie de Taylor), y después combinarla con los otros términos de la velocidad.

- El contacto de cada una de las fases puede presentar flujo en pistón o mezcla completa (si se consideran ideales), lo que hace posible muchas combinaciones; por otra parte, si una fase es discontinua (gotas o partículas sólidas) han de tenerse en cuenta sus características de micro o macrofluído en flujo de mezcla completa.

La ecuación de diseño ha de deducirse para satisfacer la expresión cinética y el modelo de contacto. Si el flujo es ideal en ambas fases tenemos hasta ocho métodos principales de contacto entre fases: en sistemas sólido-fluido los modelos de flujo más importantes son los lechos fluidizados, hornos de cuba, rotativos y tratamiento de sólidos en cinta continua; en sistemas fluido-fluido corresponden a las operaciones de mezcla-sedimentación, de cascada y de torres.

Cuando el flujo se desvía mucho del ideal podemos desarrollar modelos de ajuste al flujo real o deducir el funcionamiento con modelos ideales que 'abarquen' el flujo real.

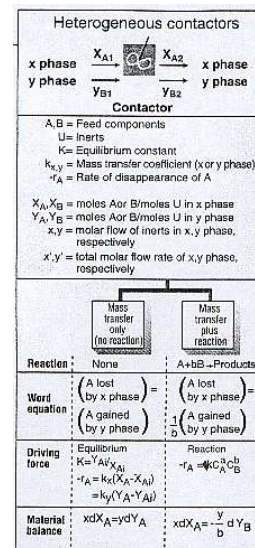
Debe tenerse muy en cuenta la transferencia de masa, de modo que en situaciones donde sea factor limitante, las fuerzas conductoras son la difusión y el equilibrio de fases, mientras que cuando lo sea la velocidad de la reacción, estas fuerzas son el equilibrio químico y su cinética; en muchas situaciones reales, sin embargo, deben considerarse ambos factores.

Considerando solo la transferencia de masa, la velocidad a la que el componente A se mueve de una a otra fase depende de: su difusión a través de la fase **x**, el equilibrio en la interfase, y la difusión hacia la fase **y** (una de estas será controlante); y dependiendo de las correspondientes solubilidades las fases pueden ser totalmente insolubles, parcialmente solubles una en otra, o con solubilidad selectiva de solo una fase A en la otra (en este caso por ejemplo, si B es limitante la zona de reacción se sitúa en la capa de la fase **y**, pero si lo es A esta zona se sitúa en la interfase).

Si la reacción es controlante, las concentraciones de A y B pueden estar presentes en ambas fases y se estabilizan en las mismas de acuerdo a sus equilibrios de fase; la velocidad global de reacción de cualquiera de estos componentes es la suma de sus velocidades de desaparición en cada fase.

Spongamos ahora una reacción irreversible, donde hay gran exceso de B como para que su concentración permanezca casi constante, con la fase **y** prácticamente insoluble en **x**: si la reacción es relativamente rápida, tan pronto como A difunde a través de la interfase reacciona y su concentración desciende abruptamente dentro de la película; mientras que si la reacción es relativamente lenta, la mayor parte de A que cruza la interfase tiene tiempo de difundir profundamente antes de reaccionar en el seno de la segunda fase (la variación relativa de las velocidades de reacción y transferencia de masa tiene el efecto de expandir o estrechar la zona de reacción en la fase **y**).

En el diseño de reactores para situaciones en que el transporte de materia sea total o parcialmente controlante, el objetivo es buscar medios para reducir dicha resistencia: esto se logra mejorando las velocidades de difusión, por ajuste de la temperatura y presión de operación (que pueden afectar a la viscosidad u otras propiedades), o aumento del área interfacial para conseguir películas más delgadas. Al contrario, si la reacción es controlante, debe reanalizarse el propio mecanismo y, por ejemplo, aumentar la temperatura si es factible o seleccionar el modelo de flujo con uno de los tres tipos básicos de reactores.



## Reacciones catalíticas

La catálisis es una práctica de gran importancia, cada vez más extendida en la industria: se estima que más del 20% de todos los productos manufacturados han pasado por alguna etapa catalítica.

Los procesos catalíticos se clasifican en: **homogéneos** (soluto en fase líquida), y **heterogéneos** que, a su vez, podemos dividir en:

- Catalizador líquido y reacciones en fase fluida (burbujas)
- Catalizador sólido: reacción en fase líquida (suspensión, lechos)  
reacción en fase gas (tubo relleno, móvil o fluidizado)

- Los catalizadores homogéneos y líquidos son ácidos, bases, compuestos organometálicos disueltos, etc; en la frontera entre la catálisis homogénea y heterogénea se encuentran los coloides.
- Los catalizadores sólidos, o de contacto, son metales, óxidos y sales metálicas, organometálicos, yodo, azufre, carbón, sílice, alúmina, etc.
- Están también los catalizadores biológicos, basados en enzimas o bacterias, con interés industrial en fermentaciones (levaduras), fabricación de medicamentos y alimentos, eliminación de contaminantes, etc.
- Existen reacciones especiales como las autocatalíticas donde el catalizador se produce en el mismo proceso; y las fotoquímicas donde la energía de activación procede de la radiación UV/VIS, aunque el mecanismo no es propiamente catalítico.

Los procesos heterogéneos son los más importantes, sobre todo para reacciones en fase gaseosa con catalizador sólido, y en particular compuestos metálicos; algunos ejemplos significativos son: la oxidación de óxido de azufre, síntesis de amoníaco y nítrico, craqueo de hidrocarburos, polimerizaciones, incineración catalítica, reducción selectiva de NOx, etc.

TIPOS PRINCIPALES	REACCIONES CATALIZADAS	EJEMPLOS
METALICOS [Ni,Pd,Pt,Ag,Fe,Co,Mo]	Hidro-deshidrogenacion, Combustión total, Metanación, Oxidaciones	Síntesis de NH <sub>3</sub> (Fe) y Oxidación a NOx (Pt)
OXIDO METAL. SEMICONDUCTOR [Cr,V,Mo,Zn,Ti,W]	Deshidrogenación, Oxidación, Hidrocloración, Polimerización	Oxidación de SO <sub>2</sub> (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ); Polimerización de etileno (CrO <sub>3</sub> )
OXIDOS METALICOS AISLADORES [sílice, alúmina, magnesia y mezclas]	Craqueo catalítico, Alquilación, Hidratación-deshidratación	Reversión gaseosa (aluminosilicato); Hidratación de etileno (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> )
SALES METALICAS [CoS,NiS,CuCl <sub>2</sub> ]	Hidrosulfuración, Oxiclорación	Etileno[O <sub>2</sub> ,HCl] a DCE (CuCl <sub>2</sub> )

Las innovaciones más importantes en catálisis gas-sólido han sido los catalizadores multicomponente, las zeolitas y los catalizadores de flujo paralelo (monolitos o de "panal de abeja").

La Zeolita ZSM-5 (0,9±0,2)M<sub>2/n</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>·(0-40)H<sub>2</sub>O presenta una gran selectividad pues simultanea la acción catalítica con la de tamiz molecular (estructuras cristalinas que seleccionan las especies que penetran en sus cavidades y evitan intermedios indeseables por impedimento estérico).

Los Monolitos, fabricados de sustratos cerámicos o metálicos, presentan diseños ventajosos: baja pérdida de carga, gran superficie geométrica específica, buena difusión interna (pequeño espesor de las paredes), reducción de taponamientos y canalizaciones, reducida dispersión del flujo RTD (axial y radial), escasa transmisión de calor radial (cuasi-adiabático; esto puede ser un inconveniente); se aplican a la eliminación de contaminantes, pilas de electrolito sólido, reactores bioquímicos, y contacto de dos y tres fases.

Las características principales de los catalizadores son: *especificidad* para uno de los caminos de reacción; *actividad* a bajas concentraciones (forman parte del mecanismo y la cinética, pero no de la estequiometría o la termodinámica) lo que les confiere rendimiento constante y larga vida; y *contacto*, por dispersión en sistemas homogéneos y reacciones gas-líquido, y por adsorción superficial (quimisorción) con catalizadores sólidos, finamente divididos y depositados generalmente en soportes porosos.

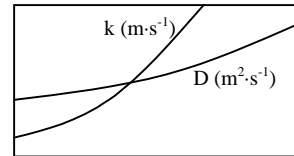
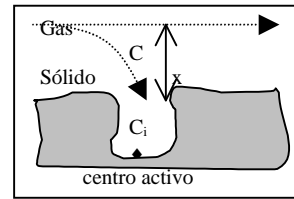
Puede considerarse que las reacciones fluido-sólido catalíticas (ej. A+B=D) transcurren con el siguiente mecanismo:

- Difusión externa de los reactivos a través del fluido estancado alrededor de la superficie del sólido y difusión interna en los poros hasta la superficie catalítica, con adsorción final sobre la superficie activa del catalizador (quimisorción):  $A+X_1=AX_1$        $B+X_2=BX_2$
- Reacción química superficial de los reactivos adsorbidos (X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son centros activos vecinos) y desorción de los productos formados (con frecuencia se consideran conjuntamente ya que la velocidad de desorción no se conoce; reacción en la superficie produciendo las sustancias gaseosas en una sola etapa), seguido de su difusión por los poros y la película hasta el fluido exterior:  $AX_1+BX_2 = D[X_1+X_2] = D+X_1+X_2$

A efectos prácticos las etapas pueden dividirse en dos grandes tipos: difusión y reacción; de forma que, suponiendo una cinética de 1<sup>er</sup> orden y estado estacionario ( $v=v_d=v_r$ ):

$$v_d = (D/x)(C-C_i) \quad v_r = kC_i \quad v = k(D/x)C/(k+D/x)$$

El régimen controlante depende de las variables de diseño y operación; puede discutirse estudiando la relación  $v(T)$ : el efecto de la temperatura en la cinética química, se relaciona con la ecuación de Arrhenius ( $k=k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$ ); mientras que en los procesos de transferencia de masa y calor, depende de su influencia sobre la viscosidad ( $1/\mu=f_0 \cdot e^{-E_\mu/RT}$ ) y difusividad ( $D=D_0 \cdot e^{-E_d/RT}$ ), y como las energías de activación para el flujo viscoso y la velocidad de difusión son inferiores que en las reacciones, dicho efecto es mucho menor en los procesos físicos que en los químicos; Coeficientes de temperatura sobre la velocidad ( $v/v_0$  para  $T-T_0=10^\circ\text{C}$ ): reacciones químicas (2-4); transporte en fase líquida de masa (1,3) y calor ( $\leq 1,1$ ); id. en fase gas ( $\approx 1,0$ ).



Temperatura

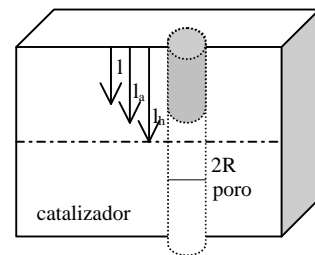
Bajo control cinético [ $v=kC$ ; T baja,  $E_a$ ] la difusión de los reactivos en todo el área interna del catalizador es relativamente rápida, de forma que se utiliza prácticamente toda su superficie. Entonces apenas influye el tamaño de la pastilla, ya que la velocidad es proporcional a la superficie total (porosidad); la porosidad óptima resulta del compromiso de lograr la máxima superficie específica compatible con una resistencia mecánica suficiente.

Los efectos del grado de agitación son más complejos debido a las diferencias entre flujo turbulento y laminar y entre interfases fijas y libres; no obstante en régimen de control químico los cambios de la agitación no modifican la velocidad de reacción observada.

Bajo control difusional, la migración de los reactivos es relativamente lenta y gran parte del área catalítica no llega a ser efectiva. En estos casos, influye mucho el tamaño de la pastilla ya que la velocidad llega a ser independiente de la porosidad, dependiendo en cambio del diámetro y la superficie externa; el tamaño óptimo resulta de compatibilizar el área máxima (volumen mínimo) con una pérdida de carga razonable: el límite inferior vendrá determinado por la caída de presión en el lecho, y el superior por las limitaciones difusionales dentro y fuera de los poros de las cápsulas de catalizador.

Se distingue el control por difusión en la película [la reacción se localiza prácticamente en el área externa de la pastilla,  $v=(D/x)C$ ; T alta,  $E_d$  baja], y dentro de los poros, donde los centros de reacción se desplazan hacia adentro a medida que la reacción se hace limitante [T intermedia,  $E_a/2$ ; en esta zona la influencia de la concentración y la temperatura es compleja].

El factor de eficacia de un catalizador poroso ( $\epsilon=v/v_i$ ) puede analizarse considerando una pastilla de catalizador regular con poros cilíndricos (figura), donde la velocidad de difusión de A más allá de  $l$  será igual a la velocidad de reacción de A entre este y la profundidad efectiva  $l_a$ :



$$-D(\pi R^2)\delta C/\delta l = (2\pi R)(l_a-1)v_s \quad -\int_{C_0}^0 \delta C = \int_0^{l_a} 2v_s(l_a-l)/DR \cdot \delta l = v_s l_a^2/DR$$

$$l_a = (C_0 DR/v_s)^{1/2} \quad \epsilon = l_a/l_h = (C_0 DR/v_s)^{1/2}/l_h$$

Cuando  $\epsilon \leq 1$  una porción central de la pastilla es inútil, y esta situación se evita en la medida que  $l_h$  disminuye (pastillas pequeñas),  $v_s$  desciende (catalizador menos activo, temperaturas bajas),  $D$  es mayor (velocidad de difusión alta) y  $R$  se incrementa (poros grandes); la conc. de reactivos en la capa límite de fluido superficial ( $C_0$ ) se compensa con  $v_s = k \cdot C^n$ .

La velocidad superficial ( $v_s=1/S \cdot dn/dt$ ), suele expresarse más convenientemente por unidad de masa o volumen de catalizador ( $v_w=1/W \cdot dn/dt$ ,  $v_c=1/V_c \cdot dn/dt$ ), de forma que pueda dimensionarse el reactor con  $V=V_0 \cdot \tau(C_0, x, v)$ , ya que el área catalíticamente activa no es fácil de medir. Estas velocidades se relacionan mediante la superficie específica ( $S_g=S/W$ ), la densidad de la partícula ( $\rho_c=W/V_c$ ) y la fracción de espacio libre en el lecho ( $\theta$ ); así, para un reactor con lecho de catalizador y densidad empacada  $\rho=\rho_c(1-\theta)$ :  $S/V = S_g \rho_c(1-\theta)$ ;  $v = S_g \rho_c(1-\theta) \epsilon v_{si}$

Un mismo catalizador (igual velocidad intrínseca,  $v_{si}$ ), puede tener diferente rendimiento (velocidad másica y volumen del reactor,  $v_w$  y  $v$ ), dependiendo de su eficacia, superficie y densidad. Como los centros catalíticos suelen ser metales valiosos y toda parte no utilizada ocupa espacio, conviene preparar catalizadores que tengan alta actividad (a lo largo de todo el poro), y que sea óptima por unidad de masa (superficie específica) y volumen (densidad aparente de las partículas y el lecho).

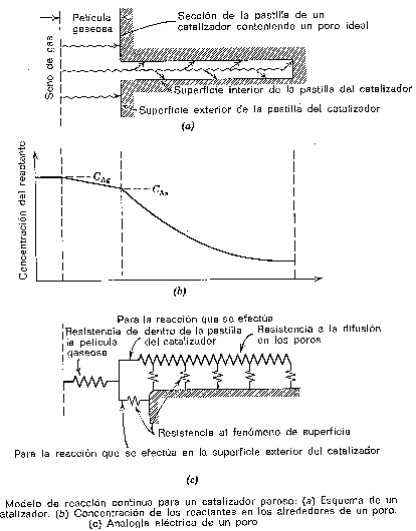
Teoría y diseño de los reactores catalíticos

Hemos visto que los catalizadores pueden ser sólidos o fluidos; cuando son fluidos el diseño es análogo al de los reactores homogéneos, por lo que solo vamos a considerar, con más rigor y detalle, los casos en que las reacciones estén catalizadas por un sólido.

Ecuación de velocidad.-

La representación del comportamiento de estos sistemas considera que la reacción se efectúa en una extensión mayor o menor de las pastillas de catalizador. Para deducir las expresiones de velocidad han de tenerse en cuenta los distintos procesos que pueden ofrecer resistencia a la reacción: la película fluida, difusión en los poros, reacción en la superficie y difusión de los productos. La resistencia a la transmisión de calor en la película o en el catalizador puede también influir sobre la velocidad de reacción, especialmente con reacciones muy veloces y elevado calor de reacción, donde el intercambio en la zona de reacción puede no ser lo suficientemente rápido como para mantener la isotermicidad (la pastilla se calienta o se enfría).

Considerando el movimiento de los reactivos a través de un poro del catalizador, han de tenerse en cuenta tres resistencias en serie-paralelo que no pueden combinarse de modo sencillo: las etapas en serie de película y superficie si pueden considerarse separadamente, pero no así la difusión en los poros, que no está relacionada de modo sencillo con las otras (no actúa en serie con la reacción superficial y no cabe por ello tratarla independientemente de esta).



Cuando la **película gaseosa** estancada alrededor de la pastilla de catalizador es la resistencia controlante, la velocidad está limitada por el flujo de reactivos hasta la superficie, regido por el coeficiente de transporte másico  $k_g$  entre el fluido y el sólido, cuyos valores para diferentes esquemas de contacto pueden encontrarse en la bibliografía, generalmente como correlaciones adimensionales empíricas o semiempíricas:  $-\delta n/S_{ex}\delta t = k_g \cdot (C_g - C_s)$ .

Para el **fenómeno de superficie** se han desarrollado teorías para la deducción de ecuaciones de velocidad; la más aplicable en nuestro caso supone reacción en centros activos con las etapas sucesivas de adsorción, reacción en centró único o doble, y desorción (se supone también equilibrio entre todas las especies de moléculas que intervienen en estos procesos). No obstante, a efectos de diseño pueden seleccionarse expresiones empíricas más sencillas que se ajusten satisfactoriamente a los datos (cinéticas de primer orden, de orden  $n$ , u otras ecuaciones fraccionarias, reversibles o irreversibles); para el caso más sencillo de primer orden reversible:  $v_r = k \cdot C$ .

La comparación de las energías de activación para la adsorción física y la difusión o la reacción química puede mostrar que las primeras son despreciables, y entonces podemos prescindir de las etapas de adsorción de los reactivos y desorción de los productos en el mecanismo.

El verdadero valor de la teoría del centro activado es que da una idea cualitativa para la extrapolación de condiciones de diseño.

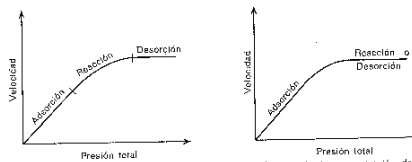
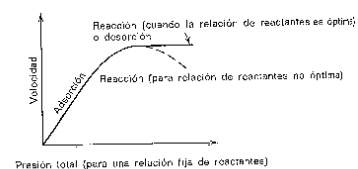
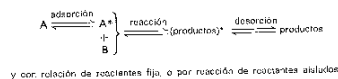
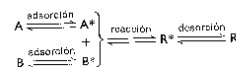


Fig. 14-4. Variación del mecanismo controlante en función de la concentración del reactivo o de la presión total para la reacción de dos reactivos, con mecanismo de un solo centro.

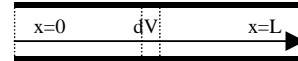


14-5 Cambio en el mecanismo controlante para el mecanismo de doble centro:



En cuanto a la **difusión en los poros**, ya hemos analizado que no puede ser controlante en el sentido de que determine por si sola la velocidad global, pues actúa paralela a la reacción en la superficie, y se va a emplear un factor corrector que implica no solo el término de difusión sino también de reacción de superficie.

Para interpretar y modelizar las reacciones entre fluidos catalizadas por sólidos porosos, vamos a suponer una cinética intrínseca de primer orden ( $A \rightarrow B, v = kC_A$ ), que tiene lugar en las paredes laterales de un poro regular (reacción despreciable en el fondo), sin gradientes radiales de concentración, y un diámetro suficientemente grande respecto al tamaño molecular (no existe difusión Knudsen); en estas condiciones puede aplicarse la ley de Fick (para sistemas de densidad y difusividad constantes, y sin flujo convectivo global:  $N_A = -D_{AB} \delta C_A / \delta x, v = -\delta C_A / \delta t = -\delta N_A / \delta x = D_{AB} \cdot \nabla^2 C_A$ ), y en estado estacionario:  $kC_A = D_{AB} \delta^2 C_A / \delta x^2$ .



$N_A$ : densidad de flujo molar  
 $C_A$ : concentración molar  
 $v$ : velocidad ( $MT^{-1}L^{-3}$ )  
 $k$ : constante cinética  
 $D_{AB}$ : difusividad de A en B  
 $x$ : coordenada espacial  
 $t$ : tiempo

La solución de esta es una ecuación diferencial ordinaria de 2º orden es:  $C_A = c_1 \cdot e^{-\sqrt{(k/D)x}} + c_2 \cdot e^{\sqrt{(k/D)x}}$ , sujeta a las condiciones límites: 1)  $x=0, C_A=C_{A0}$  2)  $x=L, N_A=0 \delta C_A / \delta x=0$ , para calcular las constantes  $c_1$  y  $c_2$ , que resulta:

$$C_A = C_{A0} \cdot [e^{-(L-x)\sqrt{(k/D)}} + e^{(L+x)\sqrt{(k/D)}}] / [e^{-L\sqrt{(k/D)}} + e^{L\sqrt{(k/D)}}] = C_{A0} \cdot \cosh[(k/D)^{1/2}(L-x)] / \cosh[(k/D)^{1/2}L]$$

Con esta expresión, puede representarse el perfil de concentraciones ( $C_A/C_{A0}$ ) dentro de un poro ideal ( $x/L$ ) para valores crecientes de  $Th = (k/D)^{1/2}L$  (módulo adimensional de Thiele, empleado en catálisis heterogénea); para  $Th$  pequeños (coeficientes de difusión elevados respecto a la velocidad de reacción), la especie A difunde hasta el interior del poro antes de convertirse en B y el gradiente de concentración es bajo (en el límite la concentración en el interior será prácticamente la del exterior); para  $Th$  grandes, dicho gradiente aumenta y el reactivo puede llegar a desaparecer antes de difundir completamente hasta el fondo del poro (a medida que  $Th$  aumenta, el frente de la reacción se desplaza desde dentro hacia fuera del catalizador, y en el límite la reacción se localiza solo en su superficie externa). Para  $x=0$  o cuando no existe resistencia a la difusión ( $C_A=C_{A0}$ ), y para  $x=L$  ( $C_A=C_{A0}/\cosh Th$ ), siendo  $L$  generalmente la mitad de la anchura de la partícula.

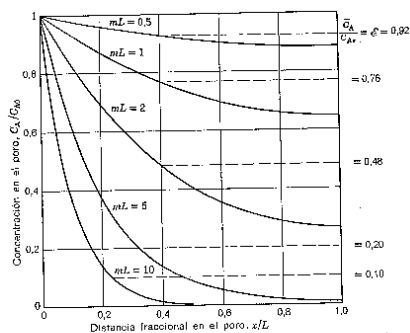
Podemos obtener la relación entre las conversiones obtenidas en todo el poro cilíndrico, cuando existe o no resistencia a la difusión (eficacia):  $-\delta N_A / \delta x = kC_A \int_0^L N_A (-\delta N_A) = k \int_0^L C_A \cdot \delta x$

$$N_{A1} = k \cdot C_{A0} / \cosh[(k/D)^{1/2}L] \cdot \sinh[(k/D)^{1/2}(L-x)] / (k/D)^{1/2} \Big|_0^L = k \cdot C_{A0} \cdot \tanh(Th) / (k/D)^{1/2}$$

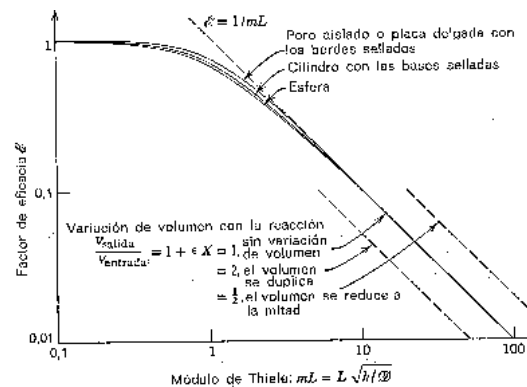
$$N_{A2} = k \cdot C_{A0} \cdot L \quad \varepsilon = N_{A1} / N_{A2} = \tanh(Th) / Th$$

La densidad de flujo molar en los poros ( $N_{A1}$ ) es equivalente a la velocidad de reacción por u.d.S., y por tanto proporcional a la conversión ( $x = N_A / N_{A0}$ ). El aumento de la presión, eleva la concentración ( $C_{A0}$ ) y por tanto  $N_A$  y la conversión, pero también puede disminuir la difusividad ( $Th$  mayor) con lo que la eficacia descendería.

Para medir la disminución de la velocidad de la reacción debida a la resistencia en los poros se define el factor de eficacia como cociente de la velocidad real y sin difusión, dentro del poro ( $v_r = kC = kC_s \varepsilon$ ). En las figuras se observa que dicha difusión modifica la velocidad dependiendo del parámetro  $mL$  (módulo de Thiele), deducidas para un poro cilíndrico y reacciones irreversibles de primer orden ( $\varepsilon = \tanh mL / mL$ ).



14-B. Distribución y valor medio de la concentración del reactivo dentro de un poro de catalizador en función del parámetro  $mL$ .



Si cambia la densidad del fluido durante la reacción, el aumento o la disminución del flujo de moléculas que salen de los poros provoca un efecto contrario sobre los reactivos que difunden a su interior y por tanto un descenso o elevación del factor de eficacia como se indica en la figura.

Si se generaliza el módulo  $mL$  para que todas las formas cinéticas se aproximen a la curva correspondiente a la reacción de primer orden anterior ( $\varepsilon$  vs.  $mL$ ), este se convierte en:  $mL = L \sqrt{[k/X_e D]}$ , para reacciones reversibles de orden uno; y  $mL = L \sqrt{[(n+1)kC_s^{n-1}/2D]}$ , para las irreversibles de orden  $n$  ( $C_s$  y  $X_e$  son las concentraciones de reactivo a la entrada del poro y de equilibrio en la superficie).<sup>1</sup>

Los resultados deducidos para un solo poro se aplican de modo aproximado a pastillas porosas de catalizador, sustituyendo el coeficiente de difusión molecular  $D$  por la difusividad efectiva  $D_e$  del fluido (gases y líquidos) en el sólido. Por su parte, la longitud característica del sólido es: placas planas o cilindros largos ( $L=R/2$ ), esferas ( $R/3$ ), y pastillas de forma arbitraria (volumen / superficie exterior disponible para la penetración).

<sup>1</sup> Para otras ecuaciones véase: J.J.Carberry, "Ingeniería de las reacciones químicas y catalíticas" (Ed.Géminis, 1980).

### Combinación de resistencias para partículas en condiciones isotérmicas.-

El efecto global de las resistencias de la película, de los poros y de la reacción química de primer orden, puede obtenerse fácilmente por combinación de las mismas ya que todos son procesos lineales; basándonos en el volumen  $V_p$  de las partículas, combinando las expresiones de la película gaseosa y de la difusión-reacción en las partículas (para eliminar la concentración desconocida en la superficie), y teniendo en cuenta la reacción tanto en el interior como en el área externa del catalizador, se deduce la siguiente expresión donde los sumandos del denominador representan las resistencias de la película, reacción en el interior y en el exterior respectivamente:

$$-\delta n/V_p \delta t = C_g / [ V_p/k_g S_{ex} + 1/(k\epsilon \cdot S_{in}/S_t + k_s \cdot S_{ex}/V_p) ] \quad V_p/S_{ex}=L \quad k_s S_t = kV_p$$

Quando la reacción en la superficie externa predomina sobre la de los poros, la ecuación se reduce a la expresión para catalizadores no porosos. También se simplifica, bajo condiciones apropiadas, a otras expresiones isotérmicas de primer orden, cuando se hacen importantes las distintas resistencias individuales (comparando el valor relativo de los términos de conductividad en la ecuación anterior, puede estimarse cuál es la resistencia controlante de la reacción).

$$-\delta n/S_{ex} \delta t = C_g / (1/k_g + 1/k_s) \quad [\epsilon \cdot S_{in}/S_{ex} \ll 1, \text{ reacciones muy rápidas o catalizador no poroso}]$$

$$-\delta n/V_p \delta t = C_g / (V_p/k_g S_{ex} + 1/k\epsilon) \quad [S_t = S_{in} + S_{ex} \approx S_{in}, \text{ despreciando } S_{ex} (\ll S_{in}), \text{ reacción en los poros}]$$

reacciones controladas por la difusión en la película gaseosa ( $k_g C_g$ ), en la superficie exterior de la pastilla ( $k_s C_g$ ) o en el volumen interior de los poros ( $k\epsilon C_g$ )

En el diseño de reactores catalíticos industriales de lecho fijo (dimensionado) pueden seguirse los siguientes pasos: desarrollo, selección y estimación de modelos y parámetros cinetoquímicos, efecto de las etapas de transferencia de masa sobre la velocidad global, características de vida del catalizador, relación entre la resistencia total y la velocidad de flujo, especificación del flujo volumétrico y conversión para la actividad mínima aceptable, y cálculo del volumen de catalizador a partir de una ecuación de conversión vs tiempo de operación *on-line*; Chem.Eng.Prog.89(6),31(1993).

Para determinar si la velocidad de producción está limitada por la transferencia de masa o la reacción química, puede medirse experimentalmente en función del tamaño de catalizador: si la velocidad aumenta al disminuir el tamaño, el proceso está limitado por la difusión en la película o en los poros, y si aumenta con el flujo, entonces la película es limitante. También cabe medir si la energía de activación se modifica para varios tamaños de la pastilla, en cuyo caso el transporte de masa y calor pueden ser los mecanismos controlantes.

La contribución porcentual de estas etapas puede calcularse representando la resistencia global ( $1/k_G$ ) frente al inverso de la raíz de la velocidad lineal en el reactor ( $1/v^{1/2}$ ), para varios diámetros de catalizador: las pendientes están relacionadas con  $1/k_g$  (que depende del diámetro), y las ordenadas son  $1/k\epsilon$  (con dos parámetros que también pueden evaluarse independientemente con las mismas gráficas); si  $k$  es pequeña (controlante) debe cambiarse la formulación química del catalizador, pero si lo es  $\epsilon$  entonces deberían considerarse mejoras de tipo físico (ej. superficie específica, tamaño medio de poros o su distribución).

En los casos de limitación por la transferencia de materia, deberían utilizarse partículas de pequeñas dimensiones -preferiblemente en polvo- con gran radio de poros y bajas superficies internas. En cuanto a la transferencia de calor, convienen los reactores discontinuos bien agitados -si son posibles- que evitan las corrientes convectivas originadas en los reactores tubulares de lecho fijo por los gradientes de temperatura radiales. Conviene realizar los experimentos a baja conversión, sobre todo con reacciones muy exotérmicas, para mantener un ambiente de reacción isotérmico; esto permite además un comportamiento diferencial del reactor, que evita tener que integrar las ecuaciones cinéticas y simplifica la determinación de sus parámetros. Por otro lado, es conveniente extrapolar las pruebas piloto a un amplio rango de velocidades superficiales comerciales ( $v$ ), para tener en cuenta la contribución debida a la difusión en la película (que suele minimizarse en las condiciones de flujo empleadas en los reactores de laboratorio).

El empleo de un catalizador de grano muy pequeño asegura que las limitaciones de transferencia de masa o de calor no falsifiquen el modelo cinético intrínseco. Sin embargo, las caídas de presión hacen que en los reactores comerciales deban emplearse lechos de partículas mayores, que tendrán a su vez una menor productividad debido a los fenómenos de transporte citados, afectando directamente al tamaño del equipo; este puede dimensionarse a partir de la cinética y las correlaciones de transferencia de masa disponibles en bibliografía, pero es recomendable emplear medios experimentales: el diseño de laboratorio debe eliminar la transferencia (turbulenta y molecular) de masa y calor en la dirección radial y la difusión axial, y emplear alimentaciones puras (para evitar la desactivación); el paso siguiente es establecer la relación entre la superficie/volumen del catalizador y el rendimiento del proceso (medido como la velocidad global o inverso de la resistencia que engloba el transporte físico y la reacción química), lo que determina su tamaño y morfología, por el compromiso entre las constantes de velocidad y caídas de presión (que se determinan experimentalmente o con la ecuación de Ergun); finalmente, debe considerarse la desactivación del catalizador, derivando modelos de formación del producto (conversión) con el tiempo de operación, para obtener las constantes de velocidad inicial y de caída ( $k_d$ ).

Con todos estos desarrollos es posible diseñar correctamente el reactor comercial: en primer lugar se especifica el flujo en términos de  $1/v^{1/2}$  para obtener la resistencia global inicial ( $k_G$ ), y con la conversión mínima aceptable ( $x$ ), se resuelve el modelo del proceso ( $k_G$ ,  $k_d$  y  $x$ ) para obtener el volumen del catalizador ( $V_c$ ) para la producción deseada.

**Reacciones múltiples.-**

En las reacciones catalíticas, la resistencia difusional puede originar que el fluido en el interior de la pastilla tenga composición distinta a la del que la rodea, lo que puede dar lugar a una distribución del producto diferente a cuando existe homogeneidad (Cap. 3).

Vamos a considerar la difusión en los poros como controlante, sin la influencia de resistencia de la película por ser poco probable. Para reacciones en serie de primer orden, donde el producto deseado (R) puede seguir descomponiéndose, si la reacción superficial es la etapa controlante,  $C_A$  no desciende en el interior de las partículas y las velocidades coinciden con las observadas.

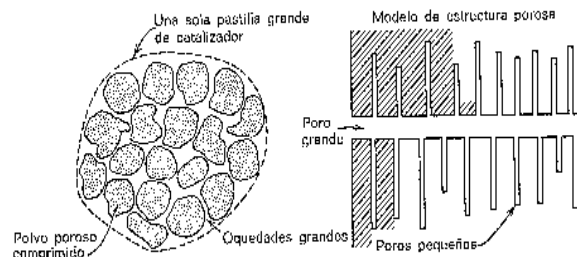
Pero si la difusión en los poros es controlante, el rendimiento máximo de R se modifica para dar:  $C_{Rg,max}/C_{A0} = \gamma^{1-\gamma}/1+\gamma$  (flujo de pistón) y  $1/(1+\gamma)(\gamma^{1/2}+1)^2$  (mezcla perfecta), con  $\gamma = (k_2/k_1)^{1/2}$ ; el análisis muestra que el rendimiento es casi la mitad cuando existe fuerte resistencia a la difusión.

**Catalizadores reales.-**

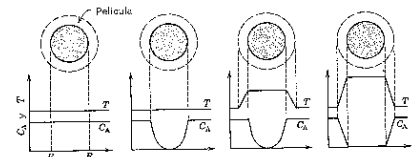
Hasta ahora hemos considerado partículas de catalizador idealizadas, con poros de un tamaño único, pero los catalizadores reales tienen diferentes tipos de ellos, como en las pastillas formadas por compresión de un polvo poroso, con estructura de dos tamaños de poro: grandes entre sus partículas y pequeños, con un área mucho mayor, dentro de cada una (fig). Si definimos el grado de ramificación de una estructura porosa con:  $\alpha=0$  (pastilla no porosa),  $\alpha=1$  (poros de un solo tamaño),  $\alpha=2$  (dos tamaños de poro), etc, todo catalizador real podrá caracterizarse por un valor de  $\alpha$ , y para una estructura arbitraria, si la difusión en los poros es controlante, se encuentra que para el orden de reacción observado, la energía de activación, y la relación de k en reacciones múltiples:

$$n_{obs} = 1 + (n-1)/2^\alpha \quad E_{obs} = (1-1/2^\alpha) \cdot E_{dif} + 1/2^\alpha \cdot E \quad (k_2/k_1)_{obs} = (k_2/k_1)^{1/2^\alpha}$$

mostrando que para valores grandes de  $\alpha$ , la difusión juega un papel cada vez más importante, la energía de activación observada desciende hasta la correspondiente a la de difusión, y el orden de reacción se aproxima a la unidad; para pastillas con  $\alpha$  desconocido, la estimación fidedigna de la relación verdadera de k ha de hacerse bajo condiciones experimentales en que la difusión en los poros no sea significativa, y calculando esta relación cuando la resistencia a través de los poros sea grande, puede determinarse el valor de  $\alpha$ , que nos informa a su vez sobre la estructura geométrica de los poros catalíticos.

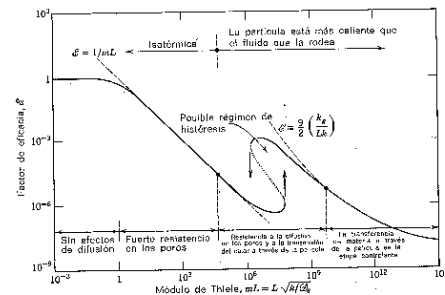


Respecto a los **efectos caloríficos** durante la reacción, si no se presentan efectos perjudiciales debidos a los *shock* térmicos, sinterización de la superficie o disminución de selectividad, debe favorecerse un comportamiento no isotérmico en las reacciones exotérmicas, e isotérmico en las endotérmicas.



Igualando el calor generado por la reacción en la pastilla con el desprendido a través de la película:

$V_p V_r (-\Delta H_r) = h \cdot S_p (T_f - T_s)$ , y  $\Delta T_{pelicula} = -L \cdot V_r \cdot \Delta H_r / h$ ; en el interior de la partícula:  $-k_{ef} \cdot \delta T / \delta x = D_e \cdot \delta C / \delta x \cdot (-\Delta H_r)$  y en esta caso resulta  $\Delta T_{pastilla} = D_e (C_s - C_{centro}) \cdot (-\Delta H_r) / K_{ef}$  ( $K_{ef}$  conductividad eficaz dentro del sólido). La figura representa la secuencia de diferentes regímenes controlantes hallada en reacciones gas-sólido fuertemente exotérmicas (y en particular la curva del factor de eficacia para condiciones no isotérmicas con posible comportamiento autotérmico).



**Desactivación de catalizadores**

Frecuentemente la eficacia catalítica disminuye con el uso, a veces de forma muy rápida -del orden de segundos- y otras tan lento que se precisa la sustitución solo después de años.

En estos casos, se presentan dos problemas: el *operacional* durante el periodo del catalizador, que suele reducirse a determinar la mejor progresión de temperatura, ya que esta es la variable con mayor influencia sobre la reacción y la desactivación; y la *regeneración* -el instante de interrupción de la operación para retirar el catalizador- que es fácil de resolver después del anterior, para un intervalo de tiempos de experiencia y actividades finales del mismo [cada par de valores del tiempo y actividad final da la correspondiente conversión media,  $x = \int x(t) \delta t / t$ ].

**Diseño.-**

Los procesos de catálisis heterogénea debe contemplar no solo el diseño y especificaciones del reactor, sino también del catalizador, y ambas actividades de un modo interdependiente.<sup>2</sup>

Los catalizadores heterogéneos pueden tener gran variedad de formas (esferas, tabletas, anillos, pastillas diversas, o estructuras de panal de abeja), con especies activas que conforman, impregnan o se depositan sobre estos soportes.

Su diseño implica esencialmente el tipo y forma del catalizador, así como su tamaño, porosidad, distribución de especies y otras, y requiere tener en cuenta las funciones catalíticas y propiedades físico-químicas, mecánicas, térmicas y de flujo. Las primeras incluyen la actividad, selectividad y estabilidad frente a la desactivación, que dependen de la preparación física y química del catalizador; debiendo maximizarse el acceso de los reactivos a toda la masa catalítica. Las propiedades mecánicas, incluyendo su resistencia y atrición, dependen de la estabilidad química, microestructura del sólido y la presencia de aglutinantes. Las propiedades de flujo, como su distribución y caída de presión, dependen de la forma y tamaño de las partículas. Todas ellas están interrelacionadas y a menudo exigen un compromiso.

En cuanto al reactor, su diseño implica especificar el tamaño y cantidad de catalizador, los perfiles de concentración y temperatura, el intercambio de calor preciso, y la velocidad de desactivación, utilizando los correspondientes modelos y relaciones.

Los balances de materia nos indican la distribución en el espacio-tiempo de las especies de reacción, y pueden ser tan complicados como la ec.1 que describe un reactor transitorio, bidimensional y con dispersión axial, o tan simples como la ec.2 para un RCTA estacionario y uniforme. En principio hay una ecuación de balance para cada especie, aunque para una reacción simple pueden relacionarse por la estequiometría y solo es necesaria una; para reacciones múltiples, en cambio, son necesarias tantas ecuaciones como etapas que describan el sistema reactivo.

Los balances de energía permiten determinar la variación espacio-temporal de la temperatura en el reactor: la ec.3 corresponde a un reactor complejo (transitorio, bidimensional, con dispersión axial, disipación viscosa, intercambio térmico y calor de reacción), mientras que la ec.4 representa un caso simple (unidimensional y adiabático); para reactores unidimensionales los balances de masa y energía predicen la conversión y temperatura en función de la distancia y velocidad de reacción. Estos balances de energía describe los gradientes macroscópicos de temperatura a lo largo de la longitud y sección del reactor, siendo necesarios en su caso balances adicionales en la partícula catalítica, para describir los gradientes de temperatura entre la fase gaseosa, la superficie y el interior del sólido.

La ecuación cinética expresa la velocidad de reacción de las especies como función de su concentración, la temperatura (ecs. 5-6, para reacciones reversibles complejas y reacciones simples) y propiedades del catalizador (incluyendo en su caso una ecuación de pérdida de actividad del mismo con el tiempo). Si existen efectos de la transferencia de masa interna o externa, la velocidad de reacción debe corregirse multiplicando su expresión intrínseca por un factor de efectividad (ec.8, para el caso de fuerte resistencia interna, función del tamaño de partícula y poros expresada vía difusividad efectiva); esta es una de las relaciones clave entre diseño de reactor y catalizador, en la medida que sus propiedades físicas y químicas afectan la expresión de la velocidad.

**THREE KEY RELATIONSHIPS FOR REACTOR DESIGN**

**1. Material Balance - Reactor Performance Equation**

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + r_A \quad (1)$$

$$X_A = f(t, z, r, r_A) \longrightarrow X_A = f(z, r_A) \quad (1\text{-dimensional})$$

$$\frac{dV}{F_{A0}} = \frac{dX_A}{r_A} \longrightarrow \frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A} \quad (2)$$

**2. Energy Balance - Conservation of Energy**

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \left( v_z \frac{\partial T}{\partial z} + v_r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r k \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \mu \Psi + \dot{q}_{\text{ext}} + \dot{q}_{\text{gen}} \quad (3)$$

$$T = f(t, r, z, r_A) \longrightarrow T = f(z, r_A) \longrightarrow T = f(X_A)$$

$$dT = (-\Delta H_r / C_p) dX_A \longrightarrow dT = (-\Delta H_r / C_p) \Delta X_A \quad (4)$$

**3. Rate Expression - Rate Equation**

no mass transfer influence:

$$r_A = \frac{A_1 \exp(-E_1 / RT) C_A C_B - A_2 \exp(-E_2 / RT) C_R C_S}{(1 + K_1 C_B + K_2 C_A^2)^2} \quad (5)$$

$$r_A = f(X_A, T)$$

$$-r_A = A \exp(-E_1 / RT) C_A - k C_A \quad (6)$$

mass transfer influence:

$$r_{\text{obs}} = \eta (-r_A)$$

$$\eta = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{D_{eff}}{k}} \quad (\text{strong pore resistance, 1st order}) \quad (8)$$

El contacto de reactante fluido y catalizador sólido puede efectuarse de muchas modos prácticos, con sus ventajas e inconvenientes. Pueden dividirse en reactores de lecho fijo y fluidizado, así como lechos móviles que son un caso intermedio.

La elección del tipo de reactor puede seguir criterios de minimización del volumen (tubulares), eficiencia de la transferencia de calor (reactor de lodos o lecho fluidizado, intercambio de calor en etapas), regeneración eficiente, etc. Los costes de capital asociados tienen que ver sobre todo con la complejidad del diseño, y los costes de operación dependen en gran medida con las pérdidas de carga en el reactor, así como de los requerimientos térmicos.

<sup>2</sup> Catalytic Reactor Design; Chem.Eng. 101(6),70-75 (1994)



En los **reactores de lecho fijo**, el catalizador permanece esencialmente estacionario (en tubos o bandejas) hasta su descarga o reactivación; sus ventajas son la aproximación al flujo de pistón, alta relación de catalizador a reactivos, versatilidad de las condiciones operativas y tiempos de contacto, posibilidad de altas presiones, simplicidad y mantenimiento. Sin embargo, la baja conductividad térmica de los soportes cerámicos típicos hace que los tubos con unas pocas pulgadas se comporten de modo cuasi-adiabático (impidiendo el control de temperaturas en reacciones con elevado calor de reacción) y los sobrecalentamientos resultantes pueden degradar el catalizador o su selectividad. Otras limitaciones derivan de la resistencia a la compresión (peso del lecho).

En estos reactores es importante maximizar la vida, resistencia y porosidad del catalizador, y minimizar la caída de presión y resistencia a la difusión en los poros, logrando el mejor compromiso entre estas características que suelen estar contrapuestas.

Los **reactores de lodos y lecho fluido** emplean partículas pequeñas y condiciones de operación para mantenerlas expandidas; ofrecen las ventajas del fácil reemplazo y regeneración del catalizador (que puede realizarse durante el propio proceso en continuo), una rápida mezcla que facilita la transferencia convectiva (control de temperatura y operación isotérmica), y baja resistencia difusional interna debido al pequeño tamaño de las partículas. En estos sistemas, el diseño del catalizador se concentra en maximizar la actividad, selectividad y resistencia a la atrición (pérdidas y separación).

Las reacciones catalíticas heterogéneas en fase gaseosa se llevan a cabo generalmente en lechos fijos con pastillas o gránulos. La disposición de los lechos catalíticos, el diseño del reactor, y el tamaño y forma de las partículas, vienen dictados por los requerimientos de transferencia de calor, flujo de fluidos y pérdidas de presión en el sistema.

Las reacciones catalíticas heterogéneas en fase líquida suelen llevarse a cabo en columnas de goteo continuas, empleando catalizadores granulares o encapsulados. Reactivos y disolvente, en su caso, se bombean sobre el lecho, y los gases reaccionantes a emplear (normalmente oxígeno o hidrógeno- pasan en contracorriente o en paralelo. El producto se recoge continuamente del lecho catalítico con o sin filtración del catalizador.

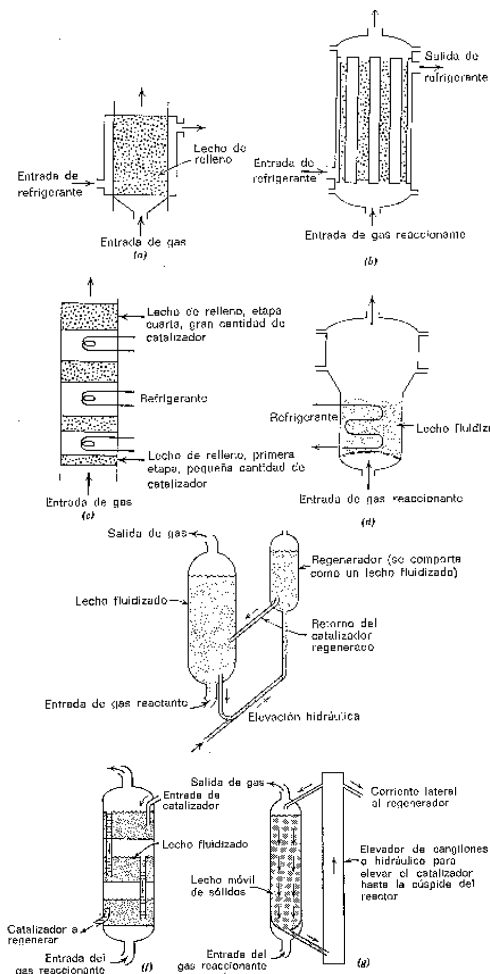
Para reacciones donde la fase líquida es discontinua, se emplean invariablemente catalizadores en polvo; estos deben tener resistencia a la atrición (pérdida de finos), buenas características de suspensión (actividad) y fácil filtración. Estas propiedades son función del diseño del catalizador, debiendo buscarse el compromiso entre ellas.

Los dispositivos de lecho fijo son los reactores catalíticos que más se utilizan en la práctica. Si la eficacia de contacto es factor primordial resulta más adecuado el lecho fijo (flujo de pistón), mientras si lo es el control estrecho de la temperatura de operación –por explosividad o distribución del producto-, será mejor el fluidizado; por otra parte, para reacciones rápidas superficiales, en que la difusión en poros y película pueden ser controlantes, el empleo de partículas pequeñas y contacto fluido-sólido vigoroso de los lechos fluidizados permitirán un uso más eficaz del catalizador, y si hemos de tratarlo con cierta frecuencia a causa de su rápida desactivación, el estado fluido facilita el bombeo de una unidad a otra.

El problema de las zonas calientes y el control de temperaturas en reactores rellenos típicos (a), puede reducirse aumentando el área de refrigeración (b), o vía multietápica con enfriamiento intermedio (c).

Un reactor fluidizado simple puede emplearse si el catalizador es estable, con intercambiadores si es preciso controlar el calor (d), mientras si aquel se desactiva, puede separarse y regenerarse continuamente (e); para mejorar el contacto inadecuado de estos lechos, pueden emplearse sistemas de etapas en contracorriente (f).

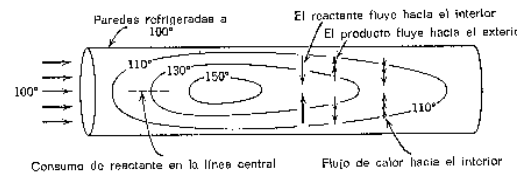
Los lechos móviles (g) presentan las ventajas del flujo de pistón y manejo del sólido, aunque también la desventaja de su tamaño grande de partículas como en los lechos fijos.



Las principales dificultades para el diseño de los reactores catalíticos son el comportamiento no isotérmico de los lechos rellenos y el flujo no ideal del gas en lechos fluidizados.

En la figura se representan los flujos de calor y materia en un tubo relleno con pared refrigerada, para una reacción exotérmica, que producen gradientes radiales de todo tipo, además de una posible dispersión axial; el reactor de etapas adiabáticas en cambio, es un dispositivo óptimo y versátil, donde no hay transmisión de calor en la zona de reacción, por lo que pueden aplicarse los cálculos de diseño

habituales en los que temperatura y conversión están relacionadas de modo sencillo.



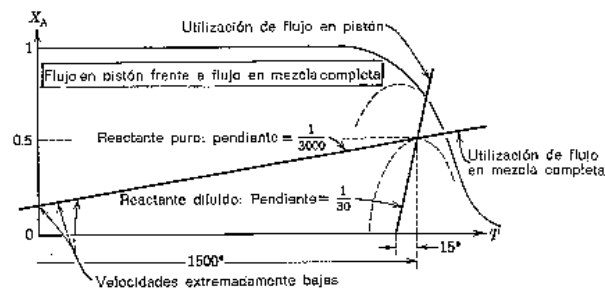
Lechos rellenos con enfriamiento interetapas.- Para cualquier número de etapas (e), las condiciones óptimas en una reacción simple deben minimizar la cantidad de catalizador, empleando 2e-1 variables de diseño: temperatura de entrada ( $T_0$ ), tamaño de las primeras etapas, y calor intercambiado entre ellas; en la práctica, podemos probar un valor de  $T_0$  y desplazarnos a lo largo de la línea adiabática -manteniéndonos alejados de las bajas velocidades- hasta  $[\partial/\partial T(1/v)] \cdot \delta x = 0$  (así se obtiene la cantidad de catalizador y temperatura de salida de la 1ª etapa); después enfriamos hasta el punto isocinético con el anterior, y se procede igual y sucesivamente con los lechos siguientes hasta alcanzar la conversión final deseada (se tantean diferentes temperaturas iniciales primero, así como el número de etapas después, bajo criterios de coste global). Este es el caso más interesante, correspondiente a las reacciones exotérmicas reversibles (de aproximación a la progresión de temperatura óptima); para reacciones irreversibles o endotérmicas deberemos aproximarnos a la temperatura máxima (alejados en todos los casos de las bajas velocidades).

Lechos con recirculación y mezcla por etapas.- Estos casos permiten sistemas flexibles de flujo mezclado y, como tales, capaces de evitar regiones de baja velocidad; cuando la recirculación es muy alta, los reactores se aproximan a la mezcla completa, por lo que deberían operar sobre la línea de progresión de temperatura óptima. En las operaciones con recirculación pueden situarse los cambiadores de calor en distintos lugares, sin que afecten a lo que ocurre en el reactor, por lo que la mejor localización dependerá de la conveniencia para la puesta en marcha y que conduzca a la transmisión de calor más alta. La mejor distribución de catalizador entre las etapas buscará igualmente minimizar el tamaño del área de la reacción.

Refrigeración por inyección de fluidos.- Este procedimiento permite eliminar los cambiadores de calor entre las etapas, mediante la adición adecuada de alimentación fría en la segunda y sucesivas etapas del reactor (el criterio de refrigeración óptimo es también isocinético); el cálculo del volumen del reactor se hace más complicado, debido a que se han de considerar distintas cantidades de alimento en cada etapa. También se puede inyectar un fluido inerte, lo que afectará tanto a la curva  $1/v$  vs  $x$  como a  $T$  vs  $x$ .

Dadas las muchas alternativas, se sugieren a continuación las más favorables cuando se trata de elegir el sistema de contacto:

- En las reacciones endotérmicas la velocidad disminuye siempre con la conversión, por lo que debería utilizarse flujo en pistón sin recirculación.
- En las exotérmicas el mejor esquema vendrá determinado por la pendiente de la línea adiabática: Si es pequeña (gran elevación de temperatura durante la reacción), resulta ventajosa una recirculación elevada para aproximarnos a la mezcla completa y evitar el régimen de baja temperatura cuando la velocidad es muy pequeña (gases puros); pero si la pendiente es alta, resultará mejor el flujo en pistón al disminuir la velocidad con la conversión (reactivos diluidos). En igualdad de otras condiciones, la inyección fría es menos costosa por ahorrar los intercambiadores, pero solo se debería realizar para sistemas diluidos cuando se precise un gran precalentamiento, es decir si la temperatura del alimento es muy inferior a la de reacción y, además, no varía mucho durante la misma ( $T_r - T_f > C_p \Delta H_f$ ).



Los **catalizadores monolitos** pueden emplearse con ventaja en procesos con altas velocidades espaciales. En estos sistemas, tanto la caída de presión como la superficie geométrica disminuyen con el diámetro de los canales, por lo que en reacciones controladas por la transferencia de masa debe maximizarse el área y depositar las cristalitas metálicas en capa fina (ej. convertidores de automóviles); en otros casos se priorizan el tamaño de la malla y grosor de la pared catalítica para evitar taponamientos y erosiones (ej. SCR en plantas de combustión con cenizas volantes).

Los principales inconvenientes de los lechos fijos (caída de presión y retromezcla), se minimizan con los monolíticos, aunque estos presentan a su vez problemas de homogeneidad y transferencia de masa debido a la ausencia de vectores radiales y el flujo laminar. Todos ellos pueden solventarse utilizando el principio de los mezcladores estáticos, con una base metálica o cerámica en la que se fija el catalizador, que permiten una gran área interfacial y condiciones ideales para las reacciones químicas (i.e. equalización de los perfiles de concentración, temperatura y velocidad en la sección transversal del reactor, debido a su estructura abierta entrecruzada); así, la transferencia de masa y calor suele ser del orden de los lechos fijos, mientras la pérdida de carga es similar a los monolitos hidráulicamente equivalentes.

**Reactores fluidizados.**- Para cualquier sistema reaccionante el modelo de diseño depende de una representación adecuada de la cinética y del flujo, siendo este último aspecto el que ofrece mayor dificultad en los lechos fluidizados.

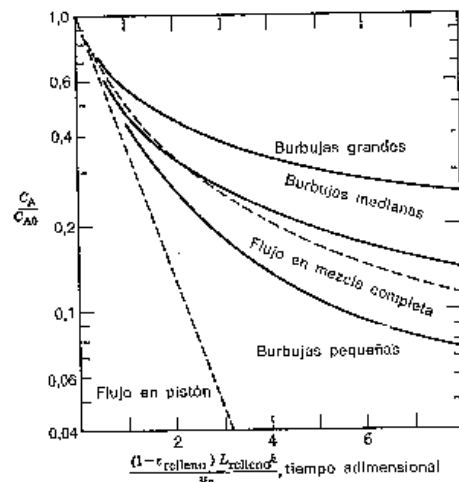
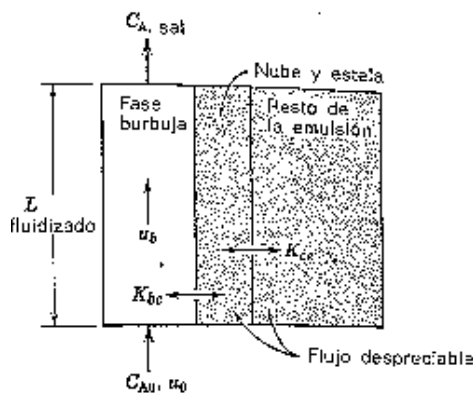
En lechos de borboteo libre, normalmente el flujo de gas se desvía mucho del ideal; en este caso no resultan útiles los métodos sencillos de experimentación con trazadores. Sin embargo, puede reducirse considerablemente el tipo de flujo no deseado de estos lechos con un diseño adecuado de los aparatos (deflectores y distribuidores).

El *modelo de lecho de borboteo de Kunii-Levenspiel*<sup>3</sup> es el primero y más sencillo de los modelos hidrodinámicos, que emplean el tamaño de la burbuja como parámetro y todas las demás magnitudes en función del mismo; puede aplicarse de forma sencilla y directa a la conversión química.

Este modelo de lecho de borboteo, con caudal de gas suficientemente elevado en grandes burbujas ascendentes, permite aproximar que el flujo a través del lecho se produce solo en la fase de burbuja (b), despreciando la emulsión (e) y la nube (c). Para una reacción catalítica, con relación volumétrica sólidos a burbujas ( $\gamma$ ), se encuentra una expresión con 5 resistencias complejas en serie-paralelo correspondientes al transporte de materia entre fases (K) y reacción en las mismas (1<sup>er</sup> orden con  $\epsilon=0$ ,  $v=-\delta n/V_s \delta t=kC$ ):

$$v_b = (\gamma_b k + 1 / \{ 1 / K_{bc} + 1 / [\gamma_b k + 1 / (1 / K_{ce} + 1 / \gamma_e k)] \}) \cdot C$$

Podemos representar la ecuación de diseño en función del tamaño de burbuja (que es la única magnitud rectora con excepción de k), y así se observa que los valores altos de  $d_b$  proporcionan una eficacia pequeña por el elevado *bypass* de las burbujas, y puede ser considerablemente menor que para flujo de mezcla completa (fig.). Para reacciones múltiples el efecto de este flujo puede ser todavía más significativo, de forma que la disminución de producto en serie intermedio es generalmente considerable.



Los procesos a escala industrial (de gran producción), requieren grandes diámetros y elevadas velocidades de flujo, lo que conduce a borboteo vigoroso, con burbujas de gran tamaño, *bypass* elevado y comportamiento deficiente. Desde el punto de vista del diseño, es preferible evitar este comportamiento, para lo que pueden tenerse en cuenta: dispositivos internos en el lecho para impedir el crecimiento de las burbujas; emplear reactores en los que el gas pasa primero a través de una sección fluidizada y después por un relleno; utilizar velocidades suficientemente elevadas para el arrastre (y retorno) de sólidos, donde el lecho se comporta como una emulsión pobre sin burbujas y el flujo se aproxima al de pistón.

<sup>3</sup> Levenspiel, O. "Ingeniería de las reacciones químicas", Ed.Reverté (1986), Cap.9.

### Desarrollo de catalizadores

La eficacia, calidad y reproducibilidad de los materiales sólidos superficiales (con partículas pulverulentas y porosas) depende no solo de su `composición química´ sino también, en gran medida, de su `estructura física´: superficie específica, densidad aparente, volumen y tamaño de poros, dimensiones y forma de las pastillas, poder adsorbente, etc. El mayor interés del diseño y determinación de estas propiedades tiene que ver con los procesos de difusión y adsorción, y dentro de estos los relacionados con la catálisis heterogénea.

#### FORMULACION

##### **Fase catalítica.-**

- **Especie(s) activa(s):** existen bases científicas para una selección inicial (e.g. tablas basadas en la experiencia<sup>4</sup>, factores de predicción -geométricos, electrónicos- según los enlaces que deben modificarse), aunque sigue siendo necesaria la experimentación; también se tiene en cuenta las condiciones de presión y temperatura que debe soportar el catalizador.

- **Promotores e inhibidores:** aumentan el poder catalítico -en bajas cantidades- debido a modificaciones de la estructura electrónica o cristalina del sólido, catalizar etapas intermedias, etc, o permiten bloquear una reacción secundaria y, en menor medida, rebajar la actividad excesiva de un catalizador.

**Soportes y estabilizadores.-** Materiales porosos que proporcionan cuerpo, resistencia y contacto al catalizador (dispersando la fase activa), con aditivos que limitan su pérdida de actividad por volatilización de especies activas; el soporte no necesariamente es inerte, pudiendo también tener efecto catalítico, o modificar la actividad y selectividad del mismo (ej. platino sobre alúmina en la industria petroquímica).

#### CONFIGURACION

**Morfología.-** Los catalizadores encapsulados típicos son esferas o cilindros (huecos o macizos) de diámetro equivalente 1-15 mm (a esfera de igual volumen); unos 6mm suele ofrecer un buen compromiso en muchas reacciones. Con catalizadores granulados, la restricción en el tamaño de partícula está fijada por problemas de caída de presión y arrastre de finos; en estos casos las partículas más pequeñas empleadas son de unas 40 mallas; para un diámetro constante la pérdida de carga aumenta en el orden: lóbulos, anillos, extruidos, tabletas y esferas. Deben ofrecer la máxima difusión, con la mínima pérdida de presión, y evitar las canalizaciones (RTD); los catalizadores monolíticos presentan grandes ventajas en este sentido, y las respuestas a pulsos trazadores se estrechan en multitubos pequeños respecto a los lechos amplios. De la forma y tamaño depende también la superficie externa.

**Porosidad.-** Debe ser adecuada para proporcionar la máxima superficie y difusión internas; dependiendo del soporte se puede modificar considerablemente el área superficial específica (u.d.m.) y la estructura de los poros (radios, Å), y la mayoría de los soportes catalíticos comunes, particularmente carbón activo y alúmina, están disponibles en un amplio rango de tamaños, cada uno con diversas áreas superficiales y distribuciones de poro. Los soportes de alta superficie [ $>10 \text{ m}^2/\text{g}$ ], son materiales naturales (e.g. tierra de diatomeas, piedra pómez) o sintéticos (como los carbones activos, geles de sílice, bauxitas, etc); los de área baja [ $<1 \text{ m}^2/\text{g}$ ], son cerámicos de fácil impregnación y gran resistencia mecánica.

También se emplean catalizadores no soportados de forma beneficiosa (como los óxidos y MGPs), particularmente cuando el soporte pueda causar reacciones laterales o retenciones de producto. En el caso de catalizadores másicos (metal activo sin soporte) la superficie puede desarrollarse durante su fabricación.

#### PREPARACION

Es importante seguir cada uno de los detalles del procedimiento: concentración de las soluciones, tiempos y temperaturas de contacto, tratamientos térmicos, procedimientos de lavado, naturaleza del soporte, etc, para obtener especímenes reproducibles de catalizador en todas sus características.

Catalizadores soportados.-

-**Impregnación:** 1º inmersión del soporte en solución de sal metálica apropiada, 2º eliminación del exceso de disolución, 3º secado y calcinación a óxido y/o hidrogenación a metal.

-**Cambio iónico:** 1º inmersión en solución de intercambio de cationes metálicos a pH básico; 2º/3º igual que método anterior.

Catalizadores másicos.-

-**Precipitación:** 1º adición de soluciones precipitantes de las especies activas, 2º desarrollo del área interna por descomposición térmica del precipitado (hidróxidos metálicos, carbonatos, nitratos, acetatos).

-Mezclado y moldeado de las sustancias (poco común).

#### CARACTERIZACION

Pequeñas diferencias en los materiales y procedimientos preparativos pueden dar lugar a catalizadores con actividades muy distintas; por ello los parámetros de caracterización son de gran importancia, y determinan al fin y al cabo el tamaño del reactor necesario: conviene las actividades mayores posibles (menor volumen de lecho), compatibles con su funcionamiento adecuado.

<sup>4</sup> E.g. las tablas comerciales de la empresa `Johnson-Matthey´

- El ANALISIS QUIMICO proporciona información sobre la naturaleza de las especies activas (suele emplearse AAS). La ACTIVIDAD INTRINSECA (Y SELECTIVIDAD) miden la eficiencia del catalizador por unidad de masa ( $1/W \cdot dn/dt$ ); las pruebas de laboratorio suelen llevarse a cabo con muestras de catalizadores frescos pulverizados en reactores de diámetro inferior a 1 inch; los más prometedores se estudian en planta piloto, donde es aconsejable simular el tamaño de partícula, de poros y concentración de especie activa, ya que estas características modifican la actividad global y la selectividad (el diámetro del reactor piloto debe ser 10-15 veces el de las pastillas para minimizar el efecto de la pared).

- La DENSIDAD REAL y APARENTE son la masa por unidad de volumen del material sólido ( $\rho_s$ ) o partícula ( $\rho_c = W/V_c$ ); si no es porosa, ambas coinciden y se determinan fácilmente por técnicas de desplazamiento de líquidos (picnómetro); en caso contrario suele utilizarse el método helio-mercurio, permeametría o análisis de poros retenidos en matrices.

- La SUPERFICIE ESPECIFICA y la POROSIDAD son la superficie total ( $S_g = S/W$ ) o el volumen de poros por unidad de masa ( $V_g = V_p/W$ ) o de volumen  $\xi_s = V_g \rho_s / (1 + V_g \rho_s)$  de las partículas; con materiales porosos  $S_g$  puede medirse por métodos de fisi-sorción (BET) y capilaridad (porosímetro de mercurio), que permiten también hallar la distribución de tamaños y el radio interno de los poros (condicionan la accesibilidad de las moléculas); la superficie externa puede obtenerse por permeametría (para materiales no porosos esta es la total).

$$\rho_s = W/V_{He,despl} \quad \rho_c = W/V_{Hg,despl} \quad V_g = (V_{Hg} - V_{He})_{despl}/W$$

Para una partícula ideal con poros cilíndricos iguales, el radio medio es:  $r^m = 2V_g/S_g$ , y el n° de poros:  $n = W \cdot S_g / 2\pi r^m L^m = W \cdot S_g^2 / 4\pi V_g L^m$ ; siendo  $L^m$  la profundidad media de poro (a través de microfotografías).

- La DISTRIBUCION DE LA SUPERFICIE ACTIVA mide la concentración y orientación de los centros reactivos ( $S_{act}/S$ ); el grado de dispersión puede definirse como la relación del n° de átomos en la superficie metálica y el total de átomos metálicos: con valores bajos ( $\leq 0,3$ ) la especie activa está en forma de cristales grandes, entre 0,4-0,7 corresponde a cristales de 20-50Å, y con valores próximos a uno casi todos los átomos están en la superficie.

La localización del metal en distintas zonas del soporte, con mayor o menor resistencia a la difusión, afectará al tiempo de residencia y puede emplearse para ajustar la actividad y selectividad. Asimismo, mayor profundidad y dispersión conducen a mejor resistencia al envenenamiento y sinterización. En caso de reacciones y envenenamiento rápidos, el perfil catalítico óptimo es una banda activa entre una capa exterior estrecha y un centro inerte; si el envenenamiento es lento el óptimo es un recubrimiento estrecho de catalizador activo en la superficie exterior de la pastilla. Por otra parte, el empleo de presiones mayores hace accesible a los reactivos zonas cada vez más profundas de los poros, aconsejando por tanto distribuciones de este tipo para lograr la máxima actividad a presiones altas, al contrario de lo que sucede a presiones bajas donde es mejor la concentración del metal en el exterior.

La cantidad de metal depositado se calcula a partir de las composiciones inicial y final de las soluciones de inmersión del soporte, y la técnica de quimisorción mide específicamente el área superficial activa del catalizador, empleando un gas que no se adsorbe sobre los componentes del soporte (solo sobre los metales). La medida del área activa puede complementarse con técnicas de rayos X (tamaño promedio del cristal) y microscopía electrónica (distribución de tamaños).

$$\rho_c \cdot S_g \cdot (S_{act}/S) = S_{act}/V_c$$

Finalmente, están las determinaciones de tamaños y factor de forma -áreas esférica / partícula de igual volumen- mediante técnicas de granulometría, sedimentación, difracción láser, análisis de imágenes, permeametría o adsorción.

**PRUEBAS DE RESISTENCIA.**- Se requiere resistencia mecánica al impacto (carga al reactor), compresión (peso del lecho), erosión (circulación del fluido) y abrasión (roce de partículas en movimiento), que dan lugar a formación de finos (la resistencia a la rotura debe exceder por lo general los 50 kg/cm<sup>2</sup>). Debe tener resistencia térmica (estabilidad en las condiciones de operación) y buena conductividad (intercambio del calor de reacción).

**PRUEBAS DE ESTABILIDAD.**- Tienen que ver con la vida del catalizador (y los procesos de regeneración correspondientes), por las pérdidas de actividad que se originan principalmente por:

**Envejecimiento:** pérdida de área activa por sinterización térmica -con cambios estructurales en el sólido- al estar sometido largo tiempo ( $\geq 1$ año) a las condiciones de operación (P,T,...); la temperatura, sobre todo, puede originar reducciones de superficie activa de entre un 3-40% (el envejecimiento térmico puede simularse en el laboratorio durante periodos cortos y altas temperaturas -pruebas de estabilidad aceleradas-, pero cuando esto no es significativo son precisas pruebas que pueden requerir meses).

El envejecimiento es un fenómeno general inevitable; puede retrasarse con un diseño adecuado del catalizador y control de la operación.

**Envenenamiento:** pérdida de centros activos por reacción química con impurezas del alimento; si es reversible puede regenerarse con métodos que devuelvan su actividad inicial, y en caso contrario, puede recuperarse la parte activa para preparar nuevo catalizador; la selectividad puede también cambiar porque la superficie recoja venenos que catalicen nuevas reacciones.

El envenenamiento se limita purificando la alimentación (buscando el óptimo entre los costes de purificación y del catalizador), o mediante lechos "de choque" primarios que retienen los venenos.

**Ensuciamiento:** pérdida de actividad por recubrimiento físico de la superficie activa (centros o poros completos); suele producirse por deposiciones carbonosas de descomposición de sustancias orgánicas, y puede regenerarse por oxidación del lecho (CO<sub>2</sub>).

**COSTO DEL CATALIZADOR [E/kg<sub>p</sub>].-**

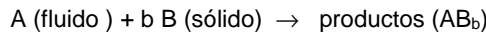
Es igual al precio neto del catalizador [E/kg<sub>c</sub>] dividido entre las unidades de producto por unidad de peso del catalizador [productividad, kg<sub>p</sub>/kg<sub>c</sub>]; esta se obtendría multiplicando la velocidad másica por el tiempo de vida del catalizador ( $v_w \cdot t_c$ ).

Si la vida del catalizador es suficiente (mayor a un año), los costos del mismo constituyen por lo general una fracción pequeña de los costes totales de operación.

**Reacciones fluido-sólido no catalíticas**

Para reacciones no catalíticas de partículas sólidas con un fluido que las rodea (gas o líquido) existen dos modelos básicos: en la mayoría de los casos el modelo de **núcleo sin reaccionar** se ajusta mejor al comportamiento real que el de conversión progresiva.

La tabla resume las expresiones conversión-tiempo para reacciones elementales irreversibles (primer orden) y partículas de formas diferentes; puede tenerse en cuenta directamente la acción simultánea de las diferentes resistencias debido a que actúan en serie y todas ellas son lineales respecto a la concentración: el tiempo necesario para alcanzar cualquier grado de conversión (t) o la conversión completa (τ) es igual a la suma de los tiempos para cada una aislada.



$C_{Ag}$ : concentración del gas     $\rho_B$ : densidad molar de B en el sólido  
 $L, R$ : dimensiones de las partículas     $r_c$ : núcleo sin reaccionar  
 $k_g, D_e, k_s$ : coef. de transporte de masa, difusividad efectiva en las cenizas y constante cinética de primer orden para la reacción

Para *partículas de un solo tamaño, con flujo en pistón de sólidos y composición uniforme del gas*, se emplean las ecuaciones de la tabla para calcular directamente el tiempo de contacto o reacción necesario para que el sólido alcance una conversión dada ( $X_B$ ). Para otras condiciones de las partículas sólidas (distribución de tamaños y flujo en mezcla completa) deben derivarse otras expresiones.

	Controlada por la difusión en la película	Controlada por la difusión en las cenizas	Controlada por la reacción
Partículas de tamaño constante	Placas planas $X_B = 1 - \frac{t}{\tau}$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B L}{bk_g C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B^2$ $\tau = \frac{\rho_B L^2}{2bD_e C_{Ag}}$
	Cilindro $X_B = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^2$	$\frac{t}{\tau} = X_B + (1 - X_B) \ln(1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R}{2bk_g C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{4bD_e C_{Ag}}$
	Esfera $X_B = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ (12-11) $\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}}$ (12-10)	$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$ (12-18) $\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Ag}}$ (12-17)
Esferas decrecientes	Partícula pequeña	No aplicable	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$
	Régimen de Stokes	No aplicable	$\tau = \frac{\rho_B R_0}{bk_s C_{Ag}}$
	Partícula grande ( $\mu = \text{constante}$ )	No aplicable	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ (12-31) $\tau = (\text{const}) \frac{R_0^2}{C_{Ag}}$

Cuando la reacción entre un gas y un sólido es suficientemente rápida como para que cualquier elemento de volumen contenga solo uno de los reactantes (no los dos), podemos decir que la reacción es instantánea (ej. combustión de sólidos finos a temperatura elevada). En este caso la predicción del funcionamiento del reactor se hace de modo directo y depende solamente de la estequiometría y no de la cinética. El gas que sale del lecho estará completamente convertido, siempre que quede sólido sin reaccionar, y la conversión de aquel descenderá a cero tan pronto como este se haya consumido (en el instante que se haya añadido la cantidad estequiométrica de gas).

## Reacciones fluido-fluido

Pueden existir muchas combinaciones de velocidad (global), equilibrio entre fases (solubilidad) y métodos de contacto (gas/líquido o líquido/líquido), aunque solo algunas son importantes a escala técnica.

La expresión cinética global ha de tener en cuenta la resistencia al transporte de masa (para facilitar el contacto entre los reactivos) y de la etapa de reacción química, cuyo valor relativo puede variar ampliamente; cada caso requiere análisis particular para identificar y seleccionar los regímenes cinéticos.

Se define un parámetro de conversión en la película como cociente entre la máxima conversión posible en la misma y el máximo transporte por difusión a su través (suponemos la resistencia en la fase gaseosa despreciable):

$$M = k \cdot C_{A_i} C_{B_0} / (D_{A_i} / x_0) C_{A_i} = k \cdot C_{B_0} \cdot D_{A_i} / k_{A_i}^2$$

Si  $M \gg 1$  la reacción se efectúa íntegramente en la película, y el área de la superficie es el factor controlante de la velocidad; en caso contrario el volumen global del líquido es controlante. En el primer caso debemos elegir un dispositivo de contacto que desarrolle un área interfacial grande (la energía de agitación suele constituir un factor importante); en el segundo, lo único que se requiere es gran volumen y no tiene objeto agitar para crear áreas grandes.

El comportamiento complejo de las interfases y el desconocimiento de los parámetros del sistema ( $k_i, H$ , etc), hace que en muchos casos solo pueda esperarse determinar el régimen cinético correcto (parámetro  $M$  para decidir si una reacción es rápida o lenta), y utilizar después la ecuación más sencilla de este régimen; esto nos permite generalmente un escalado adecuado y seleccionar el dispositivo de contacto más favorable.

Si la reacción se efectúa para acelerar la absorción de un gas poco soluble, nos interesa un líquido que conduzca a velocidades de reacción elevadas (que suele realizarse en la región de interfase); se aplicarán los casos con  $M$  grande, y se utilizan torres de lluvia, platos o rellenas. Si se desea obtener un producto, podemos encontrarlos con reacciones rápidas o lentas, y por tanto con cualquier régimen de velocidad; cuando son lentas se suelen emplear recipientes de borboteo.

Existen diversidad de aparatos para el contacto fluido-fluido (en pistón o con agitador, de corriente directa, contracorriente o semicontinuo, y en etapas o baterías de estas unidades). Para seleccionarlos deberemos saber si se necesita un valor grande de  $S$  o de  $V_l$ , lo que requiere el conocimiento del régimen cinético (casos); otro factor a considerar es el grado de separación del componente de la corriente gaseosa. Estos determinarán el tipo de dispositivo de contacto, y si se ha de operar en múltiples etapas o en torres.

Para determinar la altura de una torre hemos de combinar la ecuación de velocidad (función de la concentración de los reactivos), con el balance de materia (que sirve para relacionar las variaciones de concentración a lo largo de la torre).

Los mezcladores-sedimentadores sirven para poner en contacto y después separar fluidos inmiscibles (con gases no es necesario sedimentador), cada una de cuyas unidades se comporta como una etapa ideal o reactor de mezcla completa. Se suelen emplear para sistemas en los que se efectúa una reacción lenta.

Además de la separación de componentes contenidos en fluidos y de obtener productos en reacciones heterogéneas, las reacciones fluido-fluido se pueden desarrollar para lograr distribuciones más favorables del producto en reacciones múltiples homogéneas, poniéndolas en contacto con una segunda fase: cuando las dos fases son un gas y un líquido la operación se denomina *destilación reactiva*, y cuando ambas son líquidas se llama *reacción extractiva*. Por ejemplo, si se desea el producto intermedio (R) de una serie ( $k_1, k_2$ ), que es soluble en una segunda fase inmiscible con la de reacción, podemos extraerlo a medida que se forma ( $k_3$ ) y favorecer la producción (cuando  $k_3 > k_1$  la formación de R es máxima si la reacción es completa, y la relación  $R/S = k_3/k_2$ ); es posible modificar los valores relativos de las etapas químicas y física (disminuyendo  $k_1$  y  $k_2$  respecto a  $k_3$ ) para optimizar la distribución, y deben considerarse también las relaciones de equilibrio entre fases (presión de vapor o solubilidades). Pueden extenderse estas consideraciones a otras estequiometrías y casos en que A y R sean solubles en la fase nueva. La polimerización en emulsión es un proceso industrial importante en que se usan estos principios.

### Reactores de borboteo (*Air lift*)

Estos sistemas de contacto líquido-gas constan de un recipiente de líquido o suspensión, dividido en dos zonas interconectadas, una de las cuales se borbotea diferencialmente con el gas, y, como resultado de las distintas densidades del fluido en ambas zonas, se produce una circulación inducida del líquido, que asciende en la primera y desciende por la otra.

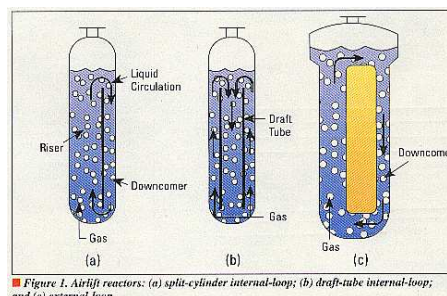


Figure 1. Airlift reactors: (a) split-cylinder internal-loop; (b) draft-tube internal-loop; and (c) external-loop.

Dichos dispositivos se vienen empleando de modo creciente en la industria química, para procesos como la conversión de etileno y cloro a DCE con bajo nivel de residuos, bioreactores u otros, donde la predicción de la circulación en el reactor es un aspecto crítico del diseño, pues determina el tiempo de residencia del líquido en las diversas zonas y controla parámetros importantes como la transferencia gas-líquido, calor, mezcla, turbulencia, etc.

La velocidad de ascenso del líquido ( $U_{Lr}$ ) se determina por un balance de energía en el reactor, donde el aporte energético principal se debe a la expansión isotérmica del gas en la parte ascendente, y se disipa por fricción, giros, estelas y burbujas arrastradas; teniendo en cuenta las pérdidas principales, la ecuación muestra la dependencia de la circulación con variables de diseño como la altura y geometría del reactor:

$$U_{Lr} = [2gh_D(\epsilon_r - \epsilon_d) / \{K_T / (1 - \epsilon_r)^2 + K_B(A_r/A_d)^2 / (1 - \epsilon_d)^2\}]^{1/2}$$

$h_D$ : altura de dispersión gas-líquido,  $K$ : coeficientes de fricción para las zonas superior (T) e inferior (B),  $A$ : secciones transversales ascendente (r) y descendente (d), y  $\epsilon$ : fracciones gaseosas en ambos conductos (que dependen del flujo de gas y propiedades del líquido como la tensión superficial y viscosidad), pudiendo calcularse simultáneamente a  $U_{Lr}$  con la ecuación anterior o sus formas simplificadas para lazos internos ( $K_T \ll K_B$ ) o externos ( $K_T = K_B$ ).

Es recomendable una buena desgasificación en sección de cabeza del reactor para maximizar la circulación líquida (diferencia de densidades): en los lazos internos suele reducirse la velocidad del líquido -aumento del área transversal en la cabeza descendente- por debajo de la ascensional de las burbujas ( $U_b$ ); con lazos externos, el arrastre de burbujas hacia la zona descendente se elimina con tiempos del líquido en la conexión horizontal (l) que permitan el desprendimiento de las burbujas.

Aunque la predicción de la circulación inducida del líquido y su optimización por desgasificación son dos de los aspectos más importantes del diseño de estos sistemas -Chem.Eng.Prog.89(6),38(1993)-, deben considerarse otros como las transferencias de calor y masa, mezclado, suspensiones, efectos de cizalladura y obviamente la cinética.

### Dispersión estática

Pueden emplearse mezcladores estáticos en línea, del tipo de los comentados en el cap.4, para la dispersión de gases en líquidos, o el contacto en corriente paralela de gases con líquidos atomizados.<sup>5</sup>

En el primer caso, las fuerzas de cizalla en los elementos mezcladores dividen el gas en burbujas finas (con tamaño y distribución predecibles y homogéneos para cualquier diámetro y altura), donde el área interfacial se renueva continuamente por coalescencia y reformado de las burbujas; la disipación uniforme de energía a lo largo del mezclador permite mantener el flujo - superficie de contacto de las mismas, y la turbulencia del líquido ayuda a la transferencia másica.

En el segundo, los elementos mezcladores detrás de las boquillas de líquido, producen películas y gotas finas que facilitan el contacto y lavado intensivo del gas (fase continua).

También se emplean en columnas líquido-líquido a contracorriente, donde el mezclador divide la fase dispersa en gotas, promueve la mezcla transversal y suprime la retromezcla axial.

El proceso en un reactor puede verse como el efecto combinado de la mezcla inicial de reactivos, equalización de concentraciones por difusión, y la reacción química. Para reacciones gas-líquido el factor determinante suele ser la transferencia de masa, y todas las características que hemos visto del empleo de mezcladores estáticos permiten acelerar las reacciones limitadas por esta resistencia (absorción física del gas en la fase líquida).

La velocidad de transferencia de masa viene dada por:  $v = k_L \cdot a \cdot (C^* - C)$ , cuyos dos primeros factores dependen sobre todo de las características hidrodinámicas del equipo HTU (coeficiente y área específica de transferencia) y el último de las propiedades y condiciones físicas de los componentes en el sistema NTU (gradiente de concentración).

<sup>5</sup> "Los mezcladores estáticos como reactores gas-líquido", Ing. Quím. 278, 211 (1992)



Los valores de transferencia másica debidos al *input* de energía en sistemas de mezcla estática son superiores a los que pueden obtenerse en tanques agitados; en estos, la elevada disipación local de energía adyacente al agitador forma burbujas pequeñas (a grande) pero con un tiempo de residencia en esta zona muy corto, y después `coalescen` fuera rápidamente. En columnas con diafragmas perforados ocurre igualmente una gran disipación cerca del mismo, y la retromezcla es bastante grande.

Con los mezcladores en línea la disipación de energía es uniforme, el flujo es próximo al de pistón y el tiempo de residencia puede prolongarse con *gaps* entre los elementos; y configurando lazos, puede modificarse la recirculación del líquido para lograr condiciones óptimas en cuanto a retromezcla y tiempo de residencia.

También se emplean reactores de borbooteo con circulación tipo *air-lift*, donde el tubo interior se rellena con mezclador, y los reactivos se alimentan por la base; la retromezcla es así completa, aunque también pueden configurarse en cascada dentro de la columna, y permiten una fase líquida continua con grandes tiempos de residencia o contacto de elevadas cantidades de gas; también admiten suspensiones con sólidos.

Otra posibilidad es la combinación de tanque agitado y recirculación externa del líquido hacia un mezclador estático con admisión de gas a su entrada: este proporciona una mejor transferencia y aquel opera como tanque de tiempo de residencia y separador de gas.

En la práctica, los valores de  $k_L a$  para sistemas con mezcla estática pueden ser 10-50 veces superiores a uno convencional con igual consumo de energía, y por tanto mucho más compactos.

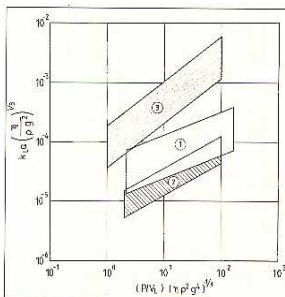


Fig. 4 Comparison of the  $k_L a$  values for a stirred loop reactor (1), a stirred vessel (2) and a Sulzer SMV mixer (3) for coalescing systems.

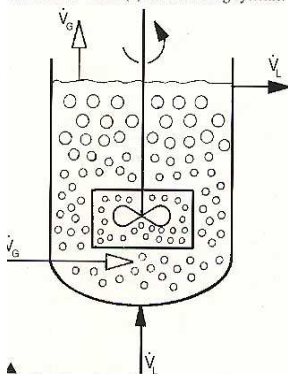


Fig. 5 Stirred vessel  
 ▭ Zone with high energy dissipation

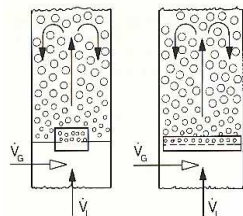


Fig. 6 Perforated plate (rhs), diaphragm (lhs).  
 ▭ Zone with high energy intake.

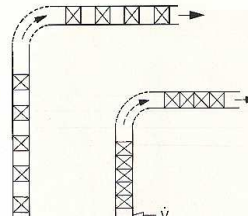


Fig. 7 Sulzer mixer in in-line configuration.

Fig. 8 Sulzer mixer in in-line configuration, mixing elements have gaps between them.

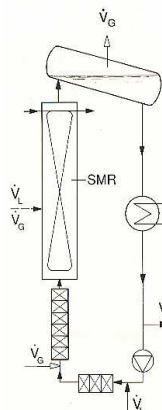


Fig. 9 Loop reactor with forced circulation.

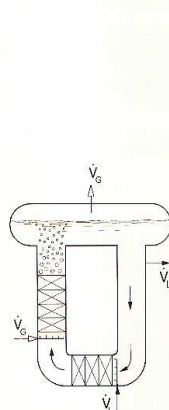


Fig. 10 Loop reactor with natural circulation.

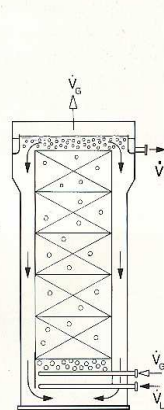
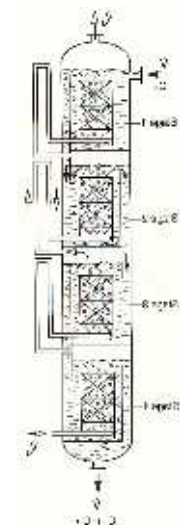
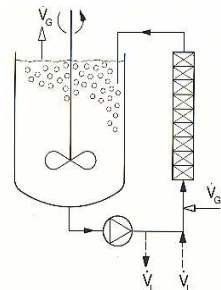


Fig. 11 Bubble reactor (loop reactor using the air lift principle).

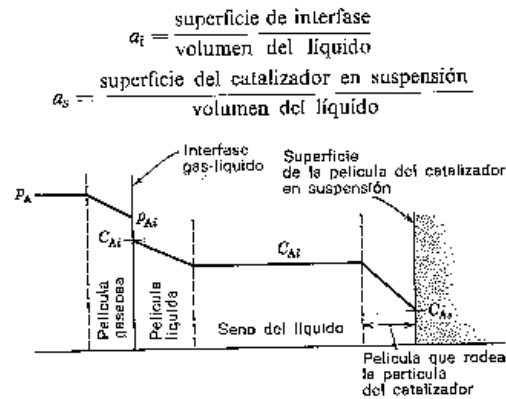


Reactores de tres fases

Si existen sólidos en suspensión, las burbujas de gas pasan a través del líquido hasta alcanzar la superficie sólida, actuando una serie de resistencias de las películas gaseosa y líquidas (en las interfases gas-líquido y líquido-sólido), además de la reacción del componente de la fase gaseosa con el del líquido sobre la superficie del catalizador. Suponiendo que el reactivo líquido (B) se encuentra en exceso para que la reacción pueda considerarse de primer orden respecto al gaseoso (A):

$$V_{AI} = -\delta n_A / V \delta t = k_{Ag} a_i (p_A - p_{Ai}) = k_{Al} a_i (C_{Ai} - C_{Al}) = k'_{Al} a_s (C_{Al} - C_{As}) = k_1 a_s C_{As}$$

$$V_{AI} = p_A / (1/k_{Ag} a_i + H_A/k_{Al} a_i + H_A/k'_{Al} a_s + H_A/k_1 a_s) \quad H = p/C \text{ (ley de Henry)}$$



Es importante saber en que interfase se encuentra la resistencia principal, lo que se determina modificando por separado el área de interfase gas-líquido y la cantidad de sólido en suspensión. Estos reactores en suspensión son típicos en las fermentaciones aerobias, que requieren mantener la concentración de oxígeno en el agua, con grandes áreas de interfase gas-líquido, y donde la resistencia controlante es generalmente la película líquida.

Las reacciones en presencia de catalizadores homogéneos transcurren por definición en una fase (normalmente líquida), aunque pueden considerarse en este contexto los procesos con disolución de gases. Los sistemas más importantes desarrollados recientemente tienen que ver con la interacción de complejos metálicos con moléculas orgánicas, que tiene que ver con el metal, su estado de oxidación, los ligandos y el medio de reacción. Las ventajas del empleo de catalizadores homogéneos en estos casos tienen que ver fundamentalmente con la utilización más efectiva del metal, en comparación con los procesos heterogéneos, debido al control cinético en lugar de la transferencia de masa, lo que permite unas condiciones más suaves y económicas, y un escalado más simple. Incluso con reactivos gaseosos, es posible y deseable operar bajo dicho régimen controlante de reacción, ya que su disolución es en general más fácil que la difusión en los poros como sucede en los catalizadores líquidos soportados.

Destilación catalítica

La destilación catalítica es asimismo un proceso de 3 fases que involucra la reacción en un sólido, de forma simultánea a una separación líquido-vapor. Se viene utilizando sobre todo en procesos de esterificación y eterificación, así como también en alquilaciones, nitraciones y amidaciones, para destilar los productos de reacción a medida que se forman y desplazar el equilibrio hacia la conversión total. Pueden emplearse una o más alimentaciones, con la zona reactiva en distintos lugares de la columna, y dependiendo del producto este puede salir tanto por su cabeza como por el fondo; con la introducción de un catalizador heterogéneo en la columna el sistema consta de tres fases.

El diseño de estos sistemas requiere del conocimiento de la cinética y equilibrio de la reacción, el comportamiento de las fases, y las características del equipo. Los perfiles de concentración en la columna constituyen una herramienta clave para el diseño, para cuyo desarrollo se emplean modelos de etapas, que combinan reacción y separación, pudiendo utilizarse aproximaciones de equilibrio o de velocidad.