

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SIMULACION DE UN REACTOR DE  
OXICLORACION DE ETILENO

Tesis que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN

INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)

P R E S E N T A

CARLOS GONZALEZ BARRETO



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

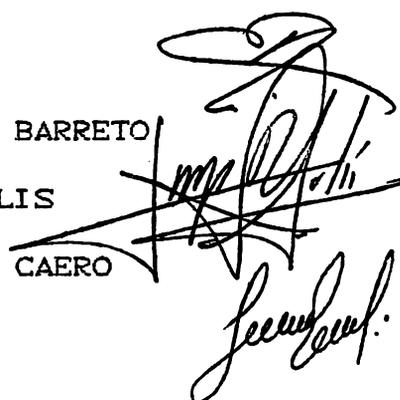
JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE:	DR. MARTIN HERNANDEZ LUNA
1er. VICEPRESIDENTE:	DR. ENRIQUE BAZUA RUEDA
SECRETARIO:	DR. JORGE RAMIREZ SOLIS
SUPLENTE:	DR. RAFAEL HERRERA NAJERA
SUPLENTE:	ING. JOSE ANTONIO ORTIZ RAMIREZ

LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

LABORATORIO DE INGENIERIA QUIMICA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA  
FACULTAD DE QUIMICA  
U. N. A. M.

SUSTENTANTE:	ING. CARLOS GONZALEZ BARRETO
ASESOR:	DR. JORGE RAMIREZ SOLIS
CO-ASESOR:	M. en C. LUIS CEDENO CAERO



Handwritten signatures of the jury members, including a large signature for Carlos Gonzalez Barreto and another for Jorge Ramirez Solis.

PARA DINA MYRNA

POR SU COMPRENSION, CARIÑO Y APOYO  
SIN LOS CUALES NO HUBIESE PODIDO  
ALCANZAR ESTA META

:

PARA CARLA IVETTE e ISRAEL  
PROMESAS TANGIBLES DE UN FUTURO MEJOR

DESEO AGRADECER INFINITAMENTE TODO EL APOYO RECIBIDO PARA LA  
CONSECUION DE ESTE TRABAJO DE PARTE DE LAS SIGUIENTES PERSONAS:

- DR. JORGE RAMIREZ SOLIS
- M. en C. LUIS CEDENO CAERO
- ING. ALEJANDRO VILLALOBOS HIRIART
- ING. ABELARDO GARCIA ARMIJO
- ING. OLIVERIO MORENO LAMONT

SEPAN USTEDES QUE SIN SU VALIOSA COLABORACION HUBIERA SIDO  
IMPOSIBLE LA TERMINACION DE ESTE TRABAJO.

;

## I N D I C E

1. - INTRODUCCION
2. - ANTECEDENTES
  - 2.1. - DESCRIPCION DEL PROCESO INDUSTRIAL
  - 2.2. - TERMODINAMICA
  - 2.3. - CINETICA
  - 2.4. - FLUIDODINAMICA
    - 2.4.1. - MODELOS
    - 2.4.2. - VELOCIDAD MINIMA DE FLUIDIZACION
    - 2.4.3. - DIAMETRO DE BURBUJA
3. - TRABAJO DESARROLLADO (OBJETIVOS)
  - 3.1. - TERMODINAMICA
  - 3.2. - CINETICA
  - 3.3. - FLUIDODINAMICA
    - 3.3.1. - SENSIBILIDAD PARAMETRICA
    - 3.3.2. - VELOCIDAD MINIMA DE FLUIDIZACION
    - 3.3.3. - DIAMETRO DE BURBUJA
4. - RESULTADOS
5. - CONCLUSIONES
6. - BIBLIOGRAFIA

## RESUMEN

Se presenta el estudio del comportamiento de un reactor de lecho fluidizado, que se utiliza para la oxiclорación del etileno; el estudio se divide en tres aspectos:

Fluidodinámica: Investigación bibliográfica y experimental de las características del lecho fluidizado, tales como velocidad mínima de fluidización, crecimiento de la burbuja, velocidad de arrastre.

Termodinámica: Estudio teórico de las propiedades de la mezcla reactivos-productos y de la composición en el equilibrio, así como de criterios fundamentales de operación.

Cinética: Investigación bibliográfica ha cerca de las expresiones cinéticas y los mecanismos de reacción actualmente propuestos para esta reacción.

Con la información anterior, se propone el uso de un modelo fluidodinámico para la representación del comportamiento del lecho fluidizado.

## ABSTRAC

This thesis presents an study of the behavior of the ethylene oxychlorination fluidized bed reactor. The study has been divided in three parts:

Hidroynamics: Bibliographic and experimental study of the principals fluid bed characteristics such as minimum fluidization velocity, bubble growth and carryover velocity.

Thermodynamics: Study of the thermodynamic properties of reactants and products as well as the equilibrium product distribution.

Kinetics: Bibliographic study of the kinetic expressions and reaction mechanisms proposed in the literature for this reaction.

With the above information a model which adequately represent the reactor behavior is proposed.

## LISTA DE FIGURAS INCLUIDAS

Página	D e s c r i p c i ó n
4	Diagrama de proceso de oxiclорación (Pajaritos, Ver.)
13	Variación de la actividad con el contenido metálico
24	Modelo de Davidson-Harrison
30	Modelo de Kunii-Levenspiel
35	Modelo de Kato-Wen (ensamblaje de burbujas)
54	Flujo pistón (Davidson-Harrison)
56	Tanque Agitado (Davidson-Harrison)
57	$U_0/U_{mf}=35.8$ (Davidson-Harrison)
58	$U_0/U_{mf}=17.9$ (Davidson-Harrison)
59	$U_0/U_{mf}=11.9$ (Davidson-Harrison)
61	$D_b=16$ (Davidson-Harrison)
61	$D_b=4$ (Davidson-Harrison)
61	$U_0/U_{mf}=35.8$ (Kunii-Levenspiel)
61	$U_0/U_{mf}=17.9$ (Kunii-Levenspiel)
61	$U_0/U_{mf}=11.9$ (Kunii-Levenspiel)
61	$D_b=16$ (Kunii-Levenspiel)
61	$D_b=4$ (Kunii-Levenspiel)
62	$dp=0.005$ (Kato-Wen)
62	$dp=0.010$ (Kato-Wen)
62	$dp=0.015$ (Kato-Wen)
62	$U_0/U_{mf}=10$ (Kato-Wen)
62	$U_0/U_{mf}=20$ (Kato-Wen)
62	Coefficiente cinético (Kato-Wen)
63	Velocidad mínima de fluidización (experimental)
63	Influencia de la temperatura sobre $U_{mf}$
68	Aparato para la determinación de Velocidad de arrastre
69	Velocidad de arrastre (experimental)
69	Análisis de cribado de catalizador
69	Aparato para determinación de Diámetro de burbuja
69	Desarrollo de la burbuja a $U_0=4.7$ cm/s
69	Desarrollo de la burbuja a $U_0=9.4$ cm/s
69	Desarrollo de la burbuja a $U_0=14.7$ cm/s
69	Desarrollo de la burbuja a $U_0=18.7$ cm/s
70	Desarrollo de burbuja con obstáculos $U_0=9.4$ cm/s
70	Desarrollo de burbuja con obstáculos $U_0=14.7$ cm/s
70	Desarrollo de burbuja con obstáculos $U_0=18.7$ cm/s
70	Comparación del desarrollo de la burbuja
70	Comparación desarrollo de burbuja con obstáculos
70	Comparación por efecto de obstáculos $U_0=9.4$ cm/s
70	Comparación por efecto de obstáculos $U_0=14.7$ cm/s
70	Comparación por efecto de obstáculos $U_0=18.7$ cm/s
72	Modelo de Davidson-Harrison
72	Modelo de Kunii-Levenspiel
72	Modelo de Kato-Wen (ensamblaje de burbujas)

## LISTA DE TABLAS INCLUIDAS:

Página	Descripción
39	Relaciones para la velocidad mínima de fluidización
43	Relaciones para el diámetro de burbuja
45	Relaciones para el diámetro máximo estable
48	Datos termodinámicos de componentes
49	Calores de reacción
50	Energía de Gibbs para las reacciones
51	Listado de las composiciones de diseño
52	Conversion del HCl
52	Constante cinética de la reacción principal
53	Constantes cinéticas para otras reacciones

## 1- INTRODUCCION

El Monómero de Cloruro de Vinilo (MCV), base de fibras sintéticas y plásticos, se produce en nuestro país a razón de 180 mil toneladas anuales, según datos de 1988. Sin embargo la demanda interna del producto es muy superior, lo cual arroja un déficit que cobra especial importancia cuando se analiza desde el punto de vista económico, ya que representa una muy importante salida de divisas.

El MCV se obtiene industrialmente mediante la pirólisis del 1,2 Dicloroetano (DCE), y este a su vez se produce mediante dos procesos industriales:

- a).- Cloración directa del Etileno.
- b).- Oxidación del Etileno.

El proceso de oxidación del etileno aporta cerca del 50% de la cantidad del DCE que se destina a la producción de MCV. De acuerdo a las normas operativas de las plantas industriales para la producción de MCV, es necesario alimentar aproximadamente 3 toneladas de DCE a un horno de pirólisis para obtener una de MCV. Así pues resulta claro que deben buscarse y perfeccionarse métodos de producción de DCE que permitan manejar grandes volúmenes de reactivos y productos más fácilmente.

En el reactor industrial de lecho fluidizado se tiene un control eficiente de la temperatura mediante serpentines de enfriamiento y los reactivos se alimentan a control de flujo y presión. Sin embargo existen diversos problemas operativos dignos de tomarse en cuenta como son:

1.- la pérdida de catalizador: dentro del lecho catalítico por efecto de la atrición se producen constantemente partículas finas (diámetro menor de 20 micrones), que son arrastradas fuera del reactor junto con los productos de la reacción, esta es una pérdida normal y no sobrepasa los 35 Kg/día de operación. Sin embargo si la velocidad de los gases dentro del reactor es alta comienzan a arrastrarse partículas más gruesas, provocando con ello que baje rápidamente el inventario de catalizador pudiendo llegar, en caso extremo, a provocarse canalizaciones dentro del lecho catalítico.

2.- apelmazamiento del catalizador: el catalizador está compuesto por  $\text{CuCl}_2$  soportado en alúmina y con diámetros de partícula que van desde los 20 hasta aproximadamente 100 micrones. Sin embargo bajo ciertas condiciones operativas puede provocarse que más de dos partículas catalíticas se adhieran entre sí (aglomeren), y

formen una macropartícula. Este fenómeno no solo provoca el cambio de las propiedades fluidodinámicas del catalizador sino también provoca el taponamiento de los conos ciclónicos recolectores de partículas y conduce a una intolerable pérdida de catalizador por arrastre (pudiendo conducir en caso extremo a la necesidad de suspender temporalmente la operación del reactor).

3.- control de temperatura: el control de la temperatura normalmente es muy eficiente y permite una operación segura del reactor en un rango razonablemente amplio de cargas (flujos, presiones y temperaturas), sin embargo pueden llegar a presentarse problemas de transferencia de calor debido al ensuciamiento de las superficies de los serpentines de enfriamiento provocado por la deposición de catalizador ó por corrosión.

4.- corrosión: los gases reactivos se alimentan a diferentes condiciones de presión y temperatura al reactor, pero siempre deberá vigilarse que la mezcla gaseosa tenga una temperatura superior a la de rocío del agua a las condiciones de presión del reactor (aproximadamente 420 K), ya que de lo contrario se provocaría la condensación del agua y una muy severa corrosión al equipo debido a la presencia de HCl.

El objetivo de la presente tesis es el estudio de las características del catalizador ( $U_{mf}$ ,  $U_t$ , área superficial, tamaño de partícula, etc.), relacionadas con el proceso de oxiclación de etileno, así como la fluidodinámica de un lecho fluidizado bidimensional y tridimensional para este proceso, además de la simulación del reactor empleado en el proceso de oxiclación de etileno en Pajaritos, Ver., con el fin de entender y en la medida de lo posible mejorar la operación que actualmente se sigue en esta planta.

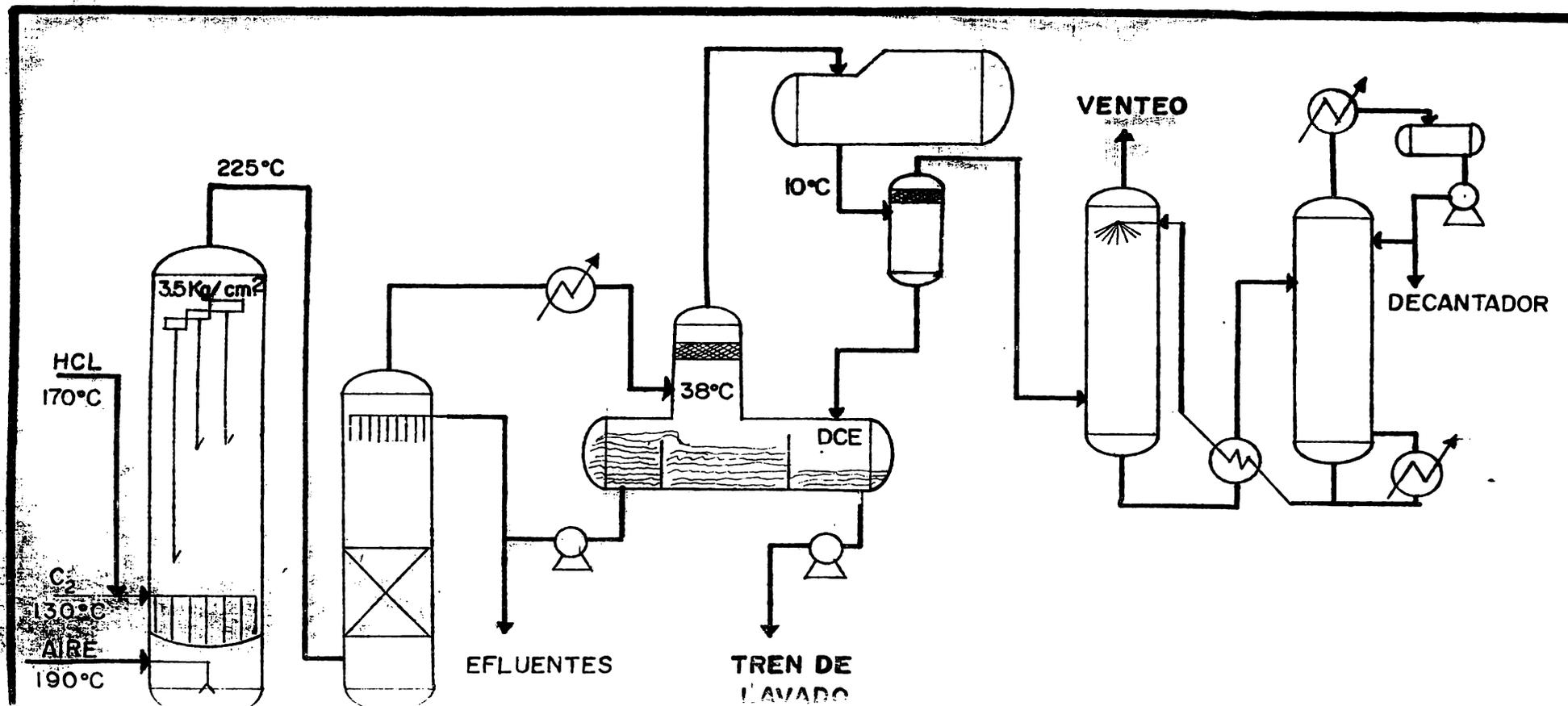
Se compararán las predicciones teóricas de tres de los modelos más reportados en la literatura (Davidson-Harrison, Kunii-Levenspiel y Kato-Wen), con datos disponibles de la operación real del reactor de Petróleos Mexicanos con el fin de interpretar de una forma más completa y correcta la información recopilada durante la operación del reactor.

## 2.- ANTECEDENTES

### 2.1.- DESCRIPCION DEL PROCESO

#### GENERALIDADES

Con el fin de enmarcar la operación del reactor de lecho fluidizado dentro de la unidad de oxiclación de etileno, vamos a hacer una breve descripción del proceso como un todo.



REACTOR

APAGADO

DECANTADOR

DIAGRAMA DE PROCESO (OXICLORACION) FIGURA I

CARLOS GONZALEZ BARRETO

TESIS DE MAESTRIA

U.N.A.M. 1989

La oxiclорación, es un proceso industrial para la obtención de Dicloroetano y requiere de alimentaciones de: Etileno, Acido Clorhidrico y Aire (u Oxigeno), las cuales se reciben de: una planta de Etileno, la sección de pirólisis de DCE y purificación de vinilo y, por último el aire, de la atmosfera previa filtración.

El ácido, etileno y oxígeno del aire, reaccionan conforme los gases pasan a través de una cama catalítica fluidizada para formar DCE y agua. Los gases y el catalizador arrastrado pasan a través de un ciclón de tres etapas para remover los finos de catalizador, los cuales se retornan a la cama catalítica.

Los gases que abandonan el reactor pasan por una columna de apagado caliente donde el acido remanente se lava con agua recirculada. La acumulacion neta de agua en el fondo de la torre de apagado se drena y se envia a limite de baterias para su posterior tratamiento.

Los gases que pasan por la torre de apagado caliente se envian a un condensador de DCE crudo donde se enfrian, y el DCE y agua se condensan, y posteriormente se descargan en un decantador de DCE crudo. La fase acuosa en el decantador se bombea como agua de recirculacion hacia la torre de apagado caliente y la fase organica (DCE crudo) se bombea hacia un tren de lavado caustico o bien hacia almacenamiento de DCE crudo y humedo.

Los gases frios que abandonan el decantador, pasan a través de un enfriador con refrigerante (Chiller) y hasta un absorbedor donde el DCE se absorbe en una corriente descendente de solvente. Los gases del domo del absorbedor se descargan hacia un sistema de desfogue y de ahi a la atmósfera. La mezcla DCE-solvente, del fondo de la columna absorbidora se envia a un agotador donde el DCE se recupera por destilación a vacio en el domo y se retorna al decantador de DCE, y el solvente limpio se recupera por los fondos de la torre agotadora para regresarlo al domo de la torre absorbidora.

De una forma sencilla podemos dividir la unidad de oxiclорación en secciones, las cuales se describen a continuación:

Alimentación de etileno: los vapores de etileno se introducen a la unidad de oxiclорación a  $18.55 \text{ Kg/cm}^2 \text{ m}$ . Dentro de la unidad se precalienta en un intercambiador de calor con vapor de  $10.55 \text{ Kg/cm}^2 \text{ m}$ . La temperatura de salida se regula automáticamente a  $130 \text{ C}$  mediante un controlador de temperatura. La presión de alimentación del etileno al reactor R-1 se mantiene en  $7 \text{ Kg/cm}^2 \text{ m}$  y se introduce al reactor a través de unos distribuidores internos.

Alimentación de ácido clorhídrico: como ya mencionamos anteriormente, el ácido clorhídrico se recibe de la unidad de pirólisis de DCE (del domo de la torre de ácido), a una presión de 10 a 11  $\text{Kg/cm}^2\text{m}$  y se controla para alimentarlo al reactor (a través del mismo distribuidor que el etileno), a una presión de 5.5  $\text{Kg/cm}^2\text{m}$  y mediante un precalentador de carga a 190 C.

Alimentación de aire: el aire de la atmósfera se succiona a través de un filtro de tipo seco, con el fin de remover polvo y materiales extraños, y luego se comprime en un compresor de tipo centrífugo que descarga a una presión controlada de 5.6  $\text{Kg/cm}^2\text{m}$ . El aire se alimenta a una temperatura aproximada a los 170 C por el fondo del reactor.

→ El reactor R-1: es un recipiente cilíndrico vertical de acero al carbón que contiene un catalizador fluidizado. Está equipado con distribuidores de alimentación, serpentín de enfriamiento y ciclones. El aire se introduce por el fondo del reactor R-1 a través de un plato perforado y con copas de distribución. La mezcla de etileno y ácido se introduce al reactor mediante una tubería de distribución de tal forma que choca directamente con las copas de aire, asegurando un buen mezclado de los gases reaccionantes justo al inicio de la cama catalítica (no antes porque se daría lugar a la formación de mezclas explosivas).

Las alimentaciones combinadas fluyen hacia arriba a través del reactor y en presencia del catalizador fluidizado reaccionan para producir DCE. Las reacciones de cloración y oxidación son fuertemente exotérmicas, liberando grandes cantidades de calor que deberá removerse con el fin de prevenir temperaturas excesivamente altas en el reactor. Con este fin dentro del reactor se encuentran localizados tubos verticales de enfriamiento. Los tubos están dispuestos en varios pasos paralelos con 12 tubos en cada paso. Por dentro de los tubos circula gran cantidad de condensado para remover el calor necesario. Cabe aclarar que para el desarrollo del modelo se tomará la premisa de isotermicidad del lecho y, por lo tanto no se trabajará con la transferencia de calor (el modelo solo contempla el lecho fluidizado).

Ciclones: la mezcla de gases abandona la fase densa del lecho fluidizado y fluye hacia un juego de 3 etapas ciclónicas donde se remueve el catalizador arrastrado. Debido a que la carga de catalizador arrastrado es mayor al principio, el ciclón primario es el más largo de los 3 y opera a la velocidad más baja. Esta velocidad (cerca de 18  $\text{m/s}$ ), permite un grado relativamente alto de remoción de sólidos sin una excesiva atrición. Las 3 etapas ciclónicas incluyendo los interpasos y el vórtice colector de la primera etapa tienen un recubrimiento de cemento refractario con el fin de minimizar la erosión. Los gases calientes que abandonan el ciclón terciario se encuentran prácticamente libres de catalizador. La pequeña cantidad de catalizador

remanente en los gases efluentes del reactor son partículas extremadamente finas, de forma irregular y que exhiben mal comportamiento fluidodinámico. Las pérdidas normales de catalizador se estiman carcanas al 0.1 % de la carga catalítica del reactor por cada día de operación.

Torre de apagado caliente D-1: los gases calientes que abandonan el reactor se introducen por el fondo de la torre D-1 a 230 C aproximadamente y 3.8 Kg/cm<sup>2</sup>m. La sección inferior de la torre se encuentra empacada con anillos de porcelana. En esta sección los gases calientes se lavan a contracorriente con agua ácida que fluye de la parte alta de la columna. Los gases calientes se enfrían por evaporación de una pequeña cantidad del agua de lavado.

Los gases que salen de la sección empacada de la torre fluyen hacia la parte superior donde las trazas de HCl se remueven de los gases mediante agua (procedente del decantador M-1 más un pequeño repuesto), que se alimenta al plato del domo. La corriente de fondos de la columna se envía, a control de nivel, a la unidad de tratamiento de efluentes.

Recuperación de DCE: los gases efluentes de la torre de apagado fluyen a un condensador de DCE crudo, T-1, donde la mayoría del DCE y el agua se condensan y enfrían hasta 38 C. La corriente de salida fluye hacia el decantador de DCE crudo, M-1, donde el vapor y el líquido se separan. La fase orgánica se bombea hacia un almacenamiento intermedio ó hacia el tren de lavado cáustico. Los gases de venteo separados en el decantador se enfrían a 10 C mediante intercambio de calor con refrigerante en el enfriador de alimentación al absorbedor, T-2.

Como ya se mencionó anteriormente, el modelo objeto de este trabajo trata del comportamiento de la fase densa del lecho fluidizado exclusivamente ( su comportamiento hidrodinámico y cinético).

El catalizador: el catalizador utilizado para la síntesis del DCE es fácilmente fluidizable, altamente selectivo a la reacción de DCE y no fácilmente envenenable por impurezas en la alimentación. La fluidización produce un estado de agitación en el cuál la fase densa de la cama catalítica asemeja un líquido ebullente por cuanto a que adopta la forma del recipiente que lo contiene buscando su propio nivel y fluye libremente. La fase diluida de la cama consiste en pequeñas partículas cuya velocidad terminal es inferior a la velocidad del gas.

La turbulencia de las partículas catalíticas produce un contacto eficiente entre el catalizador, los gases de proceso, las paredes del reactor y los tubos del serpentín de enfriamiento, lograndose con todo ello una gran eficiencia en la transferencia de calor. Sin embargo aún cuando la turbulencia favorece el intercambio de calor y la transferencia de materia en el seno del lecho catalítico, es

cierto que también produce un desgaste sobre las partículas de catalizador y sobre las superficies metálicas. Durante la operación normal el catalizador sufre un cambio gradual en la distribución de tamaños de partícula por causa de la atrición y de la pérdida de partículas pequeñas. Estos cambios son graduales y se compensan por la adición de catalizador fresco hasta que las condiciones de equilibrio de las propiedades fluidodinámicas del catalizador se alcanzan.

La distribución de tamaños de partícula de un catalizador nuevo cambia conforme las partículas mayores se rompen. Los fragmentos mas pequeños, menores de 10 micrones de diametro, se pierden por el efluente del reactor. Una distribución de tamaños de partícula típica para un catalizador nuevo y uno equilibrado es como sigue:

TAMAÑO	N U E V O	EQUILIBRADO
de 60 a 90 micrones	12 % max.	1 - 4 %
de 45 a 60 micrones	45 - 65 %	55 - 70 %
de 20 a 45 micrones	20 - 35 %	25 - 35 %
hasta 20 micrones	1 - 5 %	1 %

Es deseable mantener un contenido mínimo de partículas de 45 micrones del 25 al 30 %, con el fin de asegurar una fluidización suave y uniforme. Aún cuando diariamente se pierden alrededor de 34 Kg de catalizador (como finos menores de 10 micrones), más finos se producen continuamente por atrición y de esta forma prevalece en forma aproximada la distribución de tamaños de partícula.

Regeneración del catalizador: durante la operación normal del catalizador debe controlarse rigurosamente la relación de cargas ácido/etileno en 1.92 molar. Si por alguna razón dicho valor se ve sensiblemente alterado en favor del ácido (por ejemplo a 2.0-2.1), durante 20 a 25 minutos, el catalizador empezara a aglomerarse dando lugar a arrastre importante de catalizador fuera del reactor. En la mayoría de los casos el procedimiento de regeneración involucra un incremento de la relación ácido/etileno hasta 1.6-1.7 molar durante 2 horas. Si esto no resultara satisfactorio puede ser necesario suspender las alimentaciones al reactor excepto el aire, y entonces fluidizar la cama solo con aire durante 8-12 horas a temperaturas cercanas a la de operación con el fin de provocar que desaparezca el apelmazamiento del catalizador.

La operación real: para una operación segura y eficiente del reactor industrial, todas las alimentaciones (flujos, presiones y temperaturas), se controlan automáticamente y se registran en forma continua. Así pues es posible controlar, con aceptable precisión y seguridad, los flujos de alimentación al reactor. La velocidad de los gases dentro del lecho catalítico se controla en el rango de 21 a 43 cm/s; velocidades de gas menores de 21 cm/s tienden

producir acanalamientos en el lecho, en tanto que velocidades mayores pueden conducir a un intolerable escape de sólidos fuera del reactor. El reactor está diseñado para operar a una presión en el domo de 3.2 a 3.9  $\text{cm}^2/\text{m}$ .

El distribuidor de los gases de alimentación consta de 120 orificios de 25.4 mm de diámetro cada uno. Otros datos importantes se proporcionan a continuación:

Temperatura promedio de gases alim.	170 C aprox.
Presión promedio de gases alim.	5.5 $\text{Kg}/\text{cm}^2$
Diámetro del reactor	290 cm
Diámetro exterior del serpentín	11.4 cm
Diámetro exterior del ciclón primario	22.0 cm
Densidad del lecho estático	1.04 $\text{g}/\text{cm}^3$
Densidad del lecho fluidizado	0.561 $\text{g}/\text{cm}^3$
Altura del lecho fluidizado	1407 cm

Al 100 % de carga, el flujo volumétrico total a la entrada del reactor (considerando gas ideal), es:

$$V = \frac{(991\ 840\ \text{mol}/\text{h})(0.082\ \text{l-atm}/\text{K mol})(170+273)\ \text{K}}{(6.51\ \text{Kg}/\text{cm}^2)(1\ \text{atm}/1.033\ \text{Kg}/\text{cm}^2)}$$

$$V = 1.588\ \text{m}^3/\text{s}$$

El área total transversal del reactor es:

$$A = \pi (2.9\ \text{m})^2/4 = 6.605\ \text{m}^2$$

El área que ocupan los ciclones y el serpentín es:

$$A_o = \pi(0.057\ \text{m}/\text{tubo})^2(120\ \text{tubos}) + (0.11\ \text{m})^2$$

$$A_o = 1.263\ \text{m}^2$$

Si consideramos un 10 % adicional debido a la presencia de tornados y soporteria diversa dentro del reactor, tenemos:

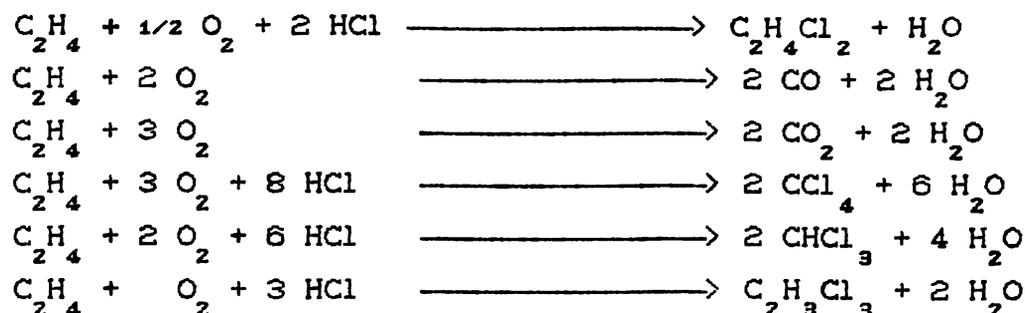
$$A_o = 1.389\ \text{m}^2$$

Por lo tanto el área neta de flujo es de  $5.216\ \text{m}^2$ . Con esto ya podemos calcular la velocidad superficial del gas:

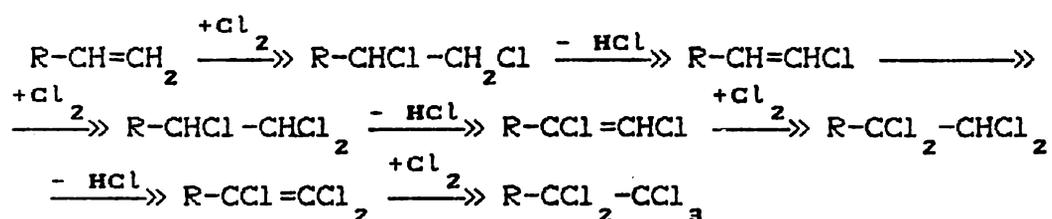
$$U_o = 1.588 / 5.216 = 0.304\ \text{m}/\text{s}$$

## 2.2. - Termodinámica

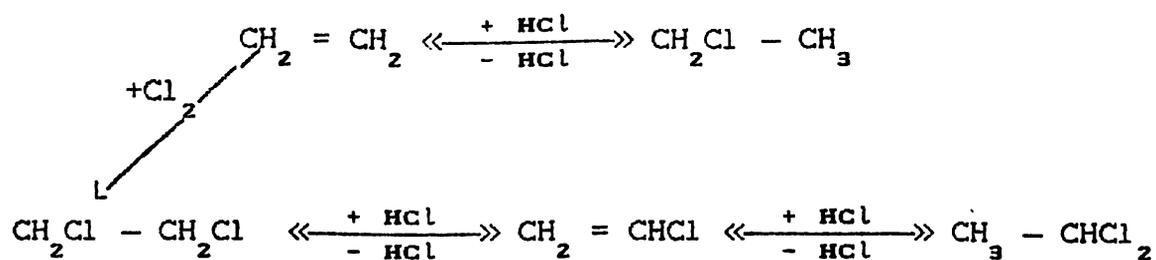
La mezcla reaccionante forma un sistema complejo de 6 reacciones posibles entre el etileno, oxígeno y ácido clorhídrico. Dicho sistema según lo establece la termodinámica alcanzará el equilibrio a las condiciones de presión y temperatura a que se halle sometido. El sistema de nuestro interés es el siguiente:



Tal como lo menciona Garcia de la Banda [1], los procesos de oxiclорación de hidrocarburos en general, están constituidos por una serie de reacciones de adición de  $\text{Cl}_2$  y posterior eliminación de  $\text{HCl}$ . Lo cual partiendo de una olefina conduce a través de las correspondientes parafinas y olefinas cloradas a productos con un creciente contenido de cloro. un esquema general para estos procesos es como el siguiente:



Las reacciones de cloración son muy exotérmicas y las reacciones de eliminación del ácido son moderadamente endotérmicas, siendo la reacción global exotérmica. Desde el punto de vista termodinámico, a bajas temperaturas son más estables las parafinas cloradas que las correspondientes olefinas cloradas. Esto hace que durante la oxiclорación a bajas temperaturas se pueda producir la adición de  $\text{HCl}$  al doble enlace. Así para el caso de la oxiclорación del etileno a bajas temperaturas tenemos en las primeras etapas:



Además de las reacciones que constituyen el proceso de oxiclорación, tienen lugar polimerizaciones de las olefinas y craqueo de reactantes y productos. También por hallarse presentes el hidrocarburo y el oxígeno, se producen reacciones de oxidación y oxi-deshidrogenación. Todas estas reacciones tienen una gran influencia ya que no solo disminuyen el rendimiento del proceso sino que también acortan drásticamente la vida útil del catalizador, por formación de depósitos de carbón. La coexistencia de todas las reacciones anteriormente mencionadas convierte al sistema en un conjunto complejo de reacciones cuyo equilibrio depende de un número elevado de variables. En el presente trabajo se determinará que restricción ó restricciones impone la termodinámica al sistema.

### 2.3. - Cinética

Los catalizadores utilizados para los procesos de oxiclорación generalmente son cloruros de metales de estados de oxidación variables y, en forma ocasional, óxidos. Los cloruros de cobre ó las mezclas de cloruro de cobre con cloruros alcalinos soportados en diferentes materiales, son los catalizadores más mencionados en la literatura. También se citan con alguna frecuencia las mezclas de cloruro de cobre y compuestos de tierras raras, el cloruro de hierro y su óxido.

La adición de pequeñas cantidades de cloruros alcalinos a los catalizadores de cobre, hace disminuir la volatilidad del cloruro cúprico, aumentando sensiblemente la vida del catalizador. En cuanto al soporte, probablemente el más utilizado sea la  $\gamma$ -alúmina, la cuál sometida a diferentes tratamientos térmicos antes de la impregnación con la fase activa da lugar a catalizadores que difieren en su superficie específica, volumen y distribución de poros y en sus propiedades superficiales. Dependiendo del proceso de oxiclорación y del producto deseado, la alúmina se someterá a diferentes tratamientos térmicos con el objeto de mejorar la actividad y/o selectividad del catalizador. Así, en la oxiclорación de benceno, reportado por Satterfield, un catalizador de cloruro cúprico (10 % en peso), soportado sobre  $\gamma$ -alúmina tratada a 600 C dio un 40 % de conversión de benceno y una selectividad a monoclorobenceno del 75 %, en tanto que con el mismo catalizador preparado con alúmina tratada a 800 C se obtuvo un 33 % de conversión de benceno y una selectividad del 80 % a monoclorobenceno, todo esto en condiciones análogas de operación.

Esto indica claramente que para cada sistema de reacción y requerimientos de productos es necesario optimizar la temperatura de tratamiento del soporte del catalizador, llegando incluso a temperaturas que suponen el cambio de cristalinidad de la  $\gamma$ -alúmina hacia la  $\alpha$ -alúmina.

García de la Banda indica que no es difícil preparar catalizadores de oxiclорación muy activos, pero dada la complejidad del sistema no es fácil la preparación de catalizadores selectivos a cada uno de los productos intermedios en la cadena de reacciones, sobre todo cuando el producto deseado es una olefina clorada.

Según este mismo autor, en un estudio teórico de las distintas posibilidades existentes para explicar como una variación en la temperatura de tratamiento previo del soporte podía influir en la selectividad, se llegó a admitir como posibles las siguientes hipótesis:

1.- La distinta porosidad del material a distinta conductividad térmica del catalizador y evaba a distintas temperaturas superficiales reales atalizador, para una misma temperatura del termopar. emente mayores temperaturas darian mayores grados de de la reacción hacia la derecha ó sea hacia productos S.

2.- Funcionaba la teoría clásica de Wheeler la selectividad en poros. De acuerdo con ella, al la distribución del radio de los poros en el soporte alores más pequeños, irian apareciendo productos cada clorados. Por lo tanto para los mismos valores de iables, catalizadores que contengan principalmnete e gran diámetro darian mayores selectividades hacia os iniciales de la cadena de reacciones que aquellos que predominen poros de diámetro menor.

3.- Al poner la misma concentración de fase sobre soportes de áreas diferentes se tenían es de fase activa de tamaño diferente. Las distintas tones de átomos ó moléculas de fase activa en puntos es, la existencia de mayores ó menores porcentajes s de índice elevado expuestas a los reactantes, etc. explicar diferencias en actividad y selectividad.

4.- Los tratamientos térmicos del soporte an su química superficial. Ello podria variar los e enlaces (en caso de formarse), del soporte con la a activa y sin lugar a dudas podria variar también ctividad.

En la oxiclорación de hidrocarburos se obtiene una ción de productos donde, si bién es fácil obtener idades elevadas para las etapas de adición ó ión consideradas independientemente ó incluso para ductos con elevado contenido de cloro , es difícil selectividades elevadas a los productos intermedios, ue estos sean las dicloro-parafinas que inician la

Uno de los problemas que plantea el empleo de adores de cloruro cúprico sobre  $\gamma$ -alúmina en procesos oración, es su rápida desactivación con el tiempo de n. Con el fin de minimizar este inconveniente un número de patentes describen la preparación de adores más estables ó más activos a temperaturas Estos catalizadores generalmente están constituidos las de cloruro de cobre con otros haluros metálicos. argo los trabajos científicos publicados sobre el e de la adición de estos cloruros en la oxiclорación mente escasos [1,3-5,62,63].

En el trabajo de Avila y Blanco [3], se tomó como patrón la oxiclорación de benceno y se estudio la ia de la adición de diferentes cloruros a los adores convencionales de cloruro cúprico sobre a. En la fig. 2 se presentan los valores de

conversión de benceno (moles de benceno transformados por cada 100 moles de benceno alimentados), frente al contenido metálico de cada catalizador expresado como átomos-gramo metálico por gramo de catalizador; es decir, los valores representados en las abcisas corresponden a la suma de las cantidades de cobre y del segundo metal presentes en un gramo de catalizador. En todos los casos la selectividad a monoclorobenceno fué superior al 90 % no observandose diferencias acusadas referibles a la presencia del segundo metal.

De la fig. 2 se pueden obtener las siguientes conclusiones: puede observarse que la adición de cantidades crecientes de LiCl no produce alteraciones apreciables en la actividad correspondiente al cobre presente en estos catalizadores. El papel principal del LiCl en esta caso, es el de agente estabilizante de la fase activa, según lo reporta Avila y Blanco [3].

De los diferentes cloruros alcalinos propuestos en la literatura como agentes estabilizantes, el de LiCl parece ser el más conveniente, pues tanto el KCl como el NaCl provocan una disminución de la actividad del catalizador. El análisis de los difractogramas de rayos X correspondientes a este tipo de catalizadores revelan la presencia tanto de KCl como de cristales de un cloruro de potasio y cobre dihidratado. Así pues el efecto inhibitorio ejercido por el KCl en estos catalizadores puede interpretarse como el resultado de la formación de dicha sal doble en la que el cobre se encuentra imposibilitado para ejercer su acción catalítica.

En los trabajos de Avila, Blanco y Soria [4] se reporta en forma independiente el comportamiento de los catalizadores de cloruro cúprico y cloruro de cerio soportados sobre alúmina. Estos catalizadores presentaron una actividad superior a la observada con los catalizadores de cobre y algún otro cloruro que contienen cantidades equivalentes de fase activa. Según puede observarse en la fig 2, la adición de pequeñas cantidades de cloruro de cerio produce un aumento brusco de la actividad hasta que se alcanza un máximo para una relación atómica Cu:Ce próxima a la unidad. Los difractogramas de rayos X mostraron que a medida que aumenta el contenido de cerio disminuyen las señales correspondientes a los hidroxiclорuros de cobre hasta desaparecer por completo para una relación atómica Cu:Ce=1. La desaparición de estas señales podría deberse, por lo menos en principio, a una mayor dispersión del cobre en la superficie del catalizador, actuando entonces el cerio como un agente dispersante.

Sin embargo el aumento de la actividad de los catalizadores de cobre y cerio no puede explicarse considerando únicamente un efecto dispersante por parte del cerio ya que, en estos catalizadores, el cobre se considera suficientemente disperso en la superficie. Además según los resultados de Avila [5], en un estudio cinético efectuado con este tipo de catalizadores se puso en evidencia que la

# VARIACION DE LA ACTIVIDAD CON EL CONTENIDO METALICO

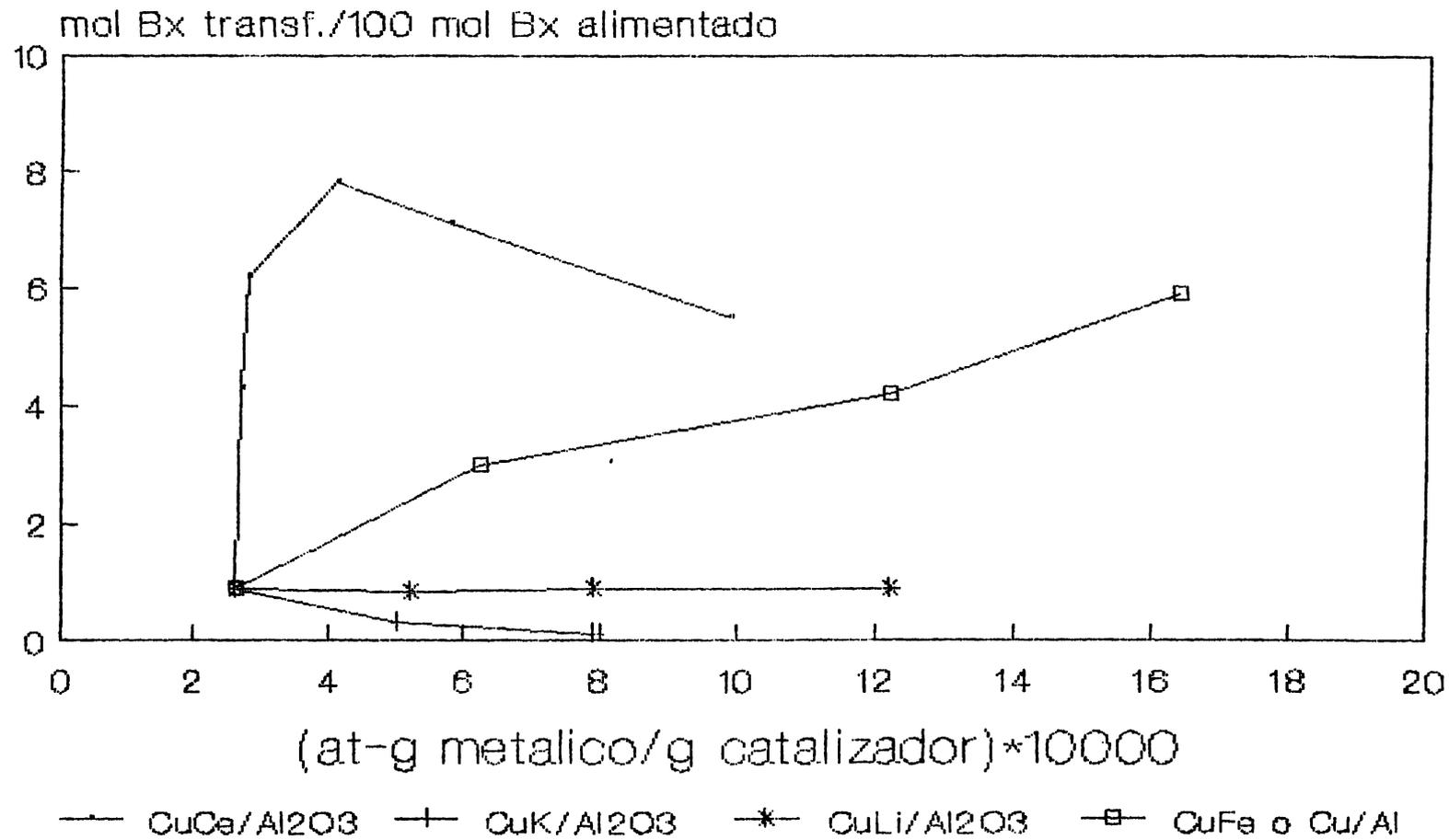


Figura 2

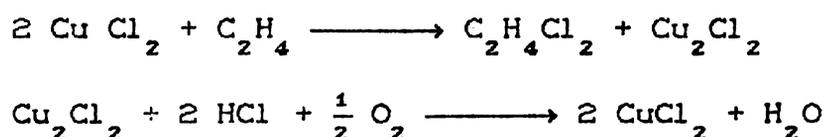
presencia de cerio interviene en el mecanismo de la reacción haciendo que la velocidad global del proceso sea independiente de la presión parcial del oxígeno y proporciona una gran estabilidad a los catalizadores. Por lo tanto, el efecto promotor del cerio podría explicarse más satisfactoriamente a través de la formación de una especie de Cu, Ce, Cl y OH en la que el cerio activa notablemente la reoxidación del cobre y evita su desactivación

En el presente trabajo se utilizará la información cinética disponible para el catalizador  $\text{CuCl}_2$  soportado en  $\gamma$ -alúmina, ya que tal es el catalizador industrial utilizado en el reactor de oxiclорación de etileno en Pajaritos, ver.

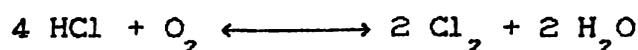
### Mecanismos de la Oxiclорación

Aún cuando las publicaciones científicas sobre cinética y mecanismo de la oxiclорación son escasas [56-60], existen grandes discrepancias entre los investigadores con respecto al mecanismo y por lo tanto, de la cinética que rige el proceso. Tal como lo apunta Zhernosek y col. [6,7] los principios cinéticos de la reacción de oxiclорación han sido insuficientemente estudiados. Las ecuaciones propuestas para la velocidad de reacción son empíricas y describen la cinética del proceso en regiones limitadas de presión parcial de los componentes.

Los conceptos del mecanismo de la reacción de oxiclорación llegan incluso ha ser contradictorios. Según Todo y col. [8] el mecanismo de la oxiclорación de etileno es:

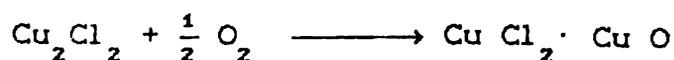


En el caso de un bajo grado de conversión de etileno, la velocidad global del proceso está limitada por la velocidad de reducción del cloruro cúprico a cuproso, en tanto que a alta conversión la etapa limitante es la reoxidación del cuproso a cúprico. Dicho en otras palabras, según estos autores la reacción de Deacon:



no es una etapa de la oxiclорación del etileno.

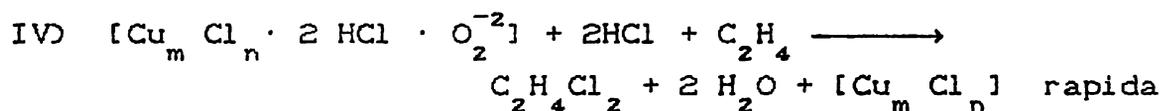
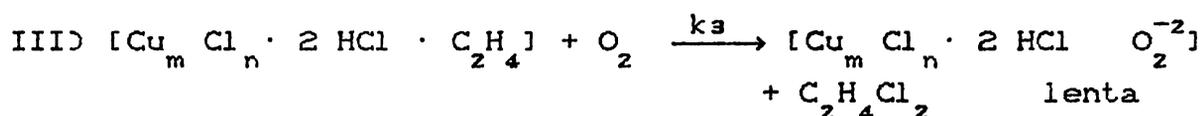
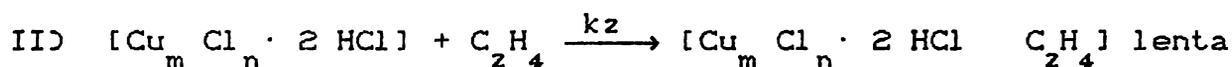
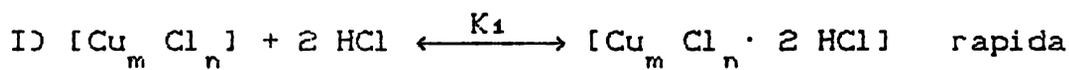
En el caso de Miyauchi y col. [9] la reacción de oxiclорación procede a través de la formación de un intermediario, el oxiclорuro de cobre:



Nosotros vamos aquí a describir con un poco más de detalle los mecanismos propuestos por dos grupos diferentes de investigadores, con el fin de comparar teorías y entender más fielmente las diferentes formas de enfocar el problema de la oxiclорación.

Zhernosek y col.

Se sabe que la reacción de oxiclорación se efectúa en una película ó gota de sal fundida sobre la superficie del portador, así como también se conoce la tendencia de las moléculas del cloruro cúprico a asociarse. Esto conduce a la formación de enlaces puente con la participación de iones cloruro, los "centros activos" se denotan como  $[\text{Cu}_m \text{Cl}_n]$ . Esta representación de la naturaleza de los "centros activos" de la sal fundida, como asociaciones, corresponde a la necesidad de la presencia de una capacidad para la coordinación de diferentes moléculas de reactivo, esto es para la formación de complejos mezclados:



para que la reacción ocurra.

La primera etapa en este esquema se supone rápida, en tanto que la segunda y la tercera se suponen lentas. Todas las siguientes etapas se suponen rápidas y entonces sus mecanismos no son significativos para la catálisis y bien pueden combinarse en una sola etapa (IV). El análisis de este mecanismo conduce a la siguiente ecuación para la velocidad de la reacción de oxiclорación.

$$r = \frac{K_1 k_2 P_{\text{HCl}}^2 P_{\text{C}_2\text{H}_4}}{1 + K_1 P_{\text{HCl}}^2 \left[ 1 + \frac{k_2 P_{\text{C}_2\text{H}_4}}{k_3 P_{\text{O}_2}} \right]} [=] \frac{\text{lt DCE}}{\text{lt cat. h}}$$

$$\ln K_1 = -7.27 + \frac{19\,300}{R T}$$

$$\ln k_2 = 24.87 - \frac{21\,400}{R T}$$

$$\ln k_3 = 12.87 - \frac{6\,200}{R T}$$

Para las condiciones de temperatura que prevalecen en el reactor industrial (508 K), los valores de las constantes cinéticas son como sigue:

$$K_1 = 147\,057.00$$

$$k_2 = 37.18$$

$$k_3 = 822.39$$

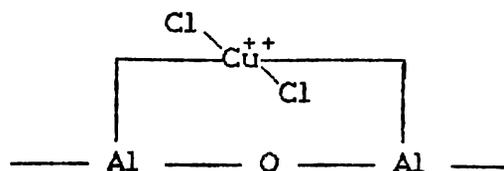
además tomando en cuenta que los valores de las presiones parciales de los reactivos a la entrada del reactor se encuentran en el mismo rango, podemos hacer el siguiente análisis: el término dentro del corchete en el denominador es aproximadamente la unidad debido a que  $k_2/k_3 = 0.045$ . Por otra parte el denominador prácticamente tiene el valor de  $K_1 P_{\text{HCl}}^2$ , ya que este es mucho mayor que 1. Por lo tanto podemos hacer algunas eliminaciones algebraicas para decir que:

$$r \cong k_2 P_{\text{C}_2\text{H}_4}$$

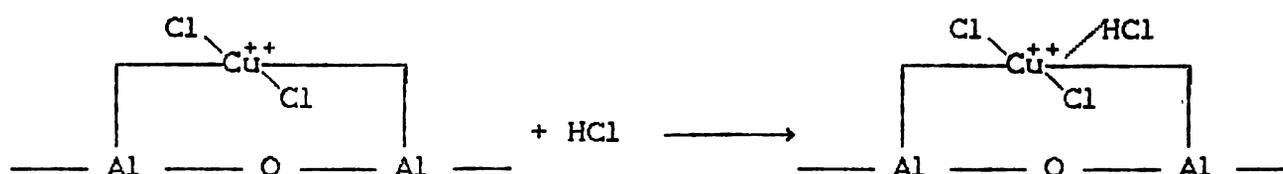
después de algunas manipulaciones algebraicas, será esta la expresión cinética que se utilizará en el modelo del reactor.

Youchang, Huixin y Ronghua.

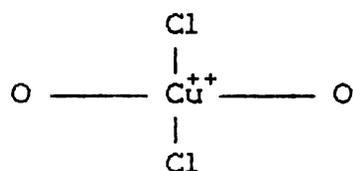
En general el cloruro cúprico tiene una estructura de cadena pero se demostró, mediante difracción de rayos X, que el cloruro cúprico depositado sobre  $\gamma$ -alúmina se encuentra disperso en una monocapa. Ya que el cobre tiene preferencia por una configuración cuadrada planar con cuatro coordinaciones, el cloruro cúprico en la superficie de la  $\gamma$ -alúmina deberá tener la siguiente configuración:



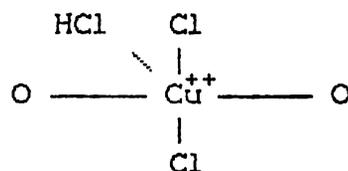
Pero aún es posible que el cobre tenga un número de coordinación de hasta 6. En presencia de HCl, el Cu puede adsorber HCl para formar 6 (ó hasta 6), configuraciones de coordinación como se muestra a continuación:



Así pues el contenido de cloro y la relación Cl/Cu del catalizador se incrementan. Entonces dos tipos de sitios activos pueden existir sobre la superficie de la  $\gamma$ -alúmina:



( I )

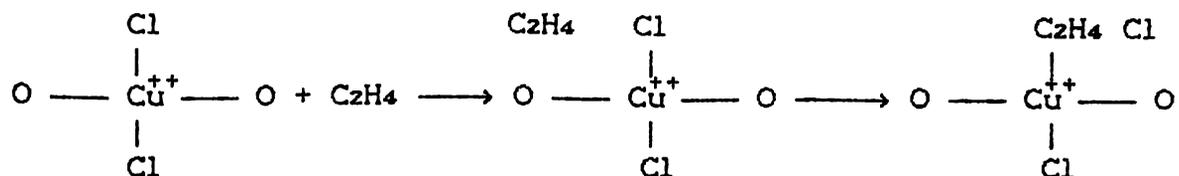


( II )

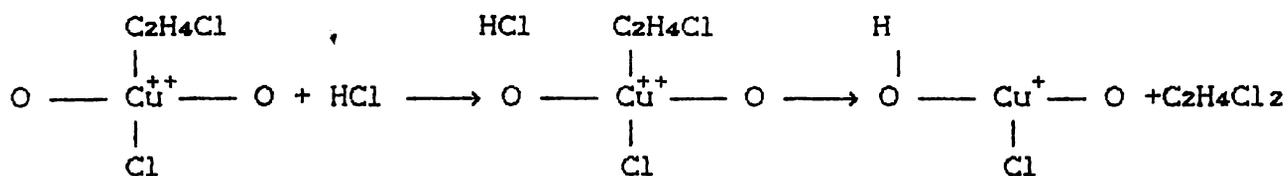
Tomando en cuenta los efectos estéricos y electrónicos, los sitios I y II exhiben diferentes habilidades para coordinarse con el etileno, así es que tienen diferentes actividades. Los experimentos indican que el catalizador con una gran relación Cl/Cu es menos activo. Esto significa que la actividad del sitio I es mayor que la del sitio II. Ya que el sitio II tiene más cloro circundando al cobre. Tomando en cuenta los efectos estéricos y electrónicos, es razonable esperar que el cobre en el sitio II esté más impedido para formar complejo con el etileno y por lo tanto, será menos activo. Esto es consistente con el hecho de que el catalizador tiene menos actividad cuando se le ha experimentado en una atmósfera rica en HCl.

El mecanismo catalítico de la oxiclорación en el presente, es aún tema de discusión. De lo reportado por Youchang y col. [10] se puede sugerir un mecanismo de coordinación, oxidación y reducción como sigue: el primer paso es la formación de un complejo de etileno con  $\text{Cu}^{++}$  en la superficie del catalizador y la activación del doble enlace en el etileno. Entonces el doble enlace del etileno,

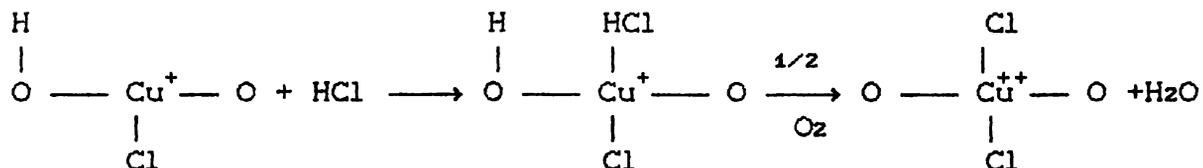
se abre para combinarse con el cloro vecino. Esto se muestra a continuación:



Tomando en cuenta que el enlace Cu-C es muy inestable, el etileno enlazado reaccionará inmediatamente con otro cloro vecino (posiblemente dado por el HCl), para formar el 1,2 DCE y el Cu<sup>++</sup> se reduce a Cu<sup>+</sup> simultáneamente:



La sugerencia de los investigadores se apoya en el hecho de que el Cu<sup>+</sup> se ha encontrado en el catalizador después de la reacción. El ion Cu<sup>+</sup> con un sitio vacante puede posteriormente adsorber HCl y entonces, reaccionar con el oxígeno para formar Cu<sup>++</sup> y agua:



de esta forma el ciclo catalítico se cierra.

## 2.4. - Fluidodinámica

La técnica de la fluidización tal como se le conoce hoy en día, nace con los trabajos principalmente de compañías petroleras Estadounidenses encaminados a buscar un proceso de craqueo catalítico mejor que el de lecho fijo que se había introducido en 1937. La experimentación inicial para descubrir un proceso mejorado empezó siguiendo la filosofía de operación del lecho fijo. Se pasaban vapores de aceite por uno de dos lechos hasta que el catalizador se ensuciaba con el carbón formado en la reacción y entonces, los vapores se alimentaban al lecho adyacente limpio, mientras se pasaba aire por el catalizador sucio para quemar el carbón depositado. Pronto se notó la necesidad de contar con otro método mejor que evitara la complejidad y el costo de estas operaciones intermitentes.

La colocación en serie de los dos lechos: el de reacción y el de regeneración, y el paso continuo de catalizador del uno al otro parecía un método claro para acercarse a la solución del problema. La experimentación inicial indicó que este sistema podría ser causa de considerables pérdidas por atrición del catalizador, a menos que se pudiera contar con medios de transporte neumático en lugar de mecánico. De este modo la investigación se encaminó al estudio del transporte neumático del catalizador.

Pronto se descubrió que para evitar una seria erosión y atrición se necesitaban velocidades gaseosas relativamente bajas. Esto llevó a la investigación de catalizadores en forma de polvo y finalmente, a la observación de que se podían mantener lechos espesos de polvo con pequeñas pérdidas por transporte, incluso con velocidades superficiales de gas mucho menores que la velocidad de sedimentación calculada de las partículas que formaban el lecho.

Se observó que a estas velocidades gaseosas, las partículas se agitaban considerablemente al ascender las burbujas del gas por el lecho en forma análoga a como hierve un líquido. Resumiendo, estos sencillos experimentos dieron vida a los conceptos actuales de lechos fluidizados.

Las camas fluidas, tal como se ha indicado [11,12] tienen ventajas y desventajas importantes:

### Ventajas:

1.- El flujo suave y cuasi-líquido de las partículas, permite una operación continua y automática con una fácil manipulación.

2.- El rápido mezclado de los sólidos conduce a condiciones aproximadamente isotérmicas a lo largo de todo el reactor. De aquí que la operación pueda controlarse simple y totalmente.

3.- La circulación de sólidos entre dos camas fluidizadas hace posible el transporte de grandes cantidades de calor producido ó requerido en grandes reactores.

4.- Es un método muy útil en operaciones a gran escala.

5.- Las velocidades de transferencia de calor y masa entre el gas y las partículas son altas cuando se comparan con otras formas de contacto.

6.- La velocidad de transferencia de calor entre una cama fluida y un objeto sumergido en ella es alta. De aquí que los cambiadores de calor colocados dentro de camas fluidas requieran áreas superficiales relativamente pequeñas.

#### Desventajas:

1.- El muy difícilmente descriptible flujo de gas con sus grandes desviaciones del flujo pistón y el "bypass" de los sólidos por las burbujas, representa un sistema de contacto ineficiente. Esto es especialmente serio cuando se requieren altas conversiones del reactivo gaseoso.

2.- El rápido mezclado de los sólidos en el lecho provoca tiempos de residencia no uniformes de los sólidos dentro del reactor. Para el tratamiento continuo de los sólidos esto da un producto no uniforme y bajas conversiones, especialmente en altos niveles de conversión. Sin embargo para un tratamiento del sólido por lotes, este mezclado es útil ya que da un producto sólido uniforme. Para reacciones catalíticas que continuamente capturan y liberan moléculas gaseosas de reactante, contribuye al retro-mezclado del reactante, afectando de este modo la selectividad de la reacción.

3.- Los sólidos frágiles se pulverizan y arrastran con el gas, entonces deberán reemplazarse.

4.- La erosión en recipientes y tuberías debida a la abrasión puede llegar ha ser seria.

5.- Para operaciones catalíticas a alta temperatura, la aglomeración y el sinterizado de las partículas finas puede hacer necesario disminuir la temperatura de operación, reduciendo la velocidad de reacción.

#### 2.4.1. - Modelos

No obstante las serias desventajas ennumeradas anteriormente, las ventajas asociadas con la fluidización han sido las responsables de su exitoso uso en las operaciones industriales.

Tal como lo mencionamos en líneas anteriores, una de las principales desventajas del uso del lecho fluidizado radica en la complejidad del patrón de flujo que presenta. Esta complejidad está íntimamente asociada con la presencia de burbujas rápidas ascendentes.

No es de extrañar entonces que se requiera tener un conocimiento más profundo de lo que ocurre en el lecho, si se pretende desarrollar modelos de flujo que permitan llegar a predicciones adecuadas. En particular hemos de conocer mejor el comportamiento de las burbujas ascendentes del gas ya que, muy probablemente, son ellas las que ocasionan la mayor parte de las dificultades.

Gracias a sus muy notables propiedades térmicas, los lechos fluidizados resultan particularmente útiles para efectuar reacciones catalíticas complejas y con gran intercambio de calor. Diversas reacciones de interés industrial tales como la síntesis de óxido de etileno, anhídrido maléico y acrilonitrilo, se efectúan normalmente en un lecho fluidizado. Aunque hay algunas excepciones como el proceso Scientific Design que para la reacción del óxido de etileno utiliza un lecho fijo.

Sin embargo y pese al avance de los conocimientos relativos a la fluidización, el diseño y escalamiento de este tipo de reactores es aún en gran medida empírico.

En los últimos veinte años se han desarrollado modelos del comportamiento del reactor cada vez más sofisticados, con el fin de facilitar su diseño y escalamiento, aunque no todos han sido probados en condiciones satisfactorias. Los modelos desarrollados hasta ahora pueden clasificarse en dos grupos diferentes:

a).- Modelos simples basados en correlaciones empíricas generalmente obtenidas con equipos de pequeña escala.

b).- Modelos basados en la dinámica de las burbujas, los cuáles describen el comportamiento del reactor en términos de la física y la fluidodinámica conocida de los lechos fluidizados. Entre estos podemos incluir los modelos desarrollados por los siguientes investigadores:

- Davidson y Harrison
- Kuni y Levenspiel

- Rowe y Partridge
- Orcutt
- Potter
- Kato y Wen

Como ya mencionamos anteriormente, en el presente trabajo se utilizarán los modelos de Davidson-Harrison, Kunii-Levenspiel y Kato-Wen, por ser los modelos más reportados en la literatura.

### MODELO DE DAVIDSON-HARRISON ( Fig. 3)

Se basa en el hecho de que, en la fluidización heterogénea, se tiene el gas fluyendo en dos formas a saber:

a).- En una fase relativamente desprovista de partículas sólidas generalmente llamada LA BURBUJA.

b).- En una fase pesada y muy rica en partículas sólidas llamada LA EMULSION.

Así pues el modelo considera el fenómeno de transferencia de masa entre la fase burbuja y la fase emulsión. Este modelo se basa [13,14] en las siguientes suposiciones:

1.- Todo el gas que entra al lecho a una velocidad  $U_0$  se divide entre la fase emulsión, en donde la velocidad es  $U_{mf}$ , y la fase burbuja en donde la velocidad es  $U_0 - U_{mf}$ . Esto es debido a que la fase emulsión y la fase burbuja son mutuamente excluyentes.

2.- El aumento en la altura del lecho,  $H - H_0$ , con respecto a la altura inicial del lecho fijo,  $H_0$ , se debe al volumen total de las burbujas en el lecho.

3.- La fase burbuja no lleva partículas y se desplaza hacia arriba en flujo tapón. No hay posibilidad de reacción catalítica en esta fase.

4.- Como una consecuencia de la suposición anterior la reacción solamente ocurre en la fase emulsión, en la cuál se encuentran todas las partículas catalíticas.

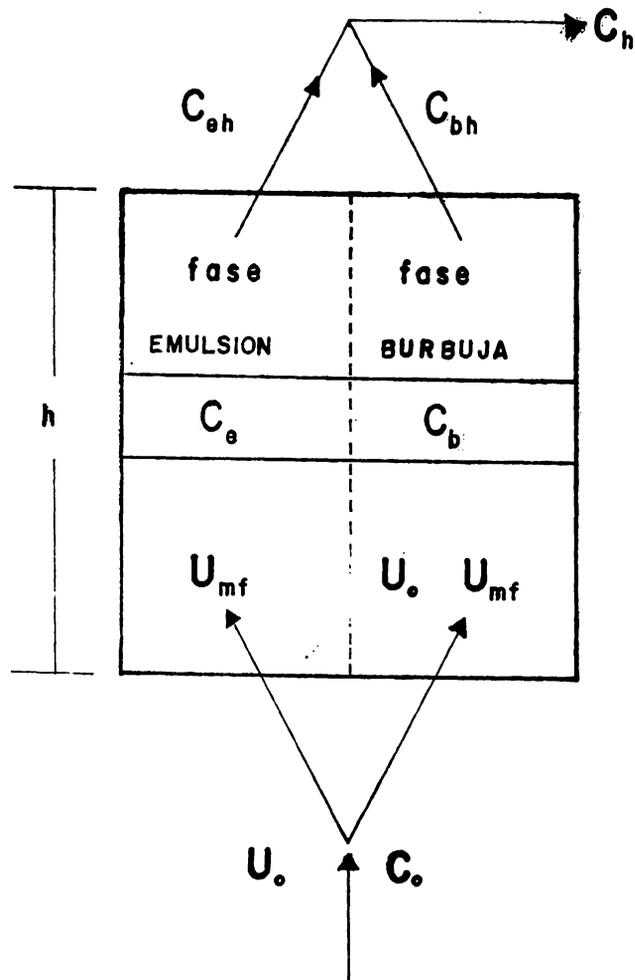
5.- La fase emulsión puede considerarse en flujo tapón ó completamente agitado.

6.- La transferencia de masa entre la fase burbuja y la fase emulsión ocurre mediante flujo cruzado,  $q$ , y por difusión a través de la envolvente de la burbuja, cuya área es  $S$ . El coeficiente de transferencia de masa está dado entonces por:  $Q=q+K_gS$ . Donde  $K_g$  es un coeficiente de transferencia de masa por difusión.

7.- La altura en el lecho fluidizado,  $H$ , se relaciona con la altura del lecho estático,  $H_0$ , mediante el número de burbujas por unidad de volumen del lecho,  $N$ , y el volumen promedio de burbuja,  $V$ , mediante la siguiente ecuación:

$$H = \frac{H_0}{1 - N V}$$

# MODELO DE DAVIDSON - HARRISON



**FIGURA 3**

CARLOS GONZALEZ BARRETO

TESIS DE MAESTRIA

U.N.A.M. 1989

Además de los parámetros cinéticos el modelo de Davidson y Harrison requiere del coeficiente de transferencia,  $Q$ , del volumen de la burbuja, la velocidad del gas y de la velocidad mínima de fluidización.

A continuación vamos a presentar el desarrollo matemático del modelo de Davidson y Harrison, tanto para el caso de una sola reacción de primer orden, como para el caso de varias reacciones paralelas con ordenes diferentes a la unidad. Esto con el fin de utilizar dicho desarrollo en el modelo fluidodinámico respectivo.

MODELO DE DAVIDSON-HARRISON  
PARA UNA REACCION  
DE PRIMER ORDEN

El balance de materia en la altura diferencial, para la fase burbuja, conduce a:

$$(q + K_g S)(C_e - C_b) = U_b V \frac{dC_b}{dY}$$

El modelo admite dos diferentes tipos de flujo en el lecho: pistón y completamente mezclado. Para una reacción de primer orden, un balance global da:

FLUJO PISTON

$$U_{mf} \frac{dC_e}{dY} + (U_o - U_{mf}) \frac{dC_b}{dY} + k C_e (1 - N V) = 0$$

TANQUE AGITADO

$$N V U_b (C_o - C_e) [1 - \exp(-Q h / U_b V)] + U_o (C_o - C_e) = k h C_e (1 - N V)$$

y si definimos:

$$\begin{aligned} U_b &= U_o - U_{mf} & k' &= k h_o / U_o \\ B &= 1 - U_{mf} / U_o & X &= Q h / U_b V \end{aligned}$$

con las condiciones frontera:

$$C_b (Y = 0) = C_o$$

$$\frac{dC_b}{dY} (Y = 0) = 0$$

puede obtenerse:

FLUJO PISTON

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_o} &= \left( \frac{1}{m_1 - m_2} \right) \left( m_1 \left[ 1 - \left[ \frac{U_{mf}}{U_o} \right] \left[ \frac{h}{X} \right]^{m_2} \right] \exp(-m_2 h) \right. \\ &\quad \left. - m_2 \left[ 1 - \left[ \frac{U_{mf}}{U_o} \right] \left[ \frac{h}{X} \right]^{m_1} \right] \exp(-m_1 h) \right) \end{aligned}$$

$$m_{1,2} = \frac{(X + k') \pm [(X+k')^2 - 4(1-B) k' X]^{1/2}}{2 h (1 - B)}$$

MEZCLA COMPLETA

$$\frac{C}{C_o} = B \exp(-X) + \frac{[1 - B \exp(-X)]^2}{k' + 1 - \exp(-X)}$$

MODELO GENERALIZADO DE DAVIDSON Y HARRISON  
(FLUJO PISTON)

La generalización del modelo se refiere a la consideración de más de una reacción presente en el sistema, así como a la posibilidad de que esas reacciones tengan ordenes diferentes a la unidad. A partir de la expresión matemática del modelo de Davidson-Harrison (D-H), y tomando en cuenta que el sistema tiene presentes tres reactivos (Etileno, Acido Clorhídrico y Oxígeno), se pueden generar las siguientes expresiones:

$$U_{mf} \frac{dC_{Ee}}{dZ} + (U_o - U_{mf}) \frac{dC_{Eb}}{dZ} + (1 - NV) \sum_{i=1}^{\sigma} k_i C_{Ee}^l C_{Oe}^m C_{Ae}^n = 0 \quad \dots (a)$$

$$U_{mf} \frac{dC_{Oe}}{dZ} + (U_o - U_{mf}) \frac{dC_{Ob}}{dZ} + (1 - NV) \sum_{i=1}^{\sigma} k_i C_{Ee}^l C_{Oe}^m C_{Ae}^n = 0 \quad \dots (b)$$

$$U_{mf} \frac{dC_{Ae}}{dZ} + (U_o - U_{mf}) \frac{dC_{Ab}}{dZ} + (1 - NV) \sum_{i=1}^{\sigma} k_i C_{Ee}^l C_{Oe}^m C_{Ae}^n = 0 \quad \dots (c)$$

donde:

E » Etileno

O » Oxígeno

A » Acido

e » emulsión

k » coeficiente cinético

b » burbuja

i » reacción i-ésima

l, m y n exponentes de las concentraciones.

1-NV » es la fracción de volumen de cama ocupado por los sólidos.

Como se ha mencionado anteriormente, este modelo considera que en la fase burbuja, no existe reacción química, por lo tanto podemos escribir:

$$\left. \frac{dC_{Jb}}{dZ} \right|_{z=0} = 0 \quad \dots (d)$$

J » cualquier reactivo.

Por otra parte, la expresión para la transferencia de materia entre la burbuja y la emulsión, establece que:

$$(q + K_g S)(C_e - C_b) = U_b V \frac{dC_b}{dZ} = Q (C_e - C_b) \quad \dots (e)$$

Luego entonces:

$$\frac{dC_b}{C_e - C_b} = \frac{Q}{U_b V} dZ \quad X \equiv \frac{Q Z}{U_b V} = \int_{C_{b0}}^{C_b} \frac{dC_b}{C_e - C_b}$$

é integrando se tiene que:

$$X = \ln \left[ \frac{C_e - C_{b0}}{C_e - C_b} \right] ; \quad \text{o bien:}$$

$$C_b = C_e - (C_e - C_{b0}) e^{-X}$$

La forma numérica de evaluar el sistema de ecuaciones (a),(b) y (c) es el siguiente: (tomando al etileno como ejemplo)

1. - Evaluar:

$$-\frac{dC_{Ee}}{dZ} = \frac{(1 - NV) \sum_{i=1}^{\sigma} k_i C_{Ee} C_{Oe} C_{Ae}}{U_{mf}} + \frac{(U_o - U_{mf})}{U_{mf}} \frac{dC_{Eb}}{dZ}$$

tomando en cuenta la condición (d).

2. - Lo antes determinado representa la velocidad de reacción puntual del sistema sobre el plato distribuidor. Si, con esta velocidad, se permite que la conversión avance una diferencial ( $\Delta x$ ), entonces se puede escribir:

$$-\frac{dC_{Ee}}{dZ} \cong \frac{C_{Ee}^f - C_{Ee}^i}{Z_f - Z_i} = -\frac{\Delta x C_{Ee}^o}{Z_f - Z_i}$$

donde:  $f$  » condición final

$i$  » condición inicial

$C_{Ee}^o$  » concentración de etileno en la emulsión y sobre el plato distribuidor.

$$\text{Por lo tanto:} \quad Z_f = \frac{\Delta x C_{Ee}^o}{dC_{Ee}/dZ} + Z_i$$

$$C_{Ee}^f = (Z_f - Z_i) \frac{dC_{Ee}}{dZ} + C_{Ee}^i$$

3. - Conocido el valor de  $Z_f$ , se puede hacer uso de las ecuaciones (a), (b) y (c) para evaluar  $dC_{Jb}/dZ$ . Así pues:

$$\frac{dC_{Jb}}{dZ} \cong \frac{C_{Jb}^f - C_{Jb}^i}{Z_f - Z_i}$$

y despejando :

$$C_{jb}^f = (Z_f - Z_i) \frac{dC_{jb}}{dZ} + C_{jb}^i$$

4.- Si  $Z_f <$  altura del lecho fluidizado entonces se retorna al paso #1, en caso contrario se da por terminado el procedimiento.

## MODELO DE KUNII-LEVENSPIEL (Fig. 4)

Este modelo, también conocido como modelo de lecho ebullente, se basa en algunas de las suposiciones del modelo de Davidson-Harrison y consiste en un modelo de fluidización heterogénea de tres fases:

a).- La primera fase constituida por burbujas grandes y rápidas totalmente libres de partículas sólidas.

b).- La segunda fase formada por una nube que rodea la parte superior de la burbuja y por una estela que rodea la parte inferior; esta fase se considera rica en sólidos.

c).- La tercera fase es la llamada emulsión, muy rica en sólidos, la cuál es atravesada por una burbuja y su entorno. En la fig. 4 se presenta el esquema de las tres fases del modelo de Kunii y Levenspiel.

Dependiendo de la velocidad de la burbuja, los sólidos de la fase emulsión pueden llegar a tener una velocidad igual a cero ó incluso diferente de cero y dirigida hacia abajo. A la par con el movimiento de sólidos hacia abajo, puede presentarse también el flujo de gas hacia abajo en la emulsión [14]. Las bases de este modelo son las siguientes:

1.- Aún a pesar de que dentro de la burbuja no hay partículas sólidas, si puede ocurrir una reacción química.

2.- El gas que no reacciona dentro de la burbuja, que es la mayoría, puede transferirse al entorno de la misma burbuja.

3.- En el entorno de la burbuja, nube y estela, puede haber reacción química.

4.- Las especies que no reaccionaron en el entorno de la burbuja, pueden transferirse a la emulsión.

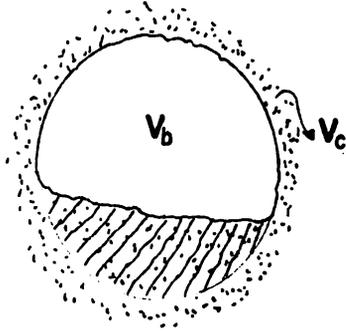
5.- En la fase emulsión reacciona la totalidad de las especies transferidas.

Además de las constantes cinéticas necesarias este modelo requiere de la evaluación de cinco parámetros:

a).-  $\gamma_b$  es la fracción de los sólidos que se encuentran presentes en la burbuja. Se trata pues de un coeficiente casi siempre despreciable que al multiplicarlo por la constante cinética de la reacción considerada proporciona el avance de la reacción en la fase burbuja.

b).-  $K_{bc}$  es el coeficiente de transferencia de

# MODELO KUNII LEVENSPIEL



SEGUN ROWE PARTRIDGE (1965)

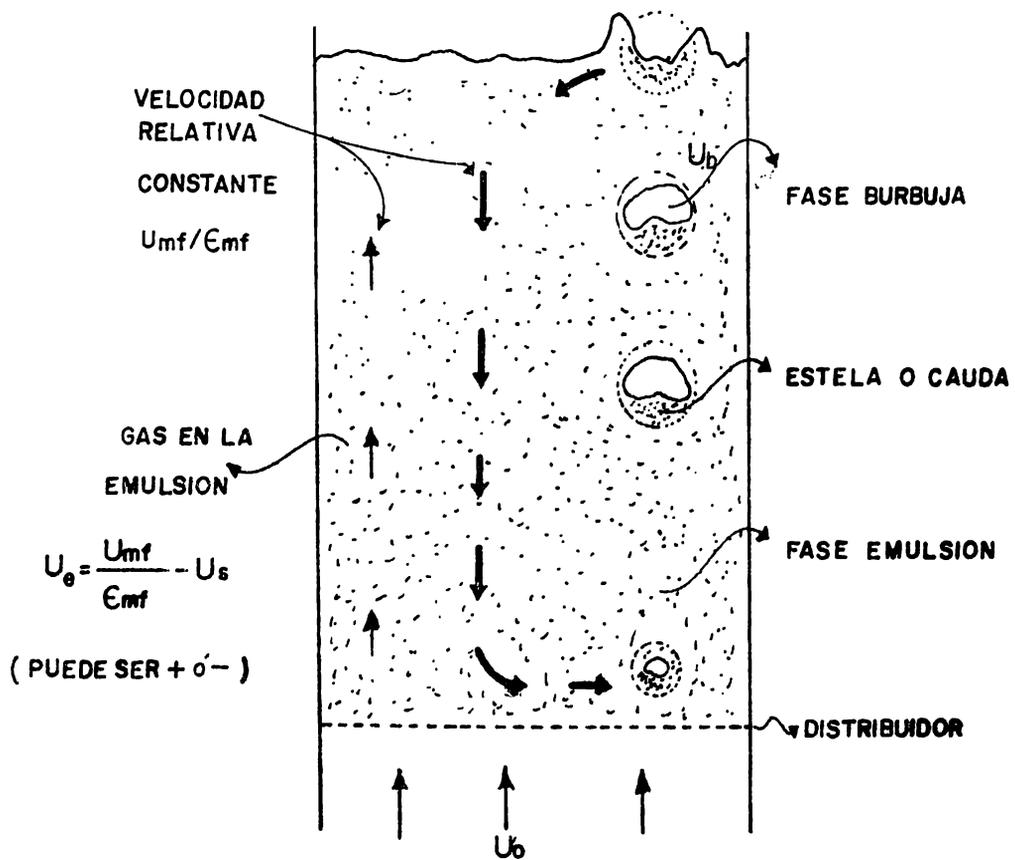


FIGURA 4

CARLOS GONZALEZ BARRETO

TESIS DE MAESTRIA

U.N.A.M. 1989

masa entre la burbuja y su entorno, la nube.

c).-  $\gamma_c$  es la fracción de los sólidos que se encuentran presentes en la nube. Entonces se trata de un coeficiente de valor no muy alto, y de ningún modo despreciable, que al multiplicarlo por la constante cinética de la reacción considerada proporciona el avance de la reacción en la nube.

d).-  $K_{ce}$  es el coeficiente de transferencia de masa entre la nube y la emulsión.

e).-  $\gamma_e$  es la fracción de los sólidos que se encuentran presentes en la emulsión. Se trata pues de un coeficiente de valor próximo a la unidad, que al multiplicarlo por la constante cinética de la reacción correspondiente, proporciona el avance de la misma en la fase emulsión.

Al igual que para el modelo de Davidson y Harrison, en esta parte vamos a presentar el desarrollo matemático del modelo de Kunii y Levenspiel, con el fin de hacer uso de este desarrollo en el modelo respectivo.

MODELO DE KUNII - LEVENSPIEL  
PARA UNA REACCION  
DE PRIMER ORDEN

El coeficiente global de transporte, tomando en cuenta todas las resistencias, se expresa como:

$$K_f = \gamma_b k + \frac{1}{\frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{\gamma_c k + \frac{1}{\frac{1}{K_{ce}} + \frac{1}{\gamma_e k}}}}$$

El modelo solo considera la posibilidad de flujo totalmente mezclado en ambas fases (por separado), por tanto:

$$\ln(1-X) = -K_f \Theta$$

$$\Theta = \frac{h}{U_b} = \frac{h_o (1-\varepsilon)}{U_{br} (1-\varepsilon_{mf})}$$

$$U_{br} = 0.711 (g D_b)^{1/2}$$

$$U_b = U_o - U_{mf} + U_{br}$$

$$K_{bc} = 4.5 \frac{U_{mf}}{D_b} + 5.85 \left( \frac{D_o^2 g}{D_b^5} \right)^{1/4}$$

$$K_{ce} = 6.78 \left( \frac{\varepsilon_{mf} D_o U_b}{D_b^3} \right)^{1/2}$$

$$\gamma_c = (1-\varepsilon_{mf}) \left( \frac{3 U_{mf}}{\varepsilon_{mf} U_{br} - U_{mf}} + \alpha \right)$$

$$\gamma_e = \frac{(1-\varepsilon_{mf})(1-\delta)}{\delta} - (\gamma_c + \gamma_b)$$

$$0.001 < \gamma_b < 0.01 \quad \text{y} \quad 0.25 < \alpha < 0.47$$

$$\delta = \frac{U_o - U_{mf}}{U_b - U_{mf} (1-\alpha)} = \frac{U_o - U_{mf}}{U_b} = 1 - \frac{U_{br}}{U_b}$$

MODELO GENERALIZADO DE  
KUNII LEVENSPIEL

Segun este modelo hidrodinámico, la reacción se puede efectuar tanto en la fase burbuja como en la nube o en la emulsion. Nuevamente consideramos que el sistema consta de tres reactivos y tomamos como ejemplo al etileno. Podemos escribir:

$$-U \frac{dC_{Eb}}{dZ} = \gamma_b \sum_{i=1}^{\sigma} k_i C_{Eb}^{li} C_{Ob}^{mi} C_{Ab}^{ni} + K_{Ebc} (C_{Eb} - C_{Ec}) \quad (a)$$

$$K_{Ebc} (C_{Eb} - C_{Ec}) = \gamma_c \sum_{i=1}^{\sigma} k_i C_{Ec}^{li} C_{Oc}^{mi} C_{Ac}^{ni} + K_{Ece} (C_{Ec} - C_{Ee}) \quad (b)$$

$$K_{Ece} (C_{Ec} - C_{Ee}) = \gamma_e \sum_{i=1}^{\sigma} k_i C_{Ee}^{li} C_{Oe}^{mi} C_{Ae}^{ni} \quad (c)$$

Pudiendose escribir expresiones análogas para los demas reactivos (acido clorhidrico y oxigeno). Por lo tanto para la resolución del problema general se puede escribir:

$$-U \frac{dC_{Eb}}{dZ} = \gamma_b \sum_{i=1}^{\sigma} k_i C_{Eb}^{li} C_{Ob}^{mi} C_{Ab}^{ni} + \gamma_c \sum_{i=1}^{\sigma} k_i C_{Ec}^{li} C_{Oc}^{mi} C_{Ac}^{ni} + \gamma_e \sum_{i=1}^{\sigma} k_i C_{Ee}^{li} C_{Oe}^{mi} C_{Ae}^{ni} \quad (1)$$

$$-U \frac{dC_{Ob}}{dZ} = \gamma_b \sum_{i=1}^{\sigma} k_i C_{Eb}^{li} C_{Ob}^{mi} C_{Ab}^{ni} + \gamma_c \sum_{i=1}^{\sigma} k_i C_{Ec}^{li} C_{Oc}^{mi} C_{Ac}^{ni} + \gamma_e \sum_{i=1}^{\sigma} k_i C_{Ee}^{li} C_{Oe}^{mi} C_{Ae}^{ni} \quad (2)$$

$$-U \frac{dC_{Ab}}{dZ} = \gamma_b \sum_{i=1}^{\sigma} k_i C_{Eb}^{li} C_{Ob}^{mi} C_{Ab}^{ni} + \gamma_c \sum_{i=1}^{\sigma} k_i C_{Ec}^{li} C_{Oc}^{mi} C_{Ac}^{ni} + \gamma_e \sum_{i=1}^{\sigma} k_i C_{Ee}^{li} C_{Oe}^{mi} C_{Ae}^{ni} \quad (3)$$

donde:

E » Etileno

O » Oxigeno

A » Acido

e » emulsion

k » coeficiente cinetico

b » burbuja

i » reaccion i-ésima

l, m y n exponentes de las concentraciones.

Puede notarse que, sobre el plato distribuidor en cualquier instante, se conocen todos los datos del lado derecho de las ecuaciones (1), (2) y (3). Por lo tanto se propone el siguiente método de resolución de este grupo de

ecuaciones:

1.- En la superficie del plato distribuidor se conocen las concentraciones de todos los reactivos en las tres fases.

2.- Se evalúa  $dC_b / dZ$  para cada uno de los reactivos.

3.- Se considera que esa velocidad de cambio permanece constante al incrementar la altura en una diferencial.

4.- Se evalúa el cambio de  $C_b$  para cada reactivo. (sustituyendo las diferenciales por deltas).

5.- Haciendo uso de los valores de los coeficientes de transporte de masa, se calculan las nuevas concentraciones en nube y emulsión para cada uno de los reactivos. (ecs. a, b y c).

6.- Se evalúan los incrementos de las concentraciones de los reactivos en la nube y emulsión, provocados por el transporte de materia desde la burbuja.

7.- Si ya se alcanzó la altura del lecho fluidizado, entonces se da por terminado el procedimiento, en caso contrario (con los nuevos valores), se retorna al paso 2

## MODELO DE KATO-WEN (Fig. 5)

El modelo de Kato-Wen, también llamado de "ensamblaje de burbujas", se basa en la suposición de existencia de burbujas de tamaños diferentes y variable. En el desarrollo de este modelo para el flujo de un gas a través de un lecho fluidizado, basado en el ensamblaje de burbujas, se harán las siguientes simplificaciones:

1.- El lecho fluidizado puede representarse por "n" compartimientos en serie. La altura de cada compartimiento es igual al tamaño promedio de cada burbuja, a la altura correspondiente del lecho.

2.- Cada compartimiento está invariablemente formado por dos fases: burbuja y emulsión. El patrón de flujo de gas a través de la burbuja y de la emulsión se considera de mezcla completa para cada fase por separado.

3.- El espacio hueco dentro de la emulsión se considera igual al que posee el lecho en las condiciones de mínima fluidización. La velocidad de ascensión del gas en la fase emulsión es  $U_e$ .

4.- Se supone que la fase burbuja esta formada por burbujas esféricas rodeadas por una nube, también esférica. El diámetro de la burbuja y de la nube pueden evaluarse mediante [73]:

$$\left[ \frac{R_c}{R_b} \right]^3 = \frac{U_b + 2 U_{mf} / \epsilon_{mf}}{U_b - U_{mf} / \epsilon_{mf}}$$

La fracción hueca dentro de la nube se considera igual a la de la fase emulsión.

5.- El volumen total de gas presente en cualquier momento en el lecho, puede expresarse por:

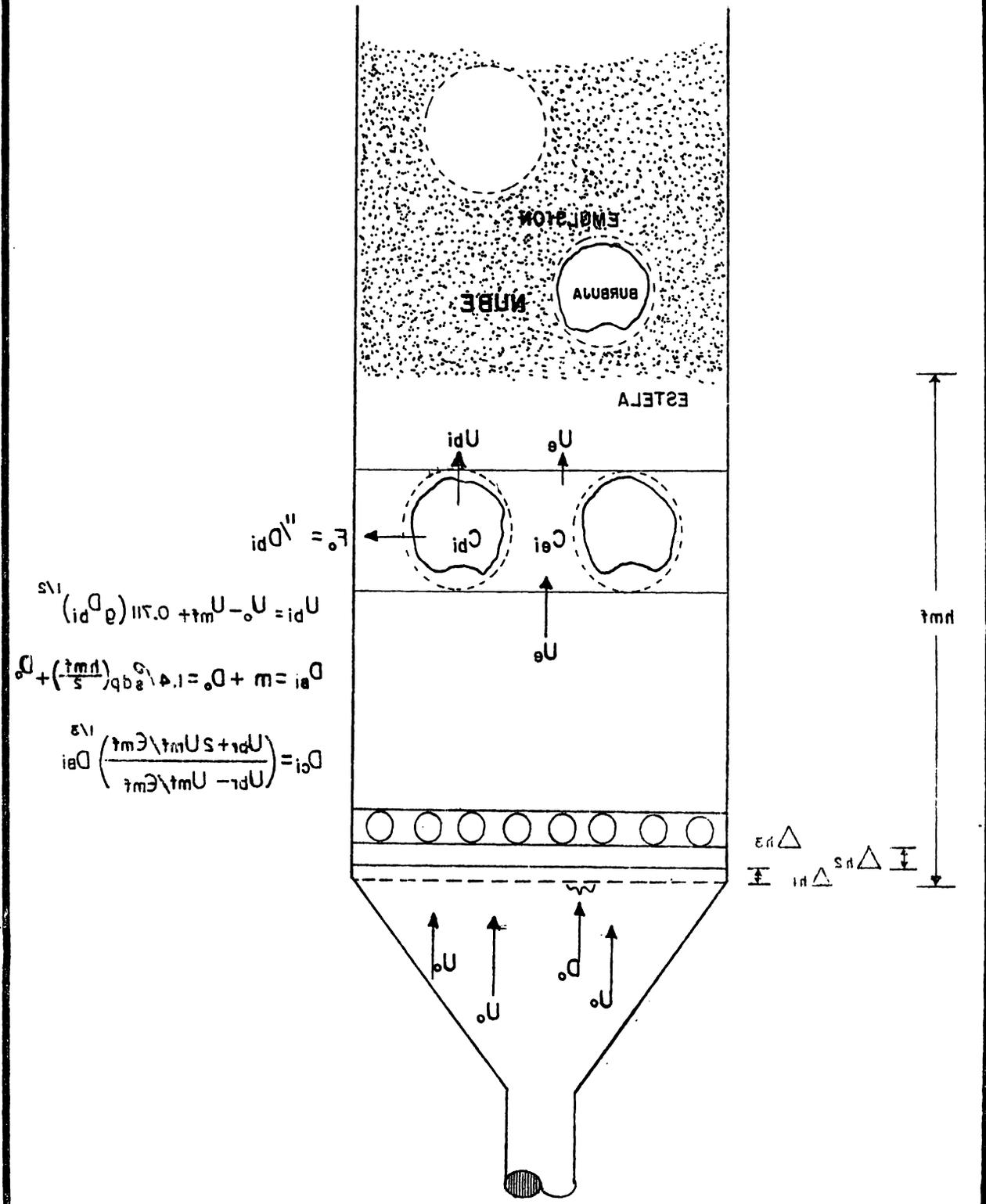
$$V = (H - H_0) * A_t$$

6.- Entre las dos fases hay intercambio de gas. El coeficiente de intercambio promedio por unidad de volumen es:

$$F_d = F_0 + K'M$$

7.- Se considera que las burbujas crecen continuamente a través del lecho hasta alcanzar un "tamaño máximo estable",  $D_{bs}$ , ó hasta alcanzar el diámetro del propio lecho.

# MODELO DE KATO WEN



CARLOS GONZALEZ BARETO  
 TESIS DE MAESTRIA  
 U.N.A.M. 1981

FIGURA 2

$$D_{bs} = \left[ \frac{U_t}{0.711 \text{ g}^{0.5}} \right]^2$$

8.- El lecho invariablemente se mantiene bajo condiciones de isothermicidad.

A continuación se encuentra el desarrollo matemático del modelo de Kato-Wen.

MODELO GENERAL DE  
ENSAMBLAJE DE BURBUJAS

Este modelo, como ya se apuntó antes, el lecho fluidizado puede dividirse en varios compartimientos cuyos tamaños varían de acuerdo con el diámetro promedio de la burbuja. Luego entonces, los balances de materia se efectúan entre uno y otro de los compartimientos. Dichos balances se pueden expresar de la siguiente manera:

Para la burbuja

$$(S U C_b)_{n-1} = (F'_o V_b (C_b - C_{e0}))_n + (r_b V_c)_n + (S U C_b)_n \dots\dots(1)$$

Para la emulsion

$$(F'_o V_b (C_b - C_{e0}))_n = (r_e V_e)_n \dots\dots(2)$$

En general, se puede escribir para los tres reactivos:

$$(S U C_b)_{n-1} = (S U C_b)_n + \left[ V_c \sum_{i=1}^{\sigma} k_i C_{Eb}^{li} C_{Ob}^{mi} C_{Ab}^{ni} \right]_n + \left[ V_e \sum_{i=1}^{\sigma} k_i C_{Ee}^{li} C_{Oe}^{mi} C_{Ae}^{ni} \right]_n \dots\dots(3)$$

donde:

E » Etileno

O » Oxígeno

A » Acido

e » emulsion

k » coeficiente cinetico

b » burbuja

i » reaccion i-ésima

l, m y n exponentes de las concentraciones.

La ecuación #2 se puede reagrupar:

$$C_{en} = \frac{C_{bn}}{\left(1 + \frac{k V_{en}}{F'_{on} V_{bn}}\right)} \equiv \frac{C_{bn}}{A} \dots\dots(4)$$

sustituyendo (4) en (1), se tiene:

$$C_{bn} = \frac{(S U C_b)_{n-1}}{F'_{on} V_{bn} (1 - 1/A) + k V_{cn} + (S U)_n} \dots\dots(5)$$

## 2.4.2. - VELOCIDAD MINIMA DE FLUIDIZACION

La velocidad mínima de fluidización es la mínima velocidad de los gases necesaria para que las partículas que forman el lecho se mantengan suspendidas en la corriente gaseosa. Esta velocidad está determinada únicamente por las características del sólido fluidizado y por las características del medio de fluidización. No tiene nada que ver con la geometría del lecho.

En la literatura se encuentran muchos reportes que tratan de la medida y/o correlación de la velocidad mínima de fluidización. En lo que sigue, se dará una visión un tanto extensa, aunque no exhaustiva, de las correlaciones disponibles en este aspecto.

La caída de presión a través del lecho se considera como la suma de dos términos: uno viscoso y cinético el otro. Cuando se trata de partículas pequeñas y altas temperaturas, es decir números de Reynolds pequeños, el término viscoso es el que predomina sobre el cinético y este último, puede despreciarse. Para el caso contrario, partículas grandes a bajas temperaturas, Reynolds altos, el término cinético es el único importante. A partir de estos conceptos se han desarrollado infinidad de correlaciones para estimar la velocidad mínima de fluidización,  $U_{mf}$ . Vease la Tabla 1.

La ecuación de Wen y Yu [27] puede aplicarse sobre partículas grandes ó pequeñas y en un amplio rango de números de Reynolds, con un error máximo aproximado del 30 % [27,53]. En los trabajos de Ranga, Pattipati y Wen [54] se propone que la  $U_{mf}$  decrece con el incremento de la temperatura, para partículas pequeñas (menores de 0.2 cm). En tanto que se incrementa para partículas grandes. También demostraron estos investigadores que la  $U_{mf}$  no es una función de la temperatura.

Es fácil notar que, para un sistema determinado, el problema de la estimación adecuada de la velocidad mínima de fluidización no está resuelto del todo y que aún hace falta mucha mayor comprensión del fenómeno para poder sistematizar y racionalizar el conocimiento actual sobre el tema.

TABLA 1

VELOCIDAD MINIMA DE FLUIDIZACION

AUTOR	E C U A C I O N	RANGO
[ 17 ]	$U_{mf} = \frac{\epsilon^3 \psi^3 dp^2 (\rho_s - \rho_g) g}{144(1-\epsilon) \mu_g}$	---
[ 18 ]	$U_{mf} = \left[ \frac{dp^2 \psi^2 g}{18\mu_g} \right] (\rho_s - \rho_g) \left[ \frac{\epsilon_{mf}^5}{1+0.5(1-\epsilon_{mf})} \right]$	$Re_p < 2$
	$U_{mf} = 0.171 dp \psi \left[ \frac{\epsilon_{mf}}{1-\epsilon_{mf}} \right] \left[ \frac{g^2 \rho_s \epsilon_{mf}}{\mu_g (1-\epsilon_{mf}) (1+0.5(1-\epsilon_{mf}))} \right]$	$Re_p > 2$
[ 19 ]	$U_{mf} = \left( \frac{\mu_g}{\rho_g dp} \right) \left\{ \left[ (25.25)^2 + 0.0651 Ar \right]^{1/2} - 25.25 \right\}$	
[ 20 ]	$U_{mf} = \frac{0.361}{\rho_g} (dp \rho_B)^{1.23}$	$Re_p < 20$
[ 21 ]	$U_{mf} = \frac{dp^2 (\rho_s - \rho_g)^{0.9} \rho_g g}{800 \mu_g}$	$Re_p < 5$
[ 22 ]	$U_{mf} = 0.00123 \frac{dp^2 \rho_B m g}{B \mu}$	$Re_p < 13$
[ 23 ]	$U_{mf} = \left( \frac{\mu_g}{\rho_g dp} \right) \left[ \frac{Ar}{150(1-\epsilon_{mf})/\epsilon_{mf}^3} + \left[ (1.75/\epsilon_{mf}^3) Ar \right]^{1/2} \right]$	

TABLA 1 CONT.

$$[ 24 ] \quad U_{mf} = \frac{0.00088 dp^{1.82} (\rho_s - \rho_g)^{0.94} g}{\rho_g^{0.66} \mu_g^{0.88}} \quad Re_p < 10$$

$$[ 25 ] \quad U_{mf} = \frac{42.9 \mu_g}{dp \rho_g} (0.231 \log dp + 1.417) \left[ (1 + 2.12 \times 10^{-5} Re_p)^{1/2} - 1 \right]$$

$$[ 26 ] \quad U_{mf} = 0.001065 \frac{dp^2 (\rho_s - \rho_g) g}{\mu_g} \quad Re_p < 32$$

$$[ 27 ] \quad U_{mf} = \left[ \frac{\mu_g}{\rho_g dp} \right] \left[ \left\{ (33.7)^2 + 0.0408 Ar \right\}^{1/2} - 33.7 \right]$$

$$[ 28 ] \quad U_{mf} = 7.8 \times 10^{-4} dp^2 (\rho_s - \rho_g) g / \mu_g$$

MODIFICACIONES A LA ECUACION DE ERGUN

$$[ 26 ] \quad \frac{1.75 dp \rho_g}{\mu_g \psi \varepsilon_{mf}^3} U_{mf}^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\psi^2 \varepsilon_{mf}^3} U_{mf} - \frac{dp^2 (\rho_s - \rho_g) g}{\mu_g} = 0$$

$$20 < Re_p < 1000$$

$$U_{mf} = \frac{(\psi dp)^2 (\rho_s - \rho_g) g \varepsilon_{mf}^3}{150 \mu_g (1 - \varepsilon_{mf})} \quad Re_p < 20$$

$$U_{mf} = \left[ \frac{\psi dp}{1.75} \frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g} g \varepsilon_{mf}^3 \right]^{1/2} \quad Re_p > 1000$$

TABLA 1 CONT.

$$[ 29 ] \quad U_{mf} = 7.01 \times 10^{-4} \frac{dp^2 (\rho_s - \rho_g) g}{\mu_g} \quad Re_p < 20$$

$$[ 30 ] \quad U_{mf} = \frac{0.0054 \mu_g}{dp \rho_g} \left[ \frac{d_{av.}^3 \rho_s (\rho_{g, av.} - \rho_g) g}{\mu_g^2} \right]^{0.78}$$

$$[ 31 ] \quad U_{mf} = \frac{g dp^2 (\rho_s - \rho_g)}{C \mu_g} \quad 1233 \leq C \leq 1650$$

$$[ 32 ] \quad U_{mf} = \frac{dp^2 g \rho_s}{C \mu_g} \left[ 1 + 16.5 dp^{1/2} \log (T_o / T) \right]$$

1233 ≤ C ≤ 1650

$$[ 65 ] \quad U_{mf} = U_t / 91.6 \quad Re_p < 0.4$$

$$U_{mf} = U_t / 8.72 \quad Re_p > 1000$$

### 2.4.3 DIAMETRO DE BURBUJA

El diámetro de la burbuja y la forma como evoluciona a medida que asciende por el lecho fluidizado son sin lugar a dudas, las dos variables más importantes que determinan en gran medida el comportamiento global de la cama. Resulta entonces claro que, hasta la fecha, se le haya dedicado tanto esfuerzo é investigación. Por otra parte el hecho de que no obstante el esfuerzo empleado en su comprensión, no se tenga aún un conocimiento preciso de la dinámica del nacimiento y evolución de la burbuja, sobre todo cuando se analiza más de una burbuja a la vez, habla de la enorme complejidad del fenómeno.

Muchos de los investigadores han tratado el fenómeno de la burbuja desde un punto de vista teórico, es decir basados en la física y con un mínimo de suposiciones han desarrollado correlaciones entre el diámetro de la burbuja y algunas propiedades y características del lecho, tales como: altura, densidad del sólido y el gas, esfericidad del sólido, etc. Otros han optado por las relaciones empíricas, desarrolladas mediante un número impresionante de experimentos. En ambos casos los resultados distan mucho de ser satisfactorios, debido a que las correlaciones existentes hasta hoy solo son aplicables a un reducido número de situaciones reales y cuando se intenta extenderlas a otros problemas, arrojan errores muy superiores al 30 %.

Con el fin de presentar una adecuada recopilación de la correlaciones existentes, se presenta a continuación la Tabla 2.

TABLA 2

DIAMETRO DE BURBUJA

[ 33 ]  $D = 0.415 d_o^{0.75} w_o^{0.375}$   $d_o$  -> diametro de la abertura del distribuidor. (cm)  
 $w_o$  -> velocidad del gas en el orificio (cm/s)

[ 34 ]  $\left(\frac{D}{h}\right) = 1.4 dp \rho_B (U_o / U_{mf})$

[ 35 ]  $D = 1.6 \rho_s dp \left(\frac{U_o}{U_{mf}} - 1\right)^{0.63} h$

[ 36 ]  $D = 1.4 \rho_s dp \left(\frac{U_o}{U_{mf}}\right) h + D_o'$

[ 37 ]  $D = 33.3 dp^{1.5} \left[\frac{U_o}{U_{mf}} - 1\right]^{0.77} h$

[ 38 ]  $D = 9.76 \left[\frac{U_o}{U_{mf}}\right]^{0.33(0.032 h)^{0.54}}$

[ 39 ]  $D = -A + B h + C \left[\frac{U_o}{U_{mf}}\right] + D h \cdot \left[\frac{U_o}{U_{mf}}\right] + E \left[\frac{U_o}{U_{mf}}\right]^2$

[ 40 ]  $D = D_o'' + 0.027 (U_o - U_{mf})^{0.94} h$

[ 34 ]  $D = D_o'' \left\{ (2^{7/6} - 1)(h - h_{Bo}) / D_o'' + 1 \right\}^{2/7} \quad h < h_k^*$

donde:  $D_o' = (6 G / \pi)^{0.4} g^{-0.2} \quad G \rightarrow$  gasto

$D_o'' = D_o' / K_B^{0.4} \quad K_B \rightarrow$  ctte. del solido

A , B , C , D , E  $\rightarrow$  cttes. ajustables

$h_{Bo}$   $\rightarrow$  altura del chorro sobre el dist.

$h_k^*$   $\rightarrow$  altura, a partir del distribuidor,

de la cama, donde el radio de la burbuja es igual al "claro" del distribuidor.

Como ya se mencionó anteriormente, a medida que se incrementa la velocidad de paso de gas por el lecho, las partículas se suspenden en la corriente gaseosa y posteriormente, si se sigue incrementando la velocidad del gas, aparecen las burbujas, el lecho adquiere una apariencia de agitación vigorosa y la altura de la cama fluidizada se

incrementa. Finalmente, si se aumenta aún más la velocidad del gas, las partículas sólidas comienzan a escapar del lecho.

Las burbujas en el lecho, se desarrollan a medida que ascienden, principalmente por coalescencia con otras burbujas y pueden llegar a alcanzar un diámetro máximo, el llamado "diámetro máximo estable", que no es más que el límite físico que las burbujas tienen para desarrollarse.

Por otra parte, la velocidad a la cual las partículas se arrastran con el gas, se denomina "velocidad terminal" ( $U_t$ ), y es el límite superior de velocidad de los gases en el lecho (solo por razones prácticas y económicas). A continuación se presenta la Tabla 3 que contiene las correlaciones más populares para estimar el diámetro máximo estable,  $D_m$ , la velocidad terminal,  $U_t$ , la expansión del lecho y también algunas correlaciones para hacer un estimado de la velocidad óptima de operación del lecho (un compromiso entre  $U_t$  y  $U_{mf}$ ).

TABLA 3

DIAMETRO MAXIMO ESTABLE  
VELOCIDAD TERMINAL  
EXPANSION DEL LECHO  
Y OTRAS RELACIONES

$$[ 43 ] \quad U_t = \left( \frac{4 g dp (\rho_s - \rho_g)}{3 \rho_g C_D} \right)^{1/2} \quad C_D \rightarrow \text{coef. exp. de arrastre.}$$

$$C_D = 24 / Re \quad Re_p < 0.4$$

$$[ 44 ] \quad U_t = \frac{g (\rho_s - \rho_g) (dp \psi)^2}{18 \mu_g} \quad Re_p < 0.4$$

$$[ 45 ] \quad Re_p < 2$$

$$[ 44 ] \quad U_t = \left( \frac{4 (\rho_s - \rho_g)^2 g^2}{225 \rho_s \mu_g} \right)^{1/3} dp \psi \quad 0.4 \leq Re_p \leq 500$$

$$U_t = \left( \frac{3.1 g (\rho_s - \rho_g) dp \psi}{\rho_g} \right)^{1/2}; \quad 500 \leq Re_p \leq 2 \times 10^5$$

$$[ 45 ] \quad U_t = \left( \frac{7.21 \times 10^{-2} g (\rho_s - \rho_g) (dp \psi)^{1.6}}{\rho_g^{0.4} \mu_g^{0.6}} \right)^{0.714}$$

$$2 \leq Re_p \leq 500$$

$$U_t = \left( \frac{3 g (\rho_s - \rho_g) dp \psi}{\rho_g} \right)^{1/2} \quad Re_p > 500$$

$$[ 46 ] \quad U_t = \frac{Ar}{(18 + 0.61 Ar^{1/2})}$$

TABLE A3 CONTINUED

[ 43 ]	C U A N D O	U S E S E
	$0.1 \leq Re_p \leq 1.0$	$C_D = 27 Re^{-0.967}$
	$1.0 \leq Re_p \leq 25$	$C_D = 27 Re^{-0.819}$
	$25 \leq Re_p \leq 100$	$C_D = 9 Re^{-0.477}$
	$100 \leq Re \leq 500$	$C_D = 18.5 Re^{-0.6}$
	$Re > 500$	$C_D = 0.44$
[ 47 ]	$U_t = \frac{(\rho_s - \rho_g) g dp^2}{18 \mu_g}$	
[ 48 ]	$\frac{h}{h_{mf}} = \left( \frac{U_{mf}}{U} \right) \left( \frac{(1-\epsilon)^2 e^3}{\epsilon^3 (1-\epsilon_{mf})} \right)^M$ ; M $\rightarrow$ parámetro ajustable	
[ 49 ]	$\frac{h_{mf}}{h} = 1 - \frac{0.0117 (U - U_{mf})}{dp^{0.5}}$	
[ 50 ]	$\frac{U}{U_t} = \epsilon^n$ Para $dp / D_T \rightarrow 0$	
	$n = 4.65$	$Re_t \leq 0.2$
	$n = 4.4 Re_t^{-0.2}$	$0.2 \leq Re_t \leq 1$
	$n = 4.4 Re_t^{-0.1}$	$1.0 \leq Re_t \leq 500$
	$n = 2.4$	$Re_t > 500$
[ 51 ]	$\frac{h}{h_{mf}} = 1 + \frac{0.0188 (U - U_{mf})}{dp^{0.5}}$	

TABLA 3 CONT.

$$19 ] \quad \frac{h}{h_{mf}} = 1 + \frac{0.7620 (U - U_{mf})^{0.57} \rho_g^{0.083}}{\rho_s^{0.166} U_{mf}^{0.063} D_T^{0.445}}$$

$D_T \leq 2.5$  pulgadas

$$\frac{h}{h_{mf}} = 1 + \frac{10.978 (U - U_{mf})^{0.738} \rho_s^{0.376}}{\rho_g^{0.126} U_{mf}^{0.937} dp^{1.006}}$$

$D_T > 2.5$  pulgadas

$$[ 35 ] \quad \frac{D_M - D}{D_M - D_o} = \exp(-0.3 h / D_T)$$

donde:  $D_o = 0.347 (A_t (U_o - U_{mf}) / n_d)^{2/5}$ ; para plato perforado

$$D_o = 0.00376 (U_o - U_{mf})^2 ; \quad \text{para plato poroso}$$

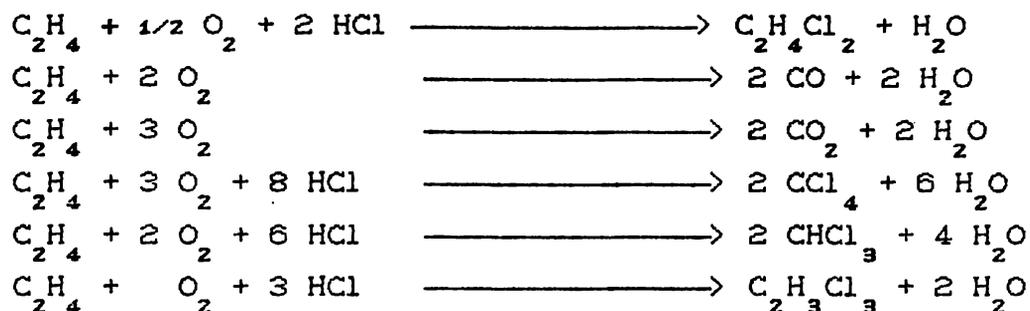
$$D_M = 0.652 (A_t (U_o - U_{mf}))^{2/5}$$

### 3. - TRABAJO DESARROLLADO

#### 3.1. - TERMODINAMICA

El proceso de la oxiclорación no es un problema de equilibrio, sino más bién lo es de cinética. Sin embargo el estudio de la termodinámica del sistema puede proporcionar información muy valiosa (magnitud de los calores de reacción involucrados, composición de la mezcla en el equilibrio, temperatura a la cuál se favorece la formación del producto deseado, etc.).

Como ya indicamos anteriormente, el sistema de reacciones aquí considerado es:



A continuación vamos a calcular algunas de las características termodinámicas del sistema reaccionante, con el fin de establecer sus posibles restricciones. En primer lugar obtendremos datos [55] de entalpías y capacidades caloríficas.

TABLA 4

COMPUESTO	$\Delta H_{298 \text{ K}}$ cal/mol	$C_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3$ [=] cal/mol			
		A	B	C	D
Etileno	12 500	0.909	3.74E-2	-1.99E-5	4.19E-9
Ac. Clorh.	-22 060	7.235	-0.17E-2	2.98E-6	-0.93E-9
Oxígeno	0	6.713	-0.88E-6	4.17E-6	-2.54E-9
Dicloroetano	-31 000	4.893	5.52E-2	-3.44E-5	8.09E-9
Agua	-57 800	7.701	4.59E-4	2.52E-6	-0.86E-9
Monox. Carb.	-26 400	7.373	-0.31E-2	6.66E-6	-3.04E-9
Biox. Carb.	-94 050	4.728	1.75E-2	-1.34E-5	4.10E-9
Tetrac. Carb.	-24 000	9.725	4.90E-2	-5.42E-5	2.11E-8
Cloroformo	-24 200	5.733	4.52E-2	-4.40E-5	1.59E-8
Tricloroetano	-33 100	1.510	8.19E-2	-7.06E-5	2.34E-8

En donde  $\Delta H$  es la entalpía de formación a la temperatura indicada.

Tomando en cuenta la estequiometría de las seis reacciones antes mencionadas, podemos calcular las entalpías de reacción y el  $\Delta C_p$  ( $C_p$  aparente de la mezcla de reactivos), para cada una de ellas. El procedimiento es como sigue:

1.- La entalpía de reacción se puede calcular como:

$$\Delta H_r = \sum_i v_i \Delta H_i$$

donde  $\Delta H_r$  es la entalpía de la reacción a una temperatura  $T$ .  $v_i$  es el coeficiente estequiométrico de  $i$  (positivo para productos y negativo para reactivos), y  $\Delta H_i$  es la entalpía de formación de  $i$  a la temperatura  $T$ .

2.- Para el cálculo del  $\Delta C_p$  aparente de la reacción, se tiene:

$$\Delta C_p = \sum_i v_i \{ \Delta A_i + T \Delta B_i + T^2 \Delta C_i + T^3 \Delta D_i \}$$

donde  $\Delta C_p$  es el  $C_p$  aparente de la reacción y  $\Delta A$ ,  $\Delta B$ ,  $\Delta C$ ,  $\Delta D$  son los coeficientes en la ecuación del  $C_p$  con la temperatura expresada en Kelvin.

Después de efectuar los cálculos necesarios, se obtiene:

TABLA 5

REACCION	$\Delta H_r$ (cal/mol)	A	$B \times 10^2$	$C \times 10^5$	$D \times 10^9$
1	-57 180	-6.142	2.168	-1.993	6.177
2	-180 940	15.813	-4.462	2.997	-6.896
3	-316 200	3.810	-0.140	-1.429	9.916
4	-230 820	-13.272	7.697	-10.970	-47.970
5	-159 740	-15.475	6.520	-8.411	34.850
6	-95 020	-12.415	5.062	-5.876	22.820

Con los datos anteriores pueden calcularse los valores de la energía de Gibbs y de las constantes de equilibrio y, de ahí, obtener información sobre el comportamiento de la mezcla reaccionante. Las ecuaciones aquí utilizadas son:

$$\ln K_T = \ln K_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta H_T}{RT^2} dT$$

$$\ln K_T = - \frac{\Delta G}{RT}$$

donde: 
$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T C_p dT$$

Según lo muestran los valores de la energía de Gibbs, tabla 6, la reacción 1 es la menos favorecida, en tanto que la producción de bióxido de carbono es la que ocurrirá en mayor extensión en el equilibrio. Esto claramente nos indica que si el sistema se deja reaccionar hasta que alcance el equilibrio, la mezcla contendrá principalmente bióxido de carbono y agua.

También es digno de hacer notar que todas las reacciones involucradas (tomando cada una de ellas por separado), alcanzarán una conversión de, prácticamente, el 100 % en el rango de temperaturas entre los 300 y 600 K, debido a que sus constantes de equilibrio son del orden de  $10^{20}$  ó aún mayores.

TABLA 6  
Datos Termodinámicos a 500 K

REACCION	$\Delta H(\text{cal/mol})$	$\text{Ln } K$	$\Delta G(\text{cal/mol})$
1	-57 243.5	33.6	-33 395.0
2	-180 451.8	199.8	-198 451.6
3	-315 877.2	314.9	-312 864.1
4	-230 245.5	163.4	-162 384.0
5	-159 897.7	111.9	-111 206.2
6	-95 066.4	63.1	-62 687.3

Como puede notarse, por los datos anteriormente presentados, las constantes de equilibrio para todas las reacciones son grandes, por lo tanto en el equilibrio todas las reacciones proseguirán hasta que desaparezca alguno de los reactivos. En la práctica industrial el oxígeno y el etileno están siempre en exceso, entonces es el HCl el reactivo limitante y no estará presente en la mezcla de equilibrio. Sin embargo no sabemos en que proporción se llevará a cabo cada una de las reacciones.

Los métodos aplicados para la determinación de la composición de equilibrio, no arrojan ningún resultado útil debido al hecho de que cada una de las reacciones posee una constante de equilibrio muy grande y predicen cero reactivos en la mezcla de equilibrio, dando con ello lugar a inestabilidades en la resolución matemática del sistema de ecuaciones utilizado.

Tomando en cuenta el hecho de que la reacción de oxidación total es la que tiene la constante de equilibrio mayor, puede decirse que tanto el bióxido de carbono como el agua serán los más abundantes en el equilibrio. Este hecho también nos habla de que el sistema reactivo deberá mantenerse lo más alejado del equilibrio que sea posible, con el fin de impedir que se efectúe la oxidación total del etileno.

### 3.2. - CINETICA

Por cuanto respecta al mecanismo, y por ende, las expresiones cinéticas que rigen el proceso de la oxiclорación, aún queda mucho por investigar. Siguiendo las conclusiones de varios investigadores, [10,57-61], donde se afirma que la reacción de oxiclорación tiene una cinética que puede aproximarse al primer orden, vamos en este trabajo a considerar que todas las reacciones involucradas siguen un esquema de tipo potencial con orden igual a uno. Esto se hace con el fin de subsanar la carencia de información asequible sobre la cinética de las demás reacciones del sistema.

Los datos de diseño reportados en [64], de las composiciones y cantidades de las corrientes de entrada y salida al reactor de oxiclорación de etileno situado en el complejo Pajaritos, que se va a simular son:

TABLA 7  
COMPOSICIONES DE DISEÑO

E N T R A D A			S A L I D A	
Kmol/h	Frac. mol	Componente	Kmol/h	Frac. mol
116.16	0.117	Oxígeno	32.44	0.041
434.75	0.438	Nitrógeno	434.75	0.554
5.18	0.005	Argón	5.25	0.005
0.13	0.0	Metano	0.13	0.0
143.75	0.145	Etileno	1.64	0.0
0.63	0.001	Etano	0.63	0.0
0.0	0.0	Monox. Carb.	2.82	0.0
0.18	0.0	Biox. Carb.	9.09	0.011
273.75	0.276	Ac. Clorh.	0.74	0.0
14.83	0.015	Agua	164.39	0.207
0.02	0.0	M. C. V.	0.04	0.0
0.0	0.0	Clor. Etilo	0.12	0.0
0.0	0.0	Cloroformo	0.12	0.0
0.13	0.0	Tetraclor. Carb.	0.31	0.0
0.0	0.0	Tricloroetileno	0.02	0.0
0.84	0.001	Dicloroetano	135.75	0.171
0.0	0.0	Tricloroacetald	0.12	0.0
0.0	0.0	Tricloroetano	0.46	0.0
0.0	0.0	Tetracloroetileno	0.01	0.0
0.0	0.0	Percloroetileno	0.01	0.0
0.0	0.0	Pesados	0.01	0.0
1.5	0.002	Hidrógeno	0.0	0.0

Con los datos que reporta Youchang y col. [10], grafica 5a, podemos obtener la siguiente tabulación:

TABLA 8

CONVERSION DE ACIDO CLORHIDRICO

Tiempo de contacto (s)	Temperatura C			
	205	215	225	235
0.60	15.0	21.15	25.71	31.43
1.20	36.43	46.86	58.57	69.29
3.60	66.14	80.00	91.43	95.71
7.20	80.00	89.00	98.60	96.43
14.40	-----	99.30	100.00	97.86

La cuál después de correlacionar da:

$$e^x = 1.508 * 10^\alpha * e^{23.6} \quad \text{con} \quad \alpha = 13 + 0.4 * (t - 205)$$

y considerando una reacción de primer orden, podemos calcular las constantes cinéticas.

TABLA 9  
CONSTANTE CINETICA (1t HCl/ 1t cat. s)

Tiempo de contacto (s)	Temperatura C			
	205	215	225	235
0.60	0.271	0.396	0.495	0.629
1.20	0.378	0.527	0.734	0.984
3.60	0.301	0.447	0.682	0.875
7.20	0.224	0.307	0.593	0.463
14.40	-----	0.345	-----	0.263 **

\*\* Dato excluido

La correlación de la tabla 9 da:  $k = 0.01554 * t - 2.9033$

La constante cinética de la reacción de oxiclорación a 235 C da un valor de:

$$k = 0.749 \frac{1t \text{ HCl}}{1t \text{ cat s}} = 1 \ 348.2 \frac{1t \text{ DCE}}{1t \text{ cat h}}$$

Por otra parte según el trabajo de Zhernosek y col.[57], la velocidad de la reacción de oxiclорación puede expresarse como (para nuestro caso particular):

$$r = 37.178 P_{\text{etileno}} = 37.178 * R * T * C_{\text{et.}} = 1549.6 C_{\text{et.}}$$

donde:  $K = 1549.6 \frac{1t \text{ DCE}}{1t \text{ cat h}}$

En virtud de la concordancia aceptable de los valores que reportan ambos grupos de investigadores, vamos a utilizar la expresión que da Youchang y col.

Para la estimación de las constantes cinéticas de las demás reacciones que conforman nuestro sistema, y en virtud de la carencia de literatura al respecto, vamos a considerar lo siguiente:

La expresión para una reacción de primer orden, en función de la conversión puede escribirse como:

$$K_i = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{1}{1-x_i} \right)$$

y ya que el tiempo de reacción es igual para todas las reacciones, podemos igualar las expresiones para dos reacciones (tomando como referencia la reacción del DCE cuyos datos se conocen), resultando:

$$K_i = \frac{K_1 \ln \left( \frac{1}{1-x_i} \right)}{\ln \left( \frac{1}{1-x_1} \right)} = 0.2512 \ln \left( \frac{1}{1-x_i} \right) ; \quad K_1 = 0.749$$

$$x_1 = 0.9493$$

Procediendo de esta forma pueden estimarse, aunque sea en forma aproximada los coeficientes cinéticos de las reacciones involucradas. La tabulación de los datos así obtenidos se presenta a continuación.

**TABLA 10**  
COMPARACIÓN DE CONSTANTES CINÉTICAS

REACCION	PRODUCTO Kmol	Cz EQUIV. Kmol	CONV. (X)	K lt DCE/lt cat s
1	134.91	134.91	0.9493	0.749
2	2.82	1.41	9.8E-3	2.5E-3
3	8.91	4.46	0.0310	7.9E-3
4	0.18	0.36	2.5E-3	6.3E-4
5	0.12	0.24	1.7E-3	4.3E-4
6	0.46	0.46	3.2E-3	8.0E-4

Siendo estos datos los que han de utilizarse en los modelos.

### 3.3. - FLUIDODINAMICA

El estudio de la fluidodinamica del lecho de particulas, constituye la parte medular de este trabajo y, para su mejor manejo y presentación se dividió en:

- Sensibilidad paramétrica
- Velocidad mínima de fluidización
- Velocidad terminal
- Diámetro de burbuja

De esta forma se cubre el estudio de los aspectos fundamentales del comportamiento del lecho fluidizado.

#### 3.3.1. - Sensibilidad Parametrica.

El estudio de la sensibilidad de parámetros se hace con el fin de establecer criterios normativos de la forma y el grado en que afecta el valor de un parámetro al comportamiento del modelo como un todo. De esta forma se estará en posibilidad de discriminar a cuál ó cuales parámetros deberemos concederles mayor atención en su estimación, evaluación ó determinación. Como ya hemos mencionado con anterioridad, en este trabajo se emplearan los tres modelos más utilizados por los investigadores en la literatura reportada, ellos son:

- Davidson y Harrison
- Kunii y Levenspiel
- Kato y Wen (ensamblaje de burbujas)

Cabe hacer la aclaración en este punto que, debido a que la reacción principal de nuestro sistema es muy rápida, el estudio de la sensibilidad de parámetros se realizó en los primeros centímetros de cama, para poder obtener diferencias de predicciones y aclarar la forma como se desarrolla cada modelo. Ya que si la sensibilidad paramétrica se determinaba al final de la cama, para el reactor real más de una decena de metros, hubiera sido difícil obtener conclusiones válidas en virtud de que todos los modelos reportan altas conversiones en todos los casos.

##### 3.3.1.a. - Davidson y Harrison.

En el ensayo con este modelo se analizó su sensibilidad con respecto a parámetros tales como: diámetro de burbuja, velocidad mínima de fluidización, altura del lecho ebullente, constante cinética de la reacción de primer orden. Esto tanto para el modelo de flujo pistón como el de mezcla completa, ya que el modelo así lo permite. Las conclusiones que pueden obtenerse del comportamiento del modelo, y cuya representación gráfica se anexa, son las siguientes:

**Figura 6:** El modelo presenta poca variación de la conversión para diferentes velocidades de gas ( $U_0/U_{mf}$ ), cuando se trata de burbujas pequeñas. Para el caso de

# MODELO DAVIDSON-HARRISON FLUJO PISTON

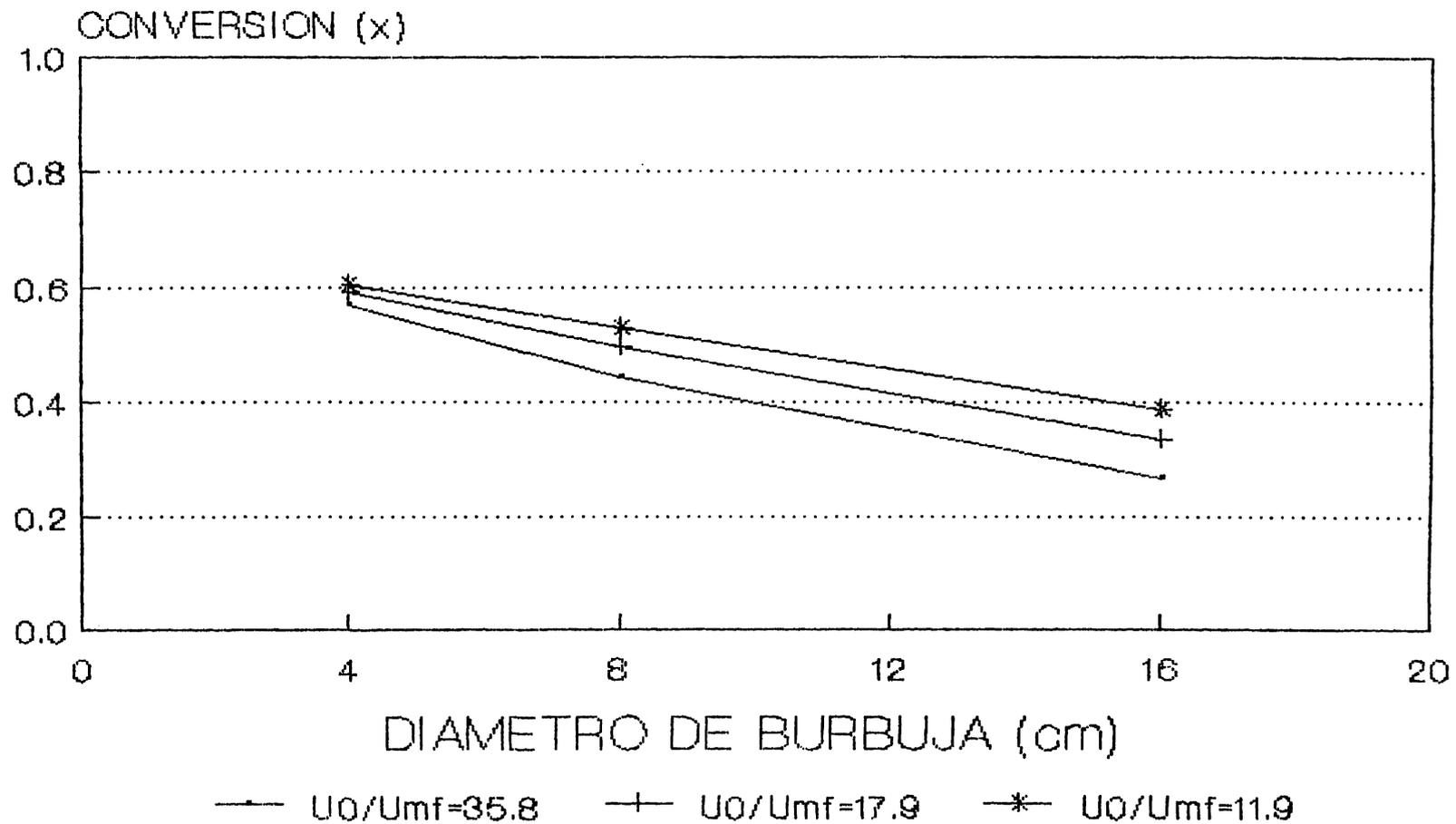


FIGURA 6

burbujas grandes, cuando se triplica la velocidad del gas, la conversión presenta una variación del 15% aprox. En otro aspecto de la gráfica para flujos altos de gas, cuando se cuadruplica el tamaño de la burbuja la conversión cae un 30% aproximadamente.

**Figura 7:** Al igual que en la figura anterior, cuando se trata de burbujas pequeñas existe poca variación de la predicción del modelo sobre la conversión. Las conclusiones que pueden obtenerse para el comportamiento del modelo con el flujo pistón (figura anterior), son análogas a las obtenidas con el tanque agitado.

**Figura 8:** La figura presenta las predicciones del modelo para alta velocidad del gas. No existen diferencias apreciables en las predicciones del modelo cuando se trabaja con flujo pistón ó con tanque agitado. En cualquiera de los dos regímenes, cuando el tamaño de la burbuja se cuadruplica, la conversión predicha por el modelo decrece en un 29% aprox.

**Figura 9:** Para el caso de velocidades de gas menores, ya se observa alguna variación en la conversión predicha por el modelo. Tratandose de burbujas pequeñas puede ser de un 8% aprox. (siempre se predice una conversión mayor para el caso de flujo pistón). En otro aspecto, cuando el tamaño de la burbuja se multiplica por cuatro, la conversión predicha cae en un 27%.

**Figura 10:** Pueden establecerse conclusiones análogas a las de las figuras 8 y 9, con la adición de que cuando se trabaja con burbujas pequeñas un incremento sustancial de la velocidad de gas, repercute en el valor de la conversión predicha por el modelo. Un 11% cuando la velocidad de gas se triplica.

**Figura 11:** Para el caso de burbujas grandes, la conversión predicha disminuye un 15% cuando la velocidad del gas se triplica. Se nota que no existe, en este caso, variación de predicción para los dos modelos de flujo tratados (flujo pistón y tanque agitado).

**Figura 12:** Desde el punto de vista de la influencia del coeficiente cinético en el comportamiento del modelo, puede notarse que existe una fuerte variación de la conversión (15%), cuando se duplica el valor de  $k$ . Entre los dos modelos de flujo considerados existe una variación aproximada del 5% de conversión, siempre mayor para el flujo pistón.

A manera de resumen puede decirse que el modelo hidrodinámico de Davidson y Harrison es sensible en forma importante al tamaño de la burbuja y al coeficiente cinético. Menos sensible resulta a las variaciones de la velocidad del gas (cuando hablamos de burbujas pequeñas). Y

# MODELO DAVIDSON-HARRISON TANQUE AGITADO

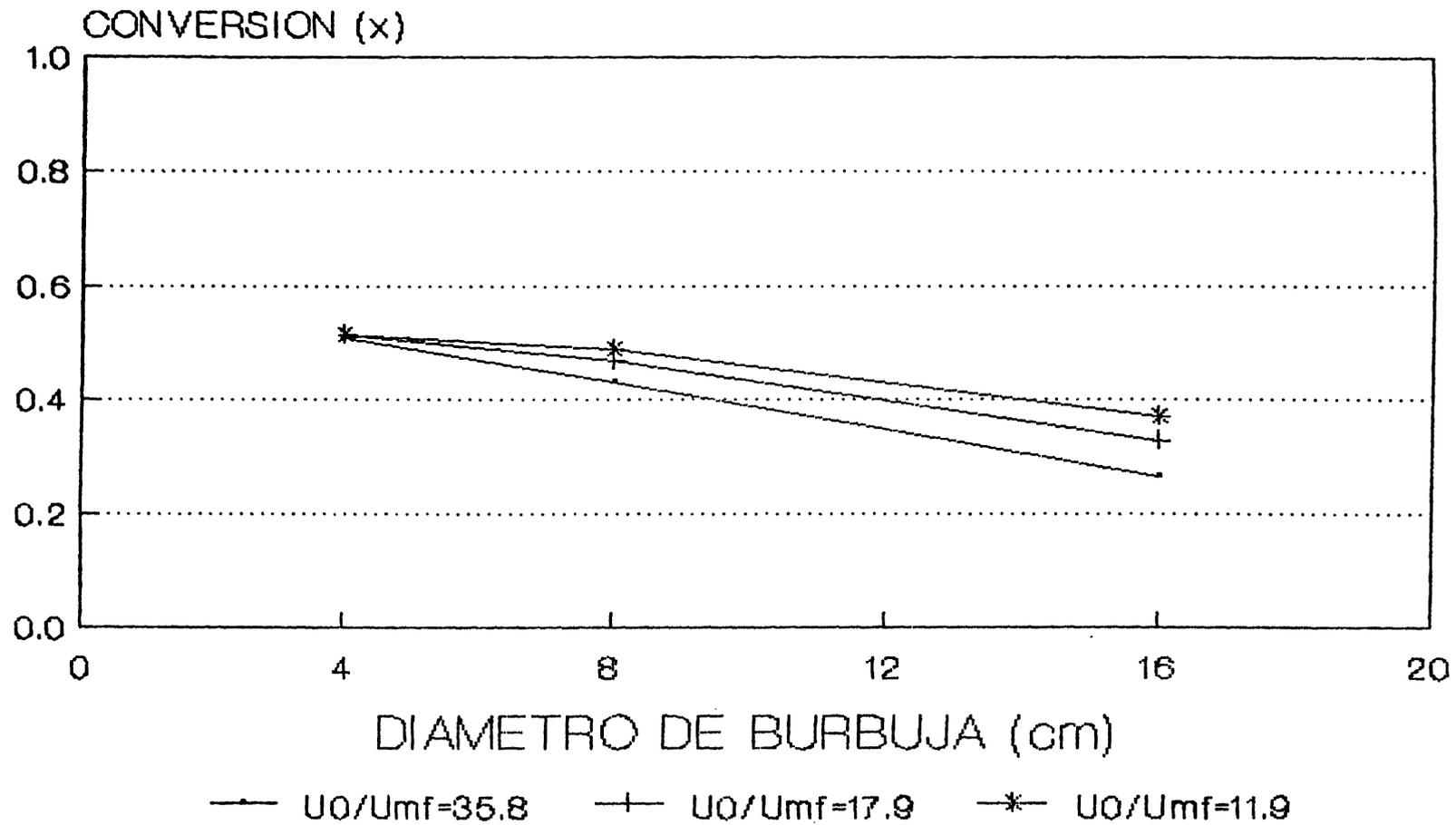


FIGURA 7

# MODELO DAVIDSON-HARRISON

$U_0/U_{mf} = 35.8$

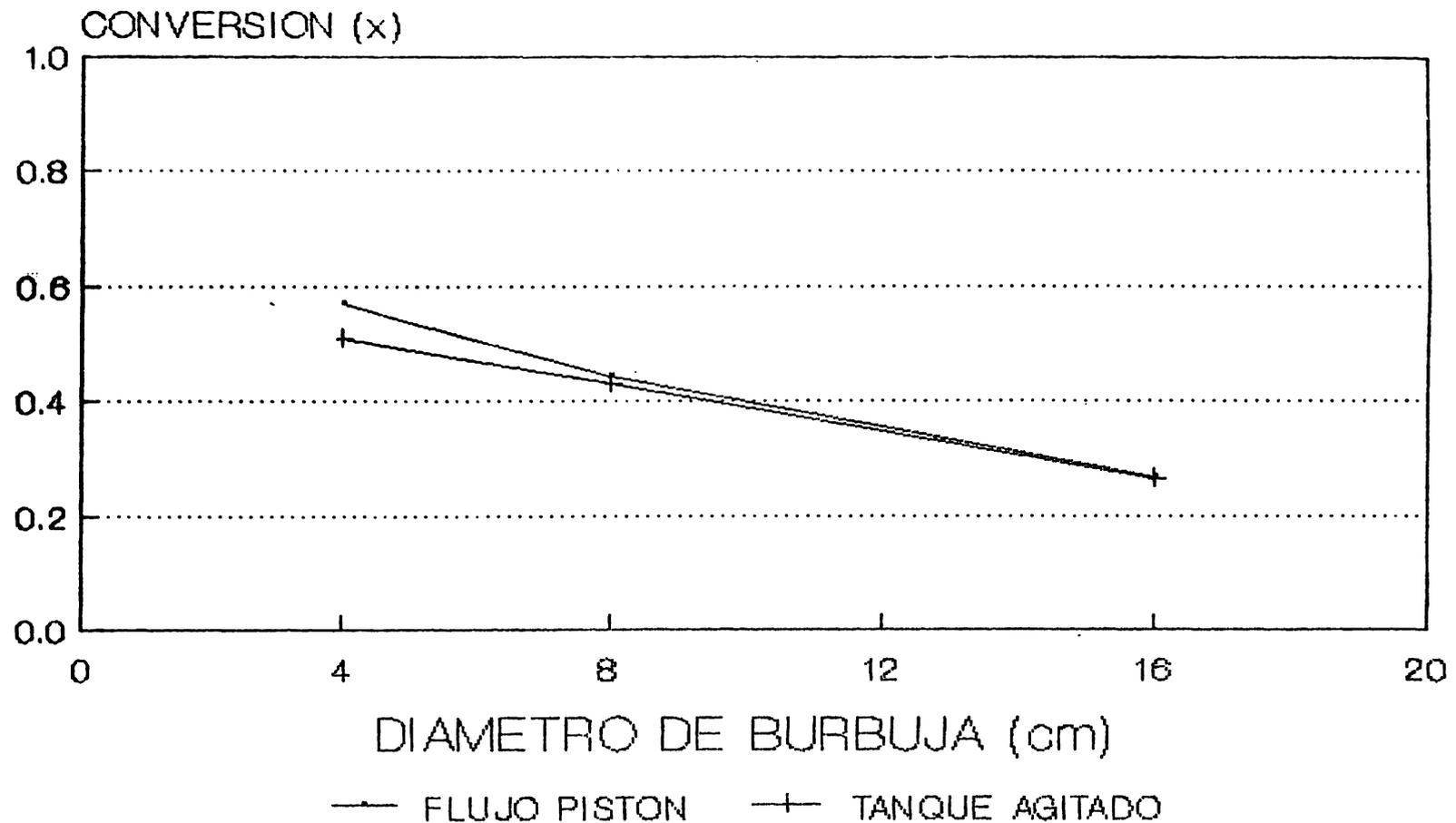
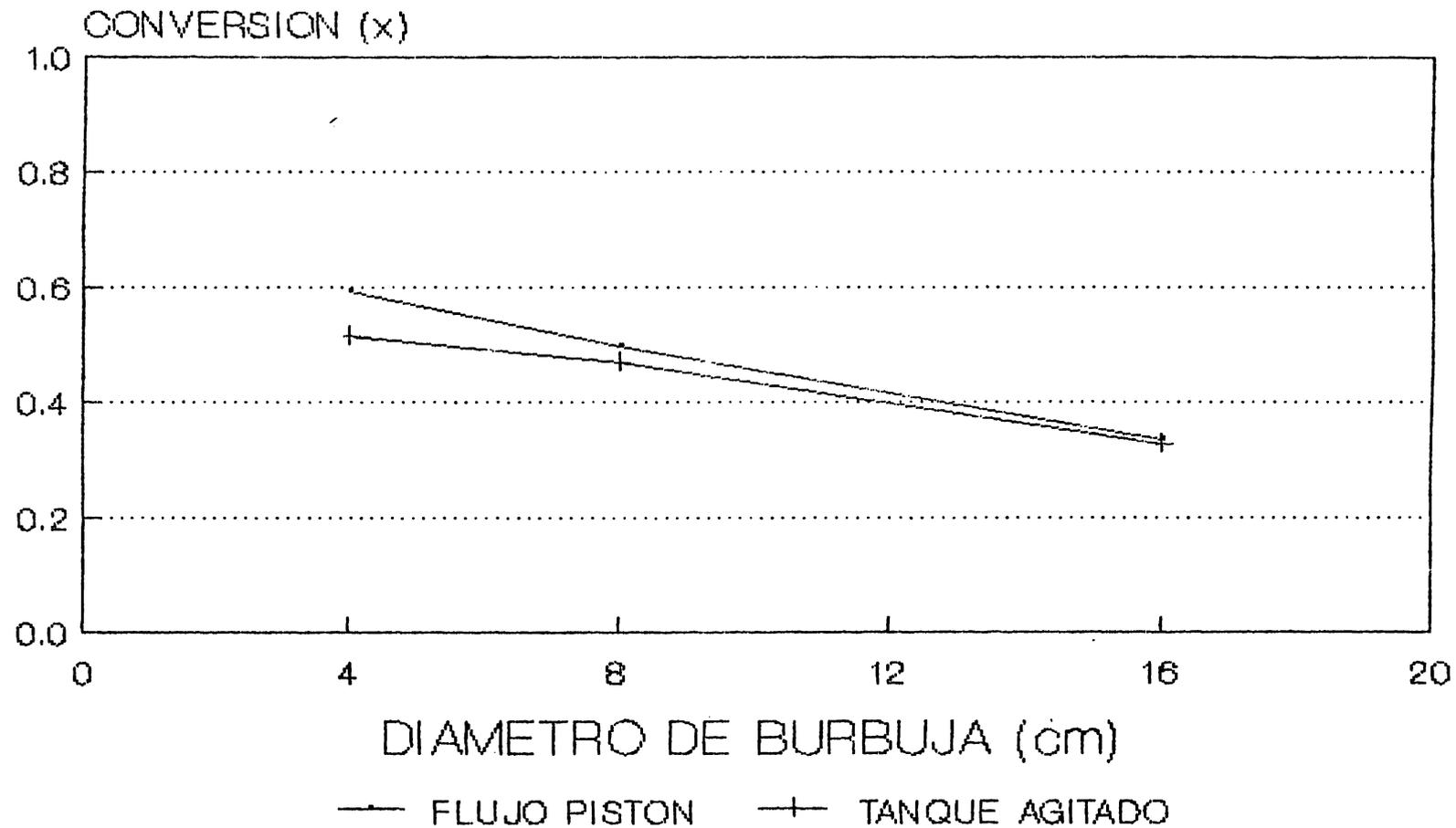


FIGURA 8

# MODELO DAVIDSON-HARRISON

$U_0/U_{mf} = 17.9$



# MODELO DAVIDSON-HARRISON

$U_0/U_{mf} = 11.9$

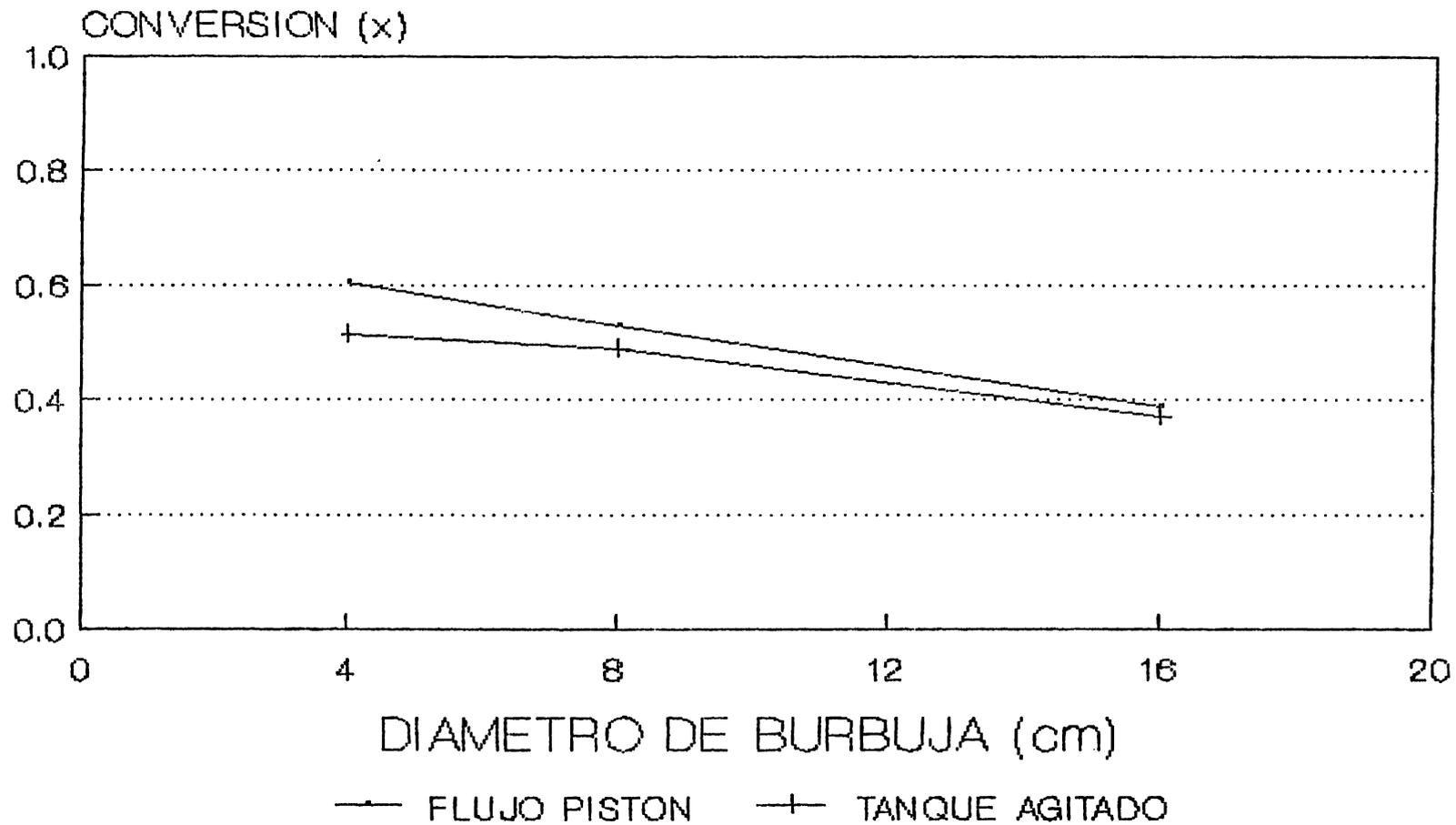


FIGURA 10

# MODELO DAVIDSON-HARRISON

$D_b = 16 \text{ cm}$

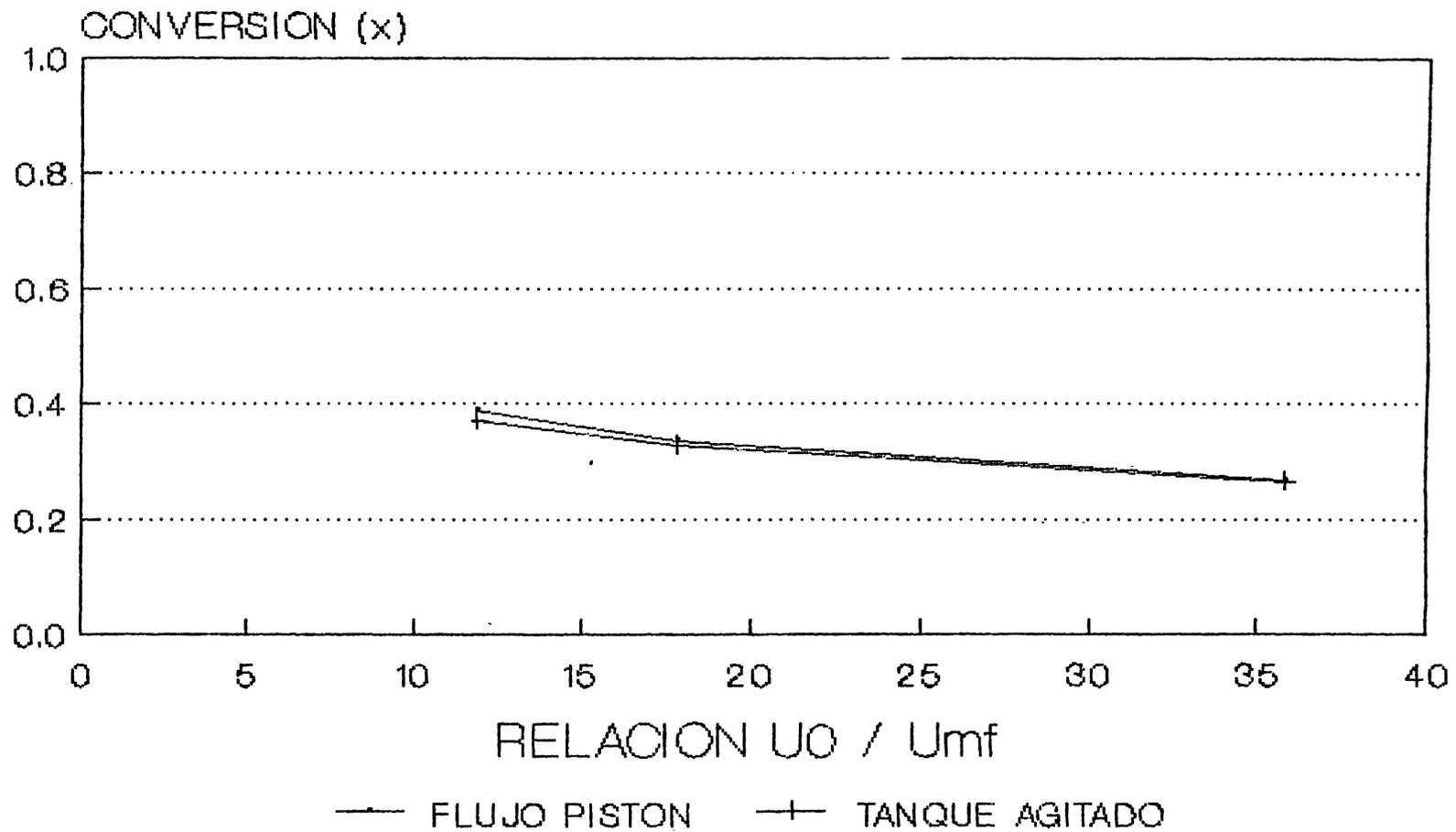


FIGURA 11

# MODELO DAVIDSON-HARRISON

$D_b = 4 \text{ cm}$

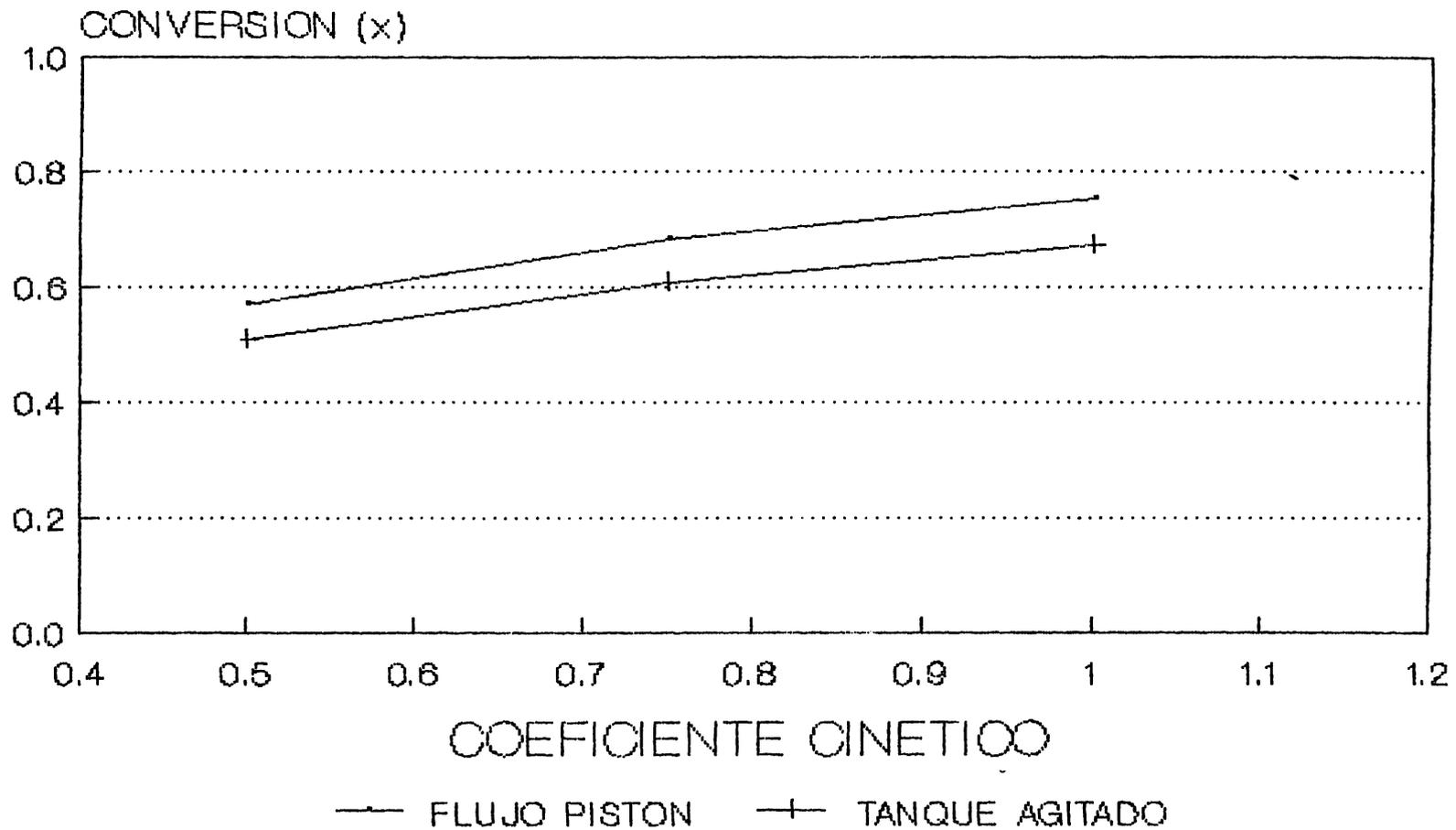


FIGURA 12

practicamente predice conversiones iguales para los dos diferentes patrones de flujo.

### 3.3.1.b.- Modelo de Kunii y Levenspiel

Este modelo mantiene muchos de los conceptos del modelo de Davidson y Harrison y agrega ó modifica otros, tales como la posibilidad de reacción en la fase burbuja, la presencia de tres regiones en el modelo, etc. Para estudiar la sensibilidad de parámetros de este modelo, se variaron cantidades tales como: el diámetro de burbuja, la relación entre la velocidad superficial y la velocidad mínima de fluidización y la fracción de sólidos presentes en la burbuja. Diversas conclusiones de interés pueden obtenerse de las figuras a continuación.

**Figura 13:** Tratandose de burbujas pequeñas, la influencia de la fracción de sólidos en la burbuja tiene un efecto moderado sobre la conversión predicha por el modelo (cuando  $\gamma_b$  pasa de 0.001 a 0.1, la conversión se incrementa un 10%). Si las burbujas son grandes entonces la variación correspondiente solo es de un 5%. Cuando se cuadruplica el tamaño de la burbuja, la conversión sufre una variación importante.

**Figura 14:** Las conclusiones para esta figura son análogas a las de la fig. 13. Sin embargo indica también que para velocidades de gas menores, la influencia de la fracción de sólidos en la burbuja también es menor. También en este caso se nota influencia del tamaño de la burbuja sobre la predicción del modelo.

**Figura 15:** La presente gráfica contempla el caso de  $U_0/U_{mf}=11.9$  y no presenta diferencias sustanciales con respecto a las dos figuras anteriores.

**Figura 16:** Cuando se trata de burbujas pequeñas la velocidad del gas no tiene influencia apreciable sobre la conversión. El modelo presenta una variación del 10% en la conversión cuando la fracción de sólidos pasa de 0.001 a 0.1. A medida que aumenta la relación  $U_0/U_{mf}$ , la conversión disminuye.

**Figura 17:** El coeficiente cinético, como era de esperarse, tiene una marcada influencia sobre la conversión (cuando se duplica el coeficiente cinético, la conversión se incrementa en un 25%).

De lo anteriormente expuesto puede notarse que la fracción de sólidos en la burbuja no tiene influencia apreciable sobre el comportamiento del modelo, sin embargo tanto el diámetro de la burbuja como la velocidad del gas y

# MODELO KUNII-LEVENSPIEL

$U_0/U_{mf} = 35.8$

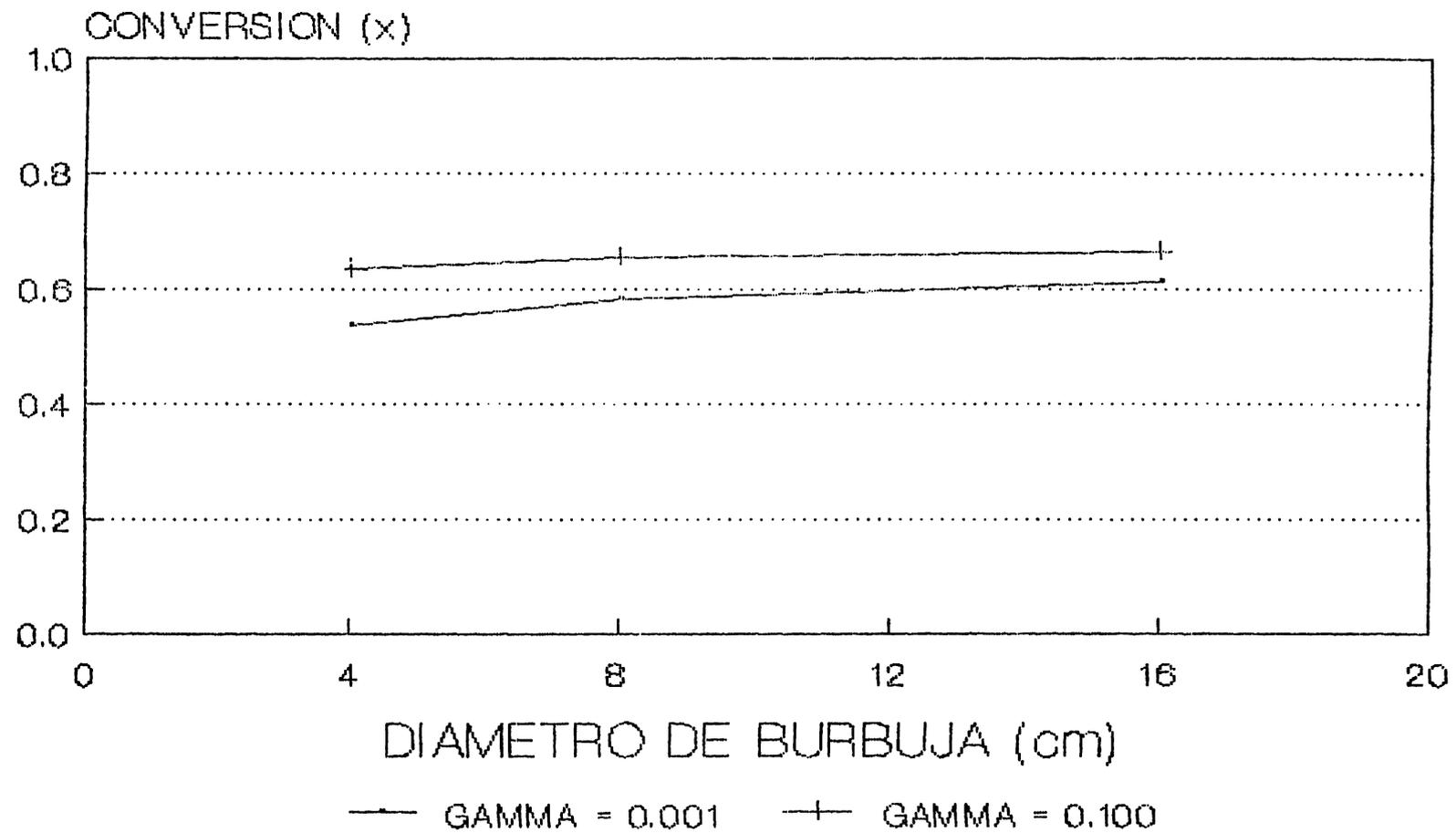


FIGURA 13

# MODELO KUNII-LEVENSPIEL

$U_0/U_{mf} = 17.9$

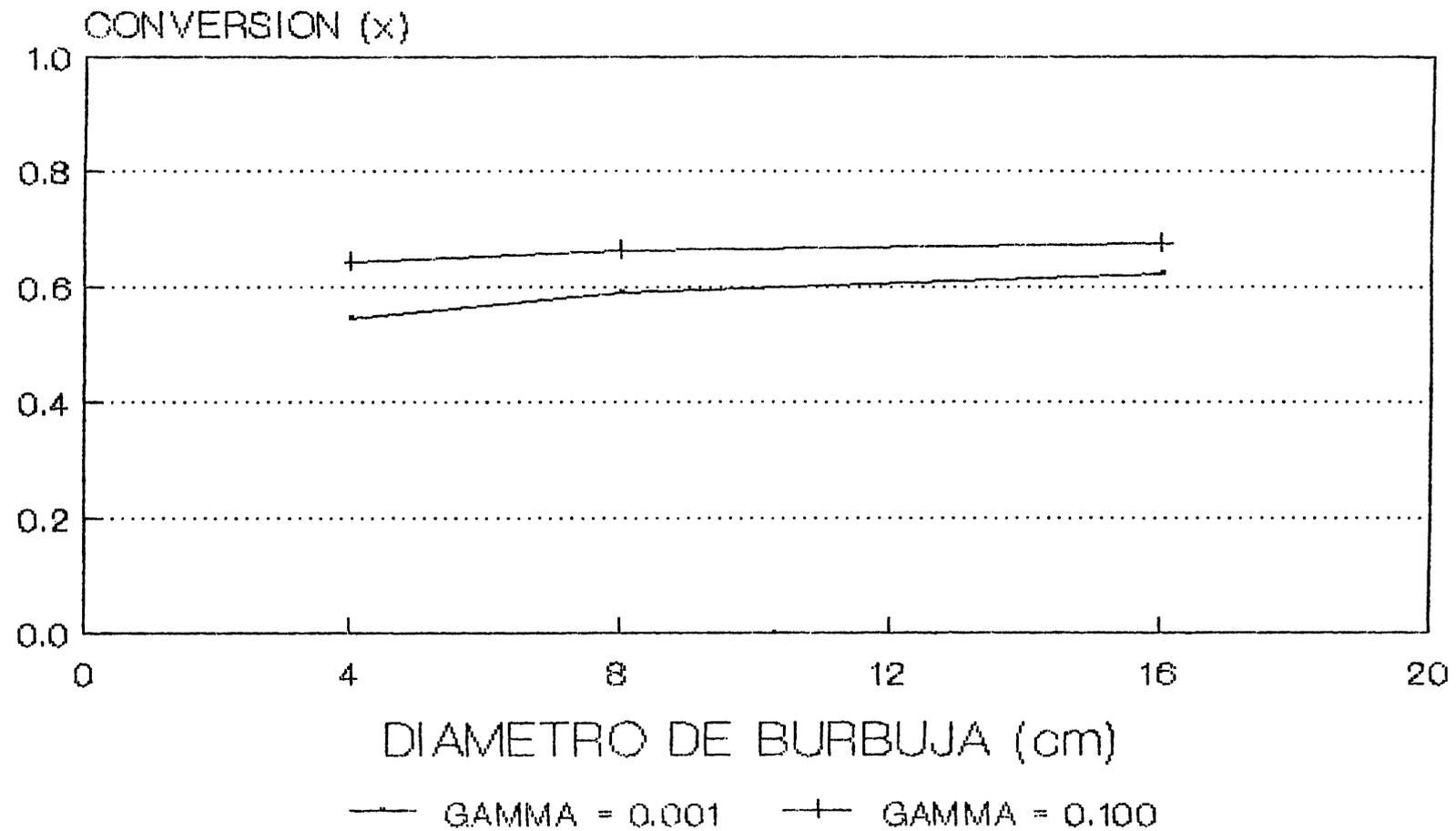


FIGURA 14

# MODELO KUNII-LEVENSPIEL

$$U_0/U_{mf} = 11.9$$

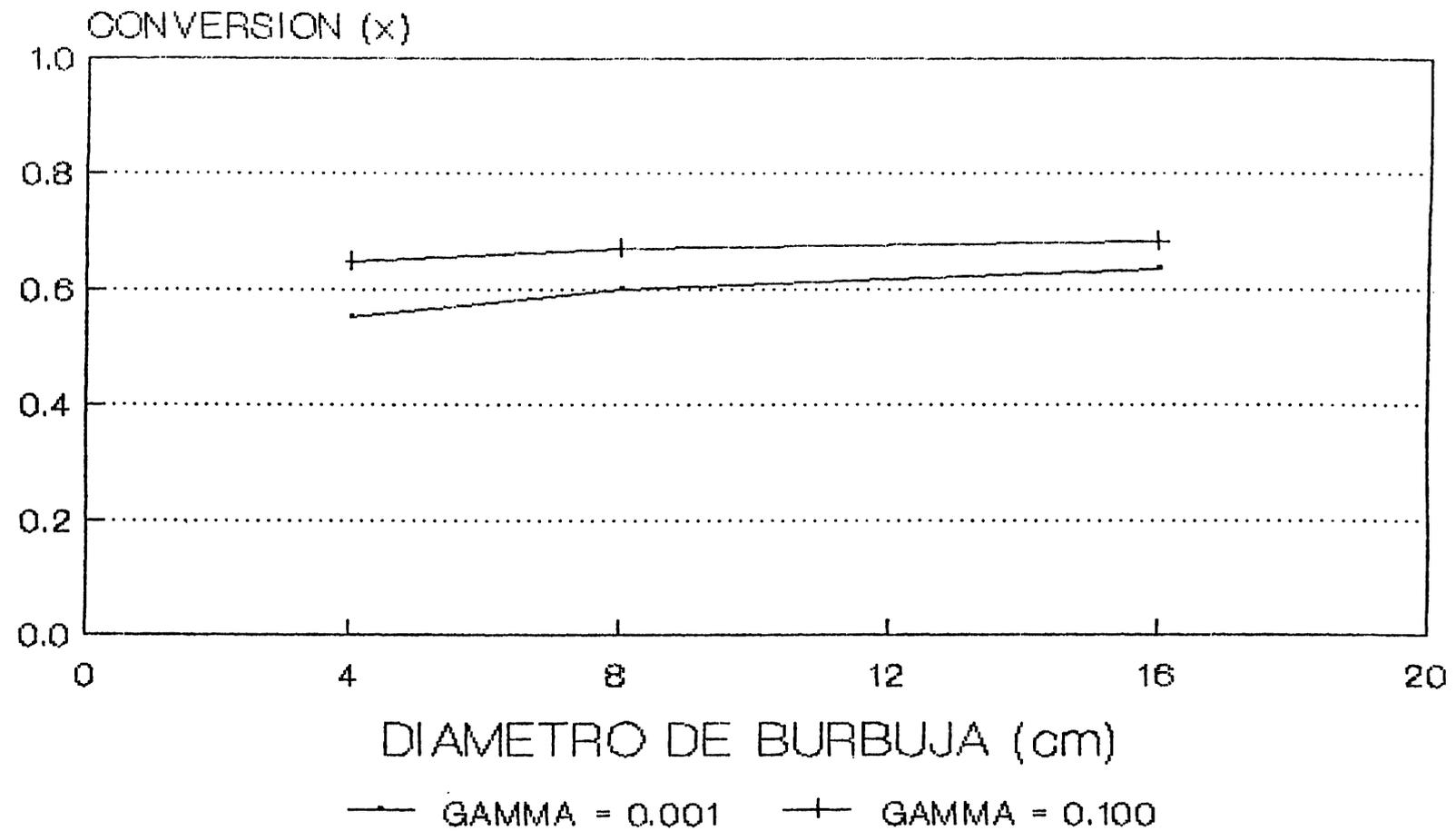


FIGURA 15

# MODELO KUNII-LEVENSPIEL

$D_b = 4 \text{ cm}$

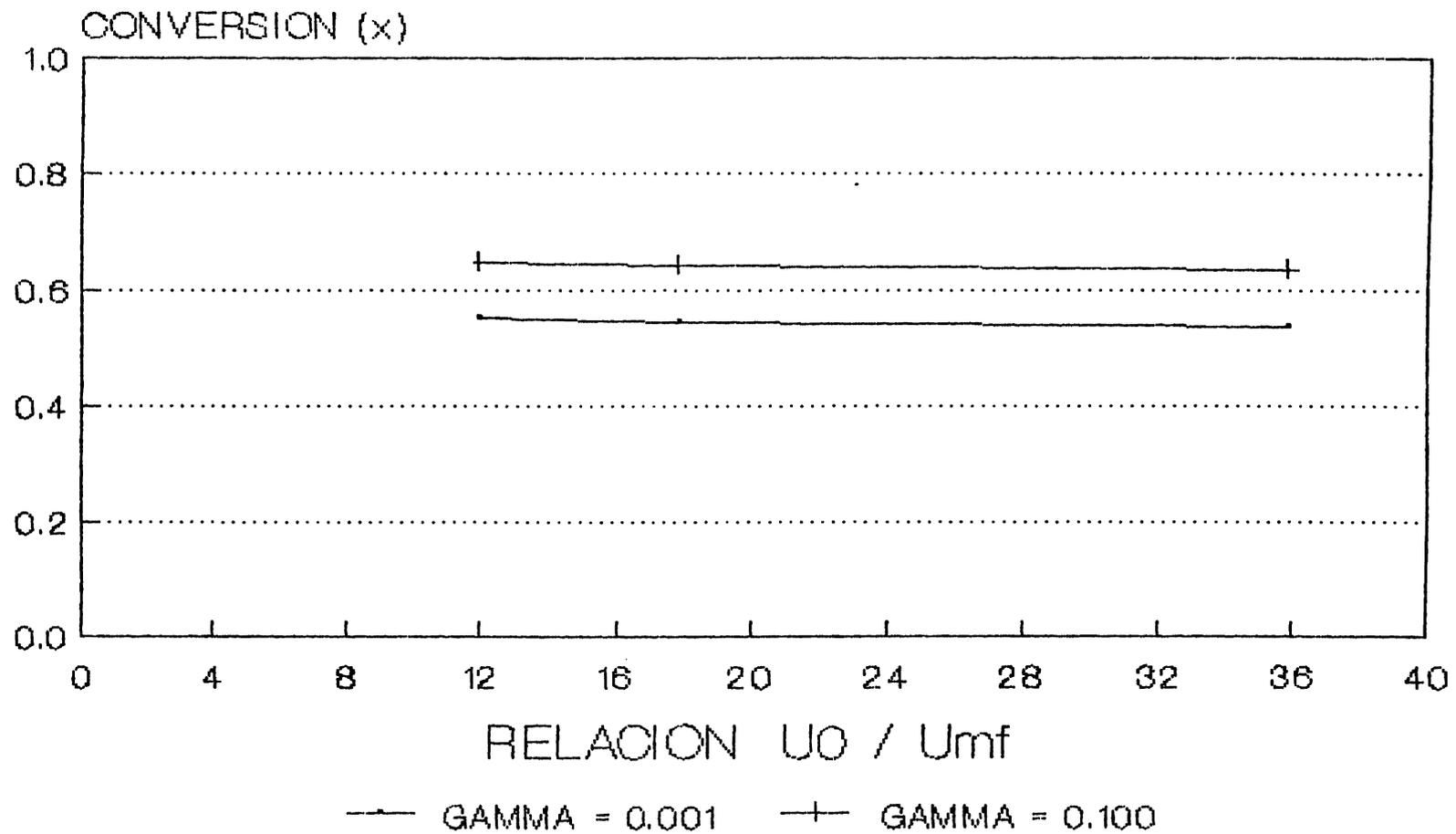


FIGURA 16

# MODELO KUNII-LEVENSPIEL

$D_b = 4 \text{ cm}$

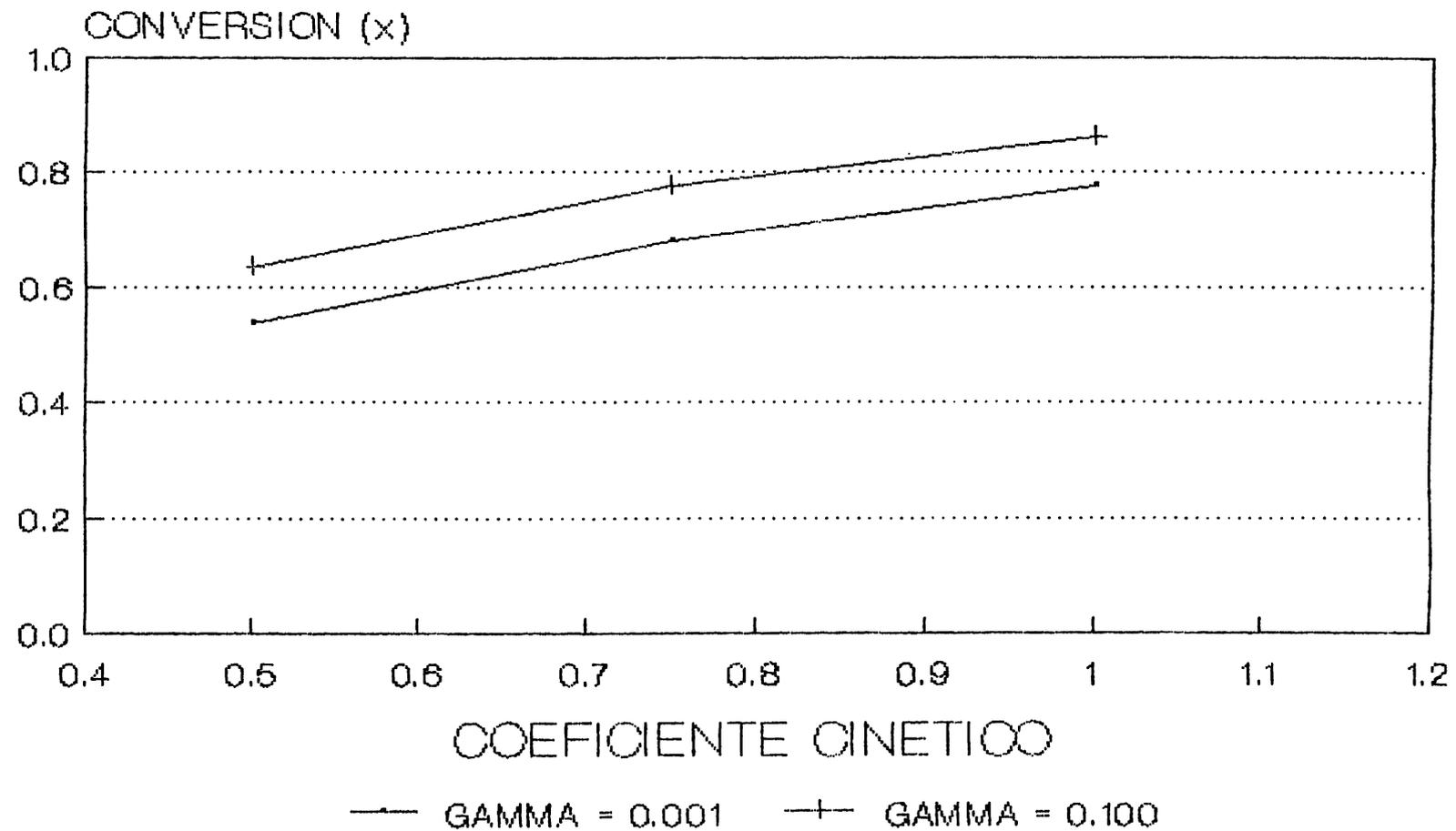


FIGURA 17

el coeficiente cinético, si tienen una muy apreciable influencia sobre las predicciones del modelo. Es a estos datos a los que debe prestarse mayor atención en su estimación y evaluación.

### 3.3.1.c. - Modelo de Kato y Wen

Este modelo es el más recientemente desarrollado de los tres aquí considerados é incorpora la noción de desarrollo de la burbuja en el lecho, pero aún conserva algunos de los fundamentos de los anteriores modelos. Para el análisis de sensibilidad con éste modelo, se variaron parámetros tales como: el diámetro de partícula, la relación de velocidades (superficial y mínima de fluidización) y la altura mínima de fluidización. Las conclusiones se establecen a continuación.

**Figura 18:** Para el caso de partículas finas, a bajas alturas del lecho la relación de velocidades no tiene gran influencia sobre el comportamiento del modelo. Sin embargo a profundidades mayores del lecho, si se aprecia una gran influencia (puede llegar hasta el 40%). También en este caso, cuando se triplica la altura mínima de fluidización, la conversión varía un 40%.

**Figura 19:** Para el caso de las partículas medianas, se nota la influencia de la relación de velocidades. También se aprecia que la altura mínima de fluidización tiene una notable influencia sobre las predicciones del modelo.

**Figura 20:** La presente figura corrobora las conclusiones de las figuras 18 y 19 y muestra además que, para partículas gruesas se predicen conversiones más altas a menores profundidades de lecho.

**Figura 21:** A flujos bajos el diámetro de partícula tiene mucha influencia en el comportamiento del modelo, de tal forma que cuando el diámetro de partícula se triplica la conversión aumenta un 32% aprox. El modelo predice conversiones mayores para diámetros de partícula mayores.

**Figura 22:** A flujos altos la influencia del diámetro de partícula es menor, pero aún significativa.

**Figura 23:** La influencia de la constante cinética en el comportamiento del modelo es modesta, cuando el coeficiente cinético se duplica la conversión varía un 2% aprox. Las conversiones predichas son más altas para partículas más gruesas.

Con respecto al modelo de ensamblaje de burbujas, se puede concluir que tiene alta sensibilidad a la velocidad del gas, al diámetro de burbuja y al diámetro de partícula. Lo cual indica que deberán proporcionarse datos precisos de esos tres parámetros con el fin de obtener datos confiables

# MODELO DE KATO-WEN

$D_p = 0.005 \text{ cm}$

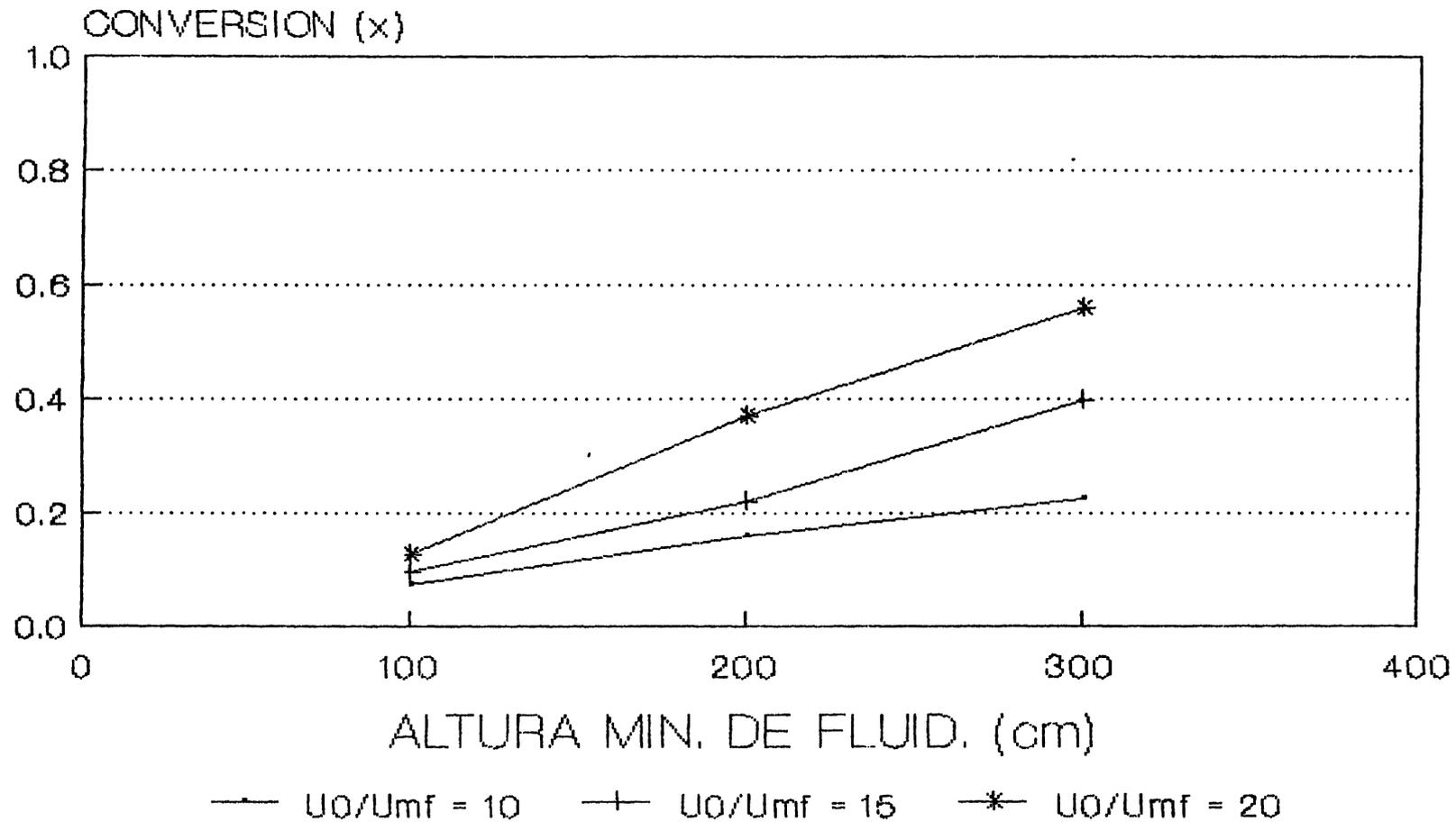


FIGURA 18

# MODELO DE KATO-WEN

$D_p = 0.010 \text{ cm}$

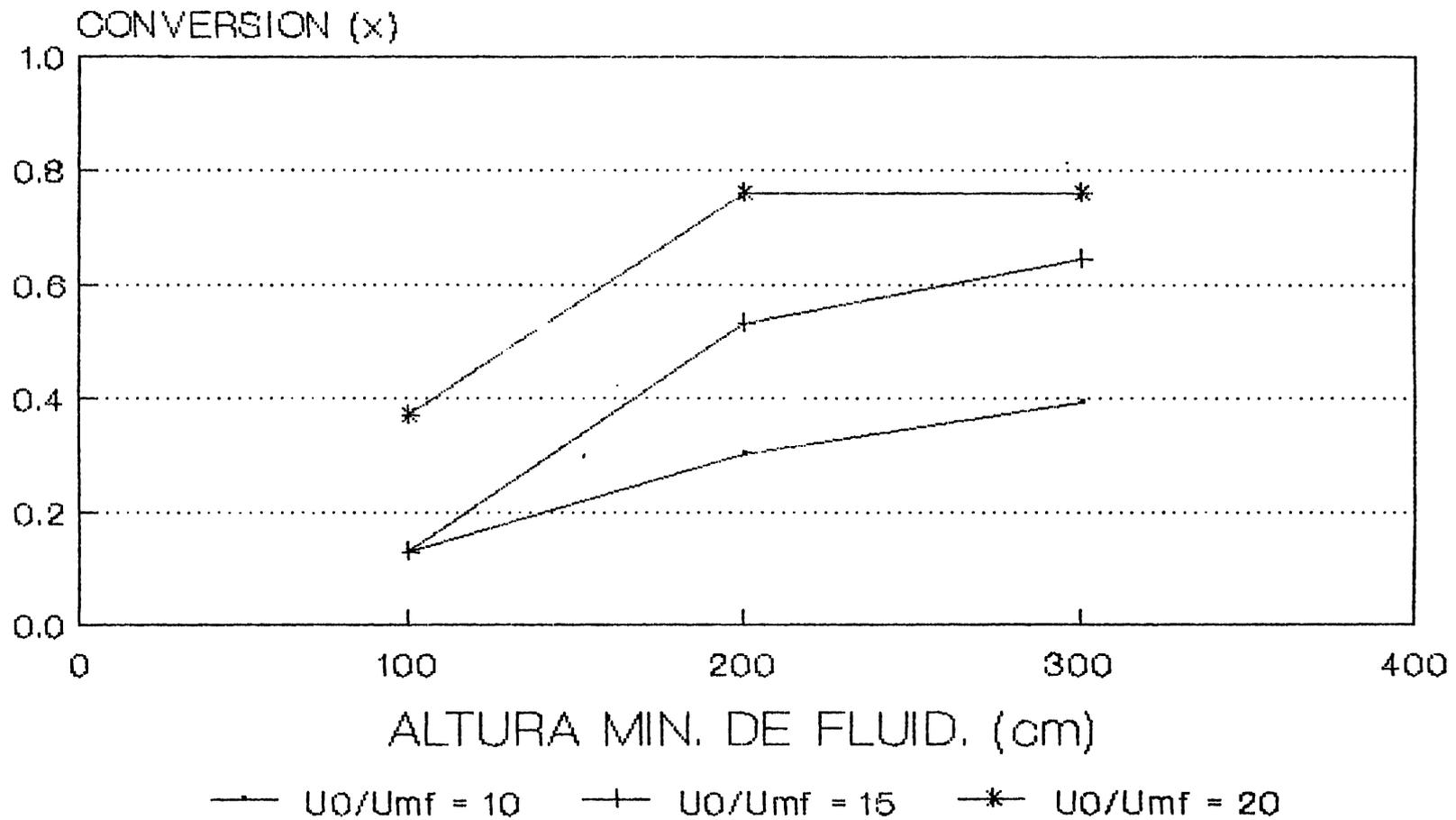


FIGURA 19

# MODELO DE KATO-WEN

$D_p = 0.015 \text{ cm}$

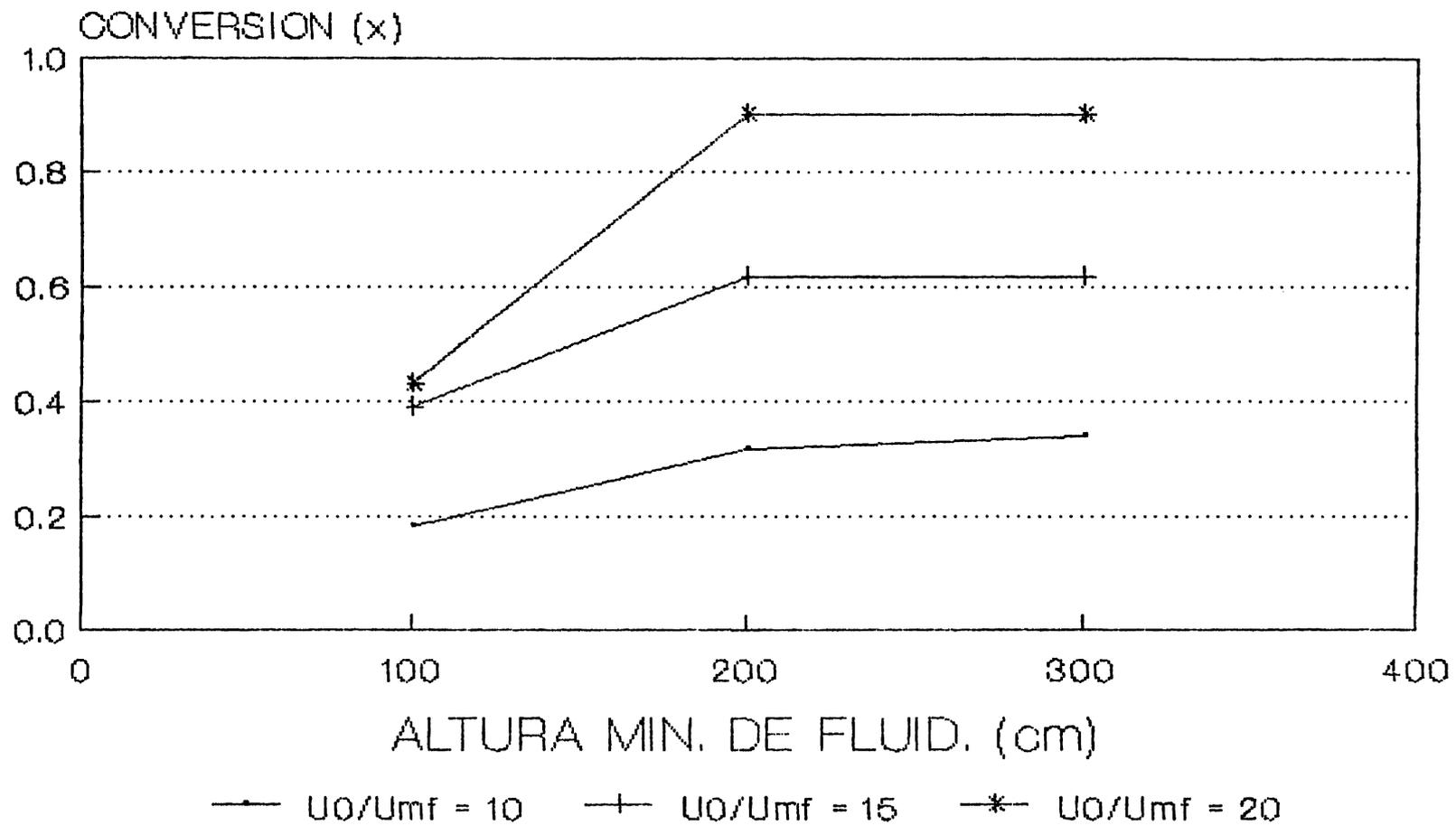


FIGURA 20

# MODELO DE KATO-WEN

$U_0/U_{mf} = 10$

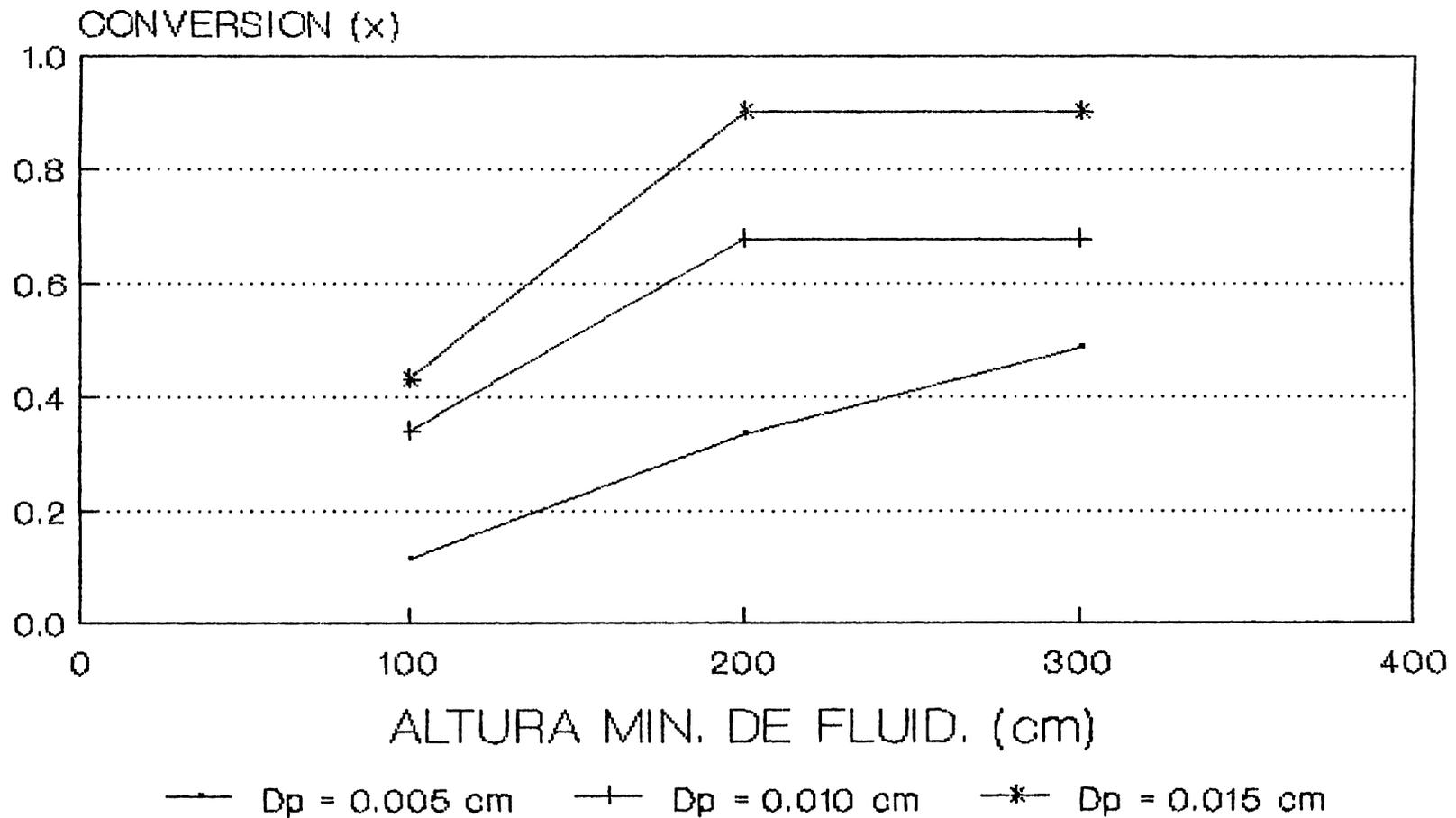


FIGURA 21

# MODELO DE KATO-WEN

$U_0/U_{mf} = 20$

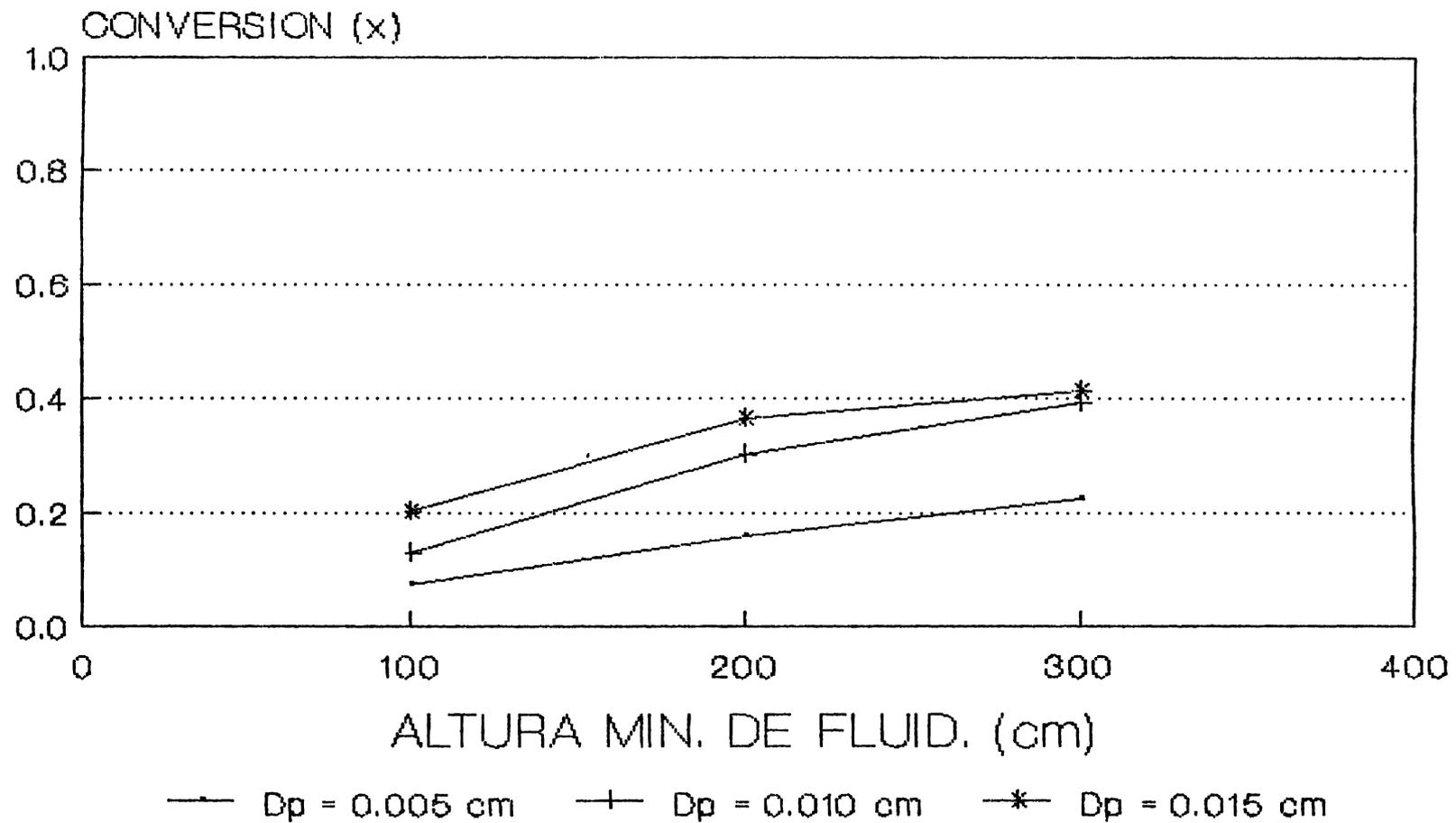


FIGURA 22

# MODELO DE KATO-WEN

$U_0/U_{mf} = 10$

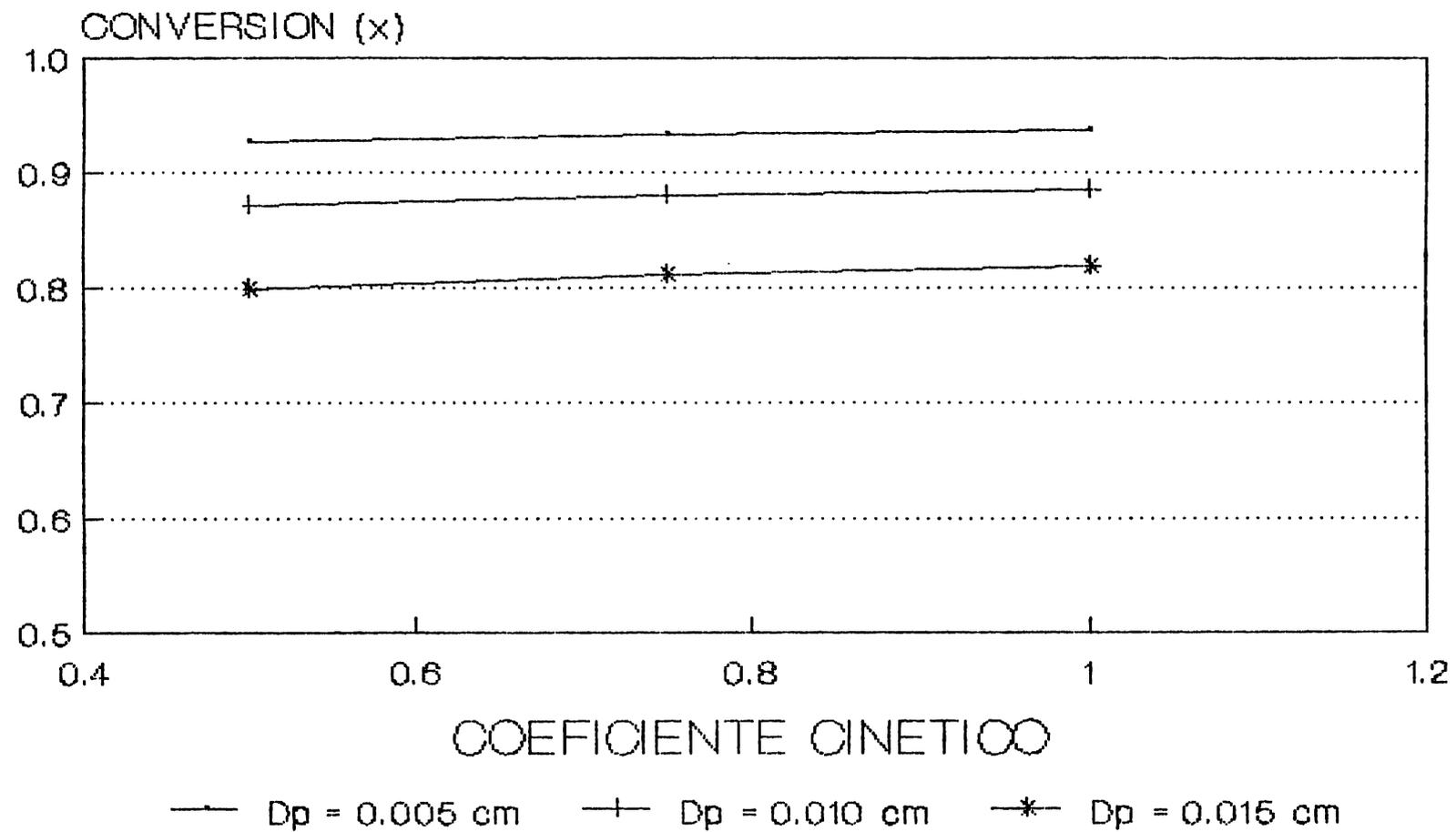


FIGURA 23

del modelo. En el presente trabajo vamos a utilizar los tres modelos para la simulación del comportamiento del lecho fluidizado.

### 3.3.2. - Velocidad mínima de fluidización

Hemos mencionado que el parámetro más importante en la descripción de un lecho fluidizado es sin duda el tamaño de la burbuja. Todos los modelos fluidodinámicos desarrollados hasta este momento hacen uso del parámetro para todas las demás estimaciones ó evaluaciones. También se acepta generalmente que el diámetro de burbuja y su desarrollo tienen mucho que ver con la velocidad mínima de fluidización, una característica del lecho.

El trabajo experimental desarrollado en este aspecto se dedicó a la determinación de la velocidad mínima de fluidización entre temperatura ambiente y los 250 C, con el fin de determinar en que forma influencia la temperatura a esta propiedad del lecho. En la figura 24 se presenta el comportamiento de la curva  $\Delta P$  vs  $U_0$ , utilizada para la determinación de la velocidad mínima de fluidización.

Para la determinación experimental de la velocidad mínima de fluidización se procede de la siguiente manera:

i).- Se hace pasar una alta velocidad de gas a través del lecho, de tal forma de que se asegure una fluidización bien desarrollada.

ii).- Se toma la lectura de la presión diferencial con un manómetro tipo "U".

iii).- Se disminuye en una cantidad determinada de antemano la velocidad de gas a través del lecho y se retorna al paso ii.

iv).- Todo eso se repite el número de veces necesario hasta que la lectura de la presión diferencial, por efecto de la disminución de la velocidad del gas, caiga a la décima parte de el valor inicial.

v).- Se traza una curva de  $\Delta P$  vs  $U_0$  y se determina en forma gráfica la velocidad mínima de fluidización como el punto de quiebre de la curva.

Es importante recalcar que la experiencia deberá realizarse en orden descendente de velocidad para obtener una buena definición de la curva  $\Delta P$  vs  $U_0$ . Si se realizase incrementando la velocidad, la curva que se obtendría sería como la mostrada a trazos en la figura 24. Esta última curva parece indicar la existencia de una cierta resistencia de las partículas a separarse de sus vecinas (posiblemente debido a factores de rugosidad ó textura).

# VELOCIDAD MINIMA DE FLUIDIZACION (experimental)

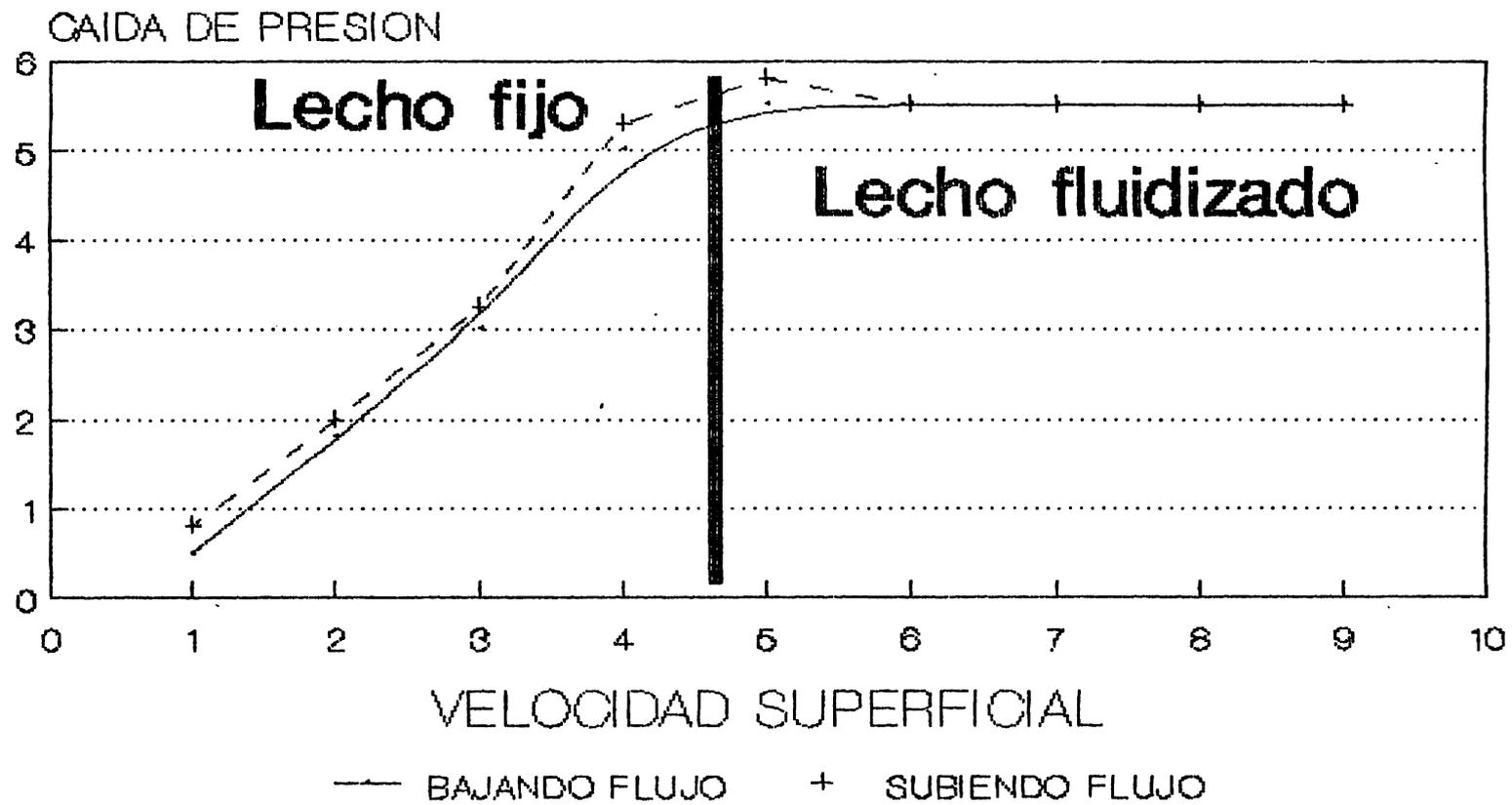


FIGURA 24

La figura 25 muestra los datos obtenidos experimentalmente para la determinación de la velocidad mínima de fluidización como una función de la temperatura. En ella puede verse que a temperaturas cercanas a la ambiente,  $U_{mf}$  tiene valores cercanos a 2.2 cm/s, a medida que se incrementa la temperatura el valor de la velocidad mínima de fluidización cae rápidamente y luego, alrededor de los 125 C se estabiliza alrededor de 1 cm/s. Según esta misma curva a los 235 C, la temperatura normal de operación del reactor real, la velocidad mínima de fluidización tiene un valor cercano a 0.9 cm/s.

De acuerdo con el valor de  $U_{mf}$  de 0.9 cm/s a 235 C, puede determinarse que el lecho catalítico opera a una velocidad superficial de gas de entre 30 y 40 veces la velocidad mínima de fluidización.

#### Velocidad de arrastre.

La velocidad de arrastre es la velocidad del gas que provoca que la partícula abandone el estado de fluidización y pase al de transporte neumático. La determinación de esta velocidad constituye un criterio de operación de los lechos fluidizados, ya que normalmente se selecciona la velocidad de gas con un valor mayor al de la velocidad mínima de fluidización, con el fin de permitir un adecuado mezclado de los sólidos y facilitar la isotermicidad del lecho, y menor que la velocidad de arrastre para evitar la pérdida del material que forma la cama.

El reactor industrial real para la oxiclорación de etileno ubicado en Pajaritos, Ver. constituye una excepción debido a que su velocidad de operación está más allá de la velocidad de arrastre del 90% de las partículas que conforman el lecho. Esto se debe a que, por limitaciones a la transferencia de materia de la reacción, la velocidad de los gases debe ser alta y el diámetro de la partícula catalítica debe ser pequeño. Sin embargo el reactor industrial cuenta con un grupo de tres ciclones que remueven, en condiciones normales de operación, todas las partículas mayores de 20 micrones y las recirculan a la parte baja del lecho. Puede llegar a darse el caso, en condiciones críticas de operación que los ciclones dejen pasar hacia el efluente del reactor, varias toneladas de catalizador en el lapso de unos cuantos minutos.

Para la determinación experimental de la velocidad de arrastre, se montó un aparato experimental, figura 25a, y se procedió de la siguiente manera:

- i).- Se pesaron 100 gramos de catalizador.
- ii).- Se hizo pasar por la cama una velocidad superficial de gas igual a  $U_{mf}$  y se esperó una hora.
- iii).- Se pesó la cantidad colectada en el matraz y se refirió a la cantidad original.

# VELOCIDAD MINIMA DE FLUIDIZACION (experimental)

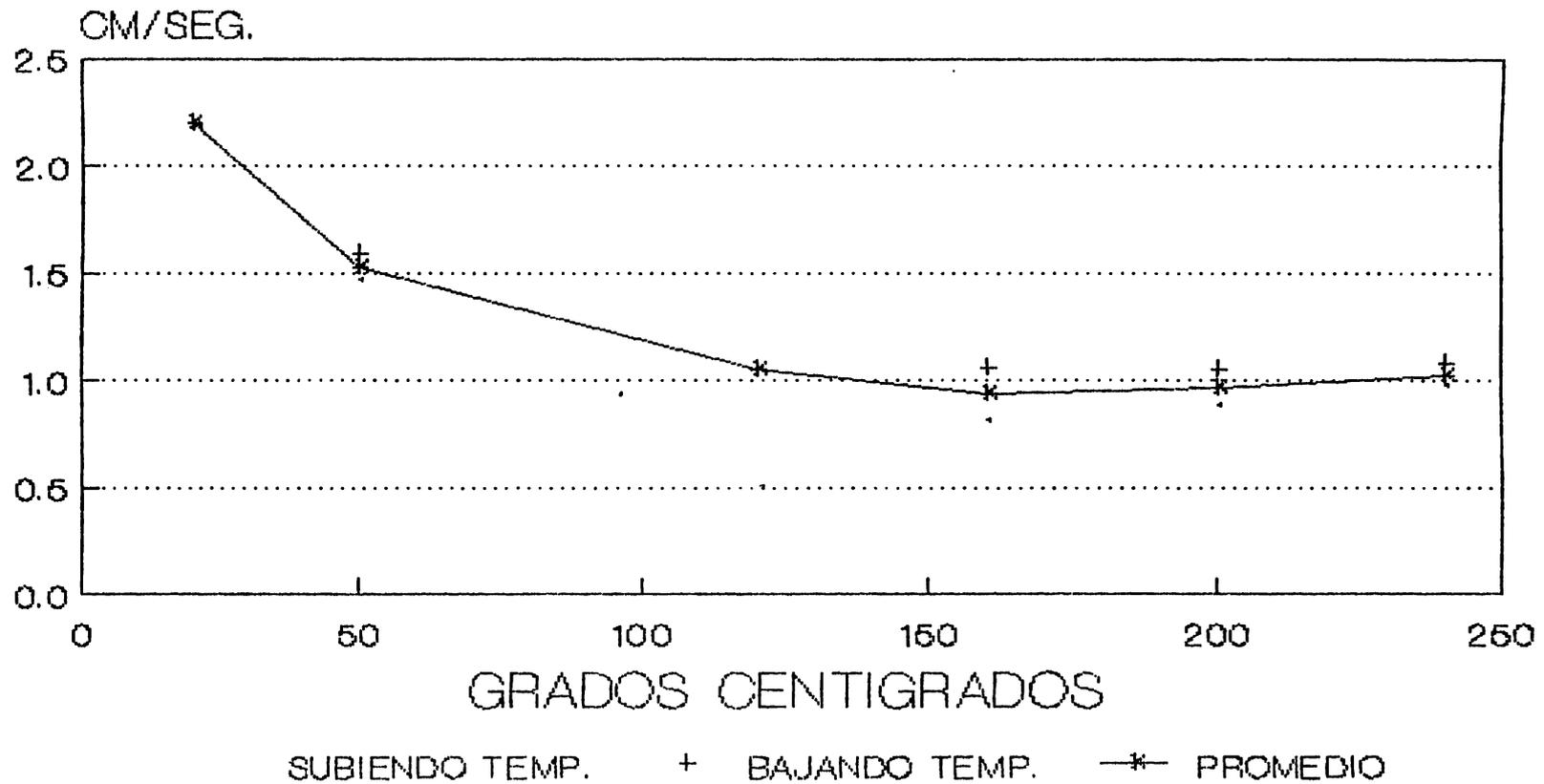
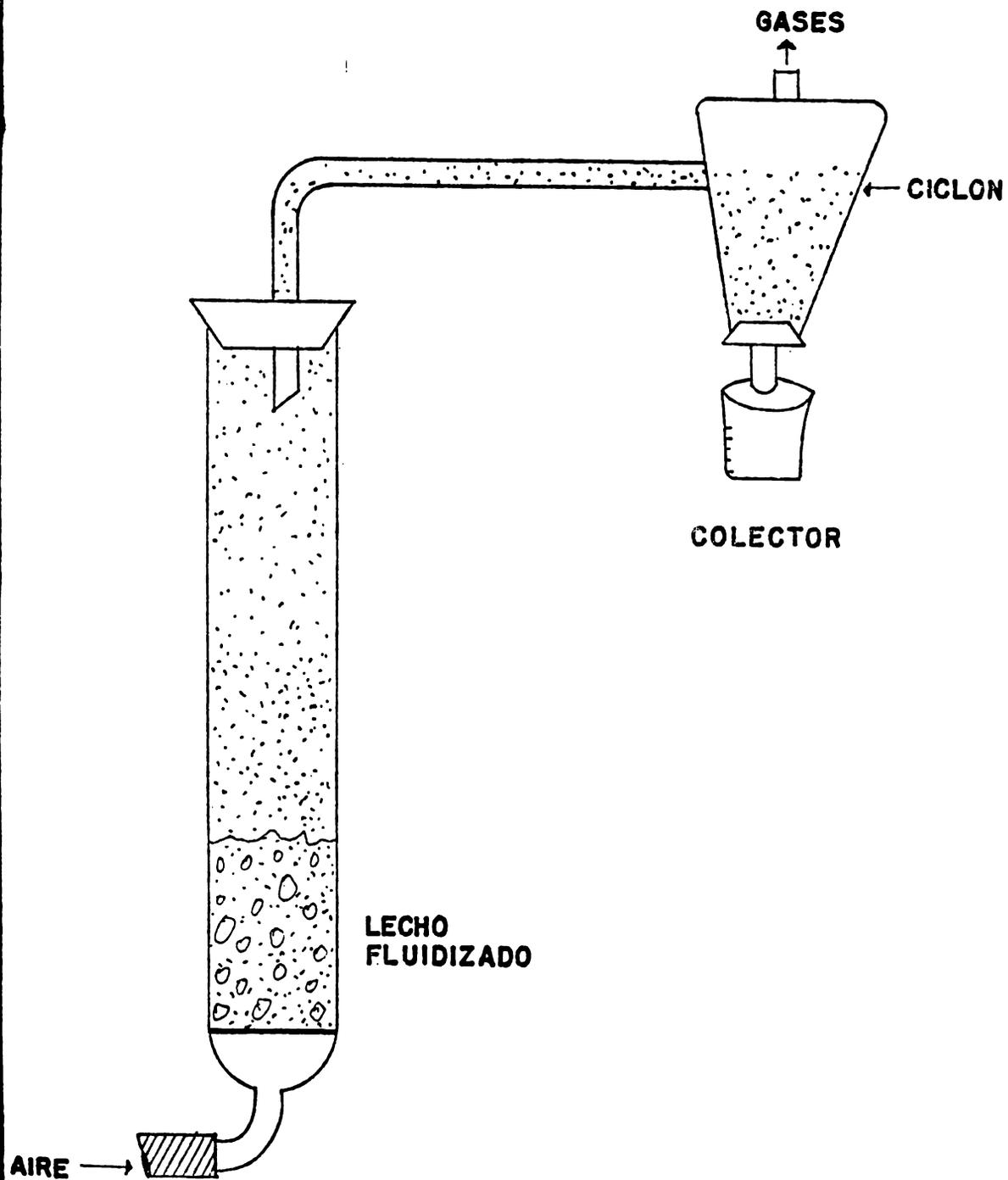


FIGURA 25

# VELOCIDAD DE ARRASTRE



**FIGURA 25A**

CARLOS GONZALEZ BARRETO

TESIS DE MAESTRIA

U.N.A.M. 1989

- iv).- Ahora se pasó gas a 2Umf y se esperó una hora.
- v).- Se procedió así sucesivamente hasta que el 95% del sólido originalmente depositado se había arrastrado por efecto del paso del gas y, entonces, se pesó la cantidad remanente en el lecho y también se refirió a los 100 gramos de catalizador iniciales.

Con los datos recabados como se mencionó anteriormente, se obtuvo la figura 26. En ella puede verse que más del 90% de las partículas que forman en lecho se arrastran a la velocidad normal de operación de 35 cm/s. Esto corresponde a una relación  $U_0/U_{mf}$  de 35 aproximadamente. Como lo mencionábamos líneas arriba, esto se debe a que la reacción de oxidación de etileno exhibe grandes limitaciones a la transferencia de materia. Razón por la cuál, además, se anexa la gráfica del cribado del catalizador, figura 27, donde puede constatarse que el diámetro promedio de la partícula es de 40 micrones.

### 3.3.3. - DIAMETRO DE LA BURBUJA

La determinación experimental del patrón de desarrollo de la burbuja, constituyó la parte central de la experimentación del presente trabajo. El aparato utilizado es como lo indica la figura 28. El procedimiento fué como sigue:

1.- Se alimentó una velocidad de gas determinada, de tal forma de asegurar una fluidización bien desarrollada y se permitió que el lecho estabilizara (cuestión de unos segundos).

2.- Se tomaron fotografías a diferentes alturas en el lecho y con la ayuda de un medio de contraste. En este caso se utilizó una fuente de luz situada en la parte posterior del lecho, película de 400 ASA y 1/125 de abertura en el diafragma.

3. Revelar los negativos inmediatamente y proyectarlos sobre una superficie blanca, en la cuál se hicieron las mediciones de los diámetros de las burbujas (tomando en cuenta siempre un factor de escala apropiado.)

4.- Esta experiencia se efectuó con el lecho libre de obstáculos sumergidos. La siguiente experiencia fué análoga a ésta, solo que teniendo obstáculos en el interior del lecho.

Los datos resultantes se presentan en las figuras que se encuentran a continuación, donde se ha utilizado un DIAMETRO ADIMENSIONAL definido como la relación entre el diámetro de la burbuja y la altura del lecho a la cuál se encuentra dicha burbuja. Las primeras cuatro figuras, 29-32, representan el comportamiento del lecho cuando éste se encuentra libre de obstáculos en su interior. Puede notarse que los puntos muestran una tendencia bien marcada y que se define más a medida que se aumenta la velocidad superficial del gas a la cuál se realizó el experimento.

Las figuras correspondientes al comportamiento del lecho en presencia de obstáculos, 33-35, muestran una mayor definición de las tendencias en comparación con la experiencia sin obstáculos. Puede notarse que el efecto de los obstáculos sobre el desarrollo de la burbuja es en el

# VELOCIDADES DE ARRASTRE (experimental)

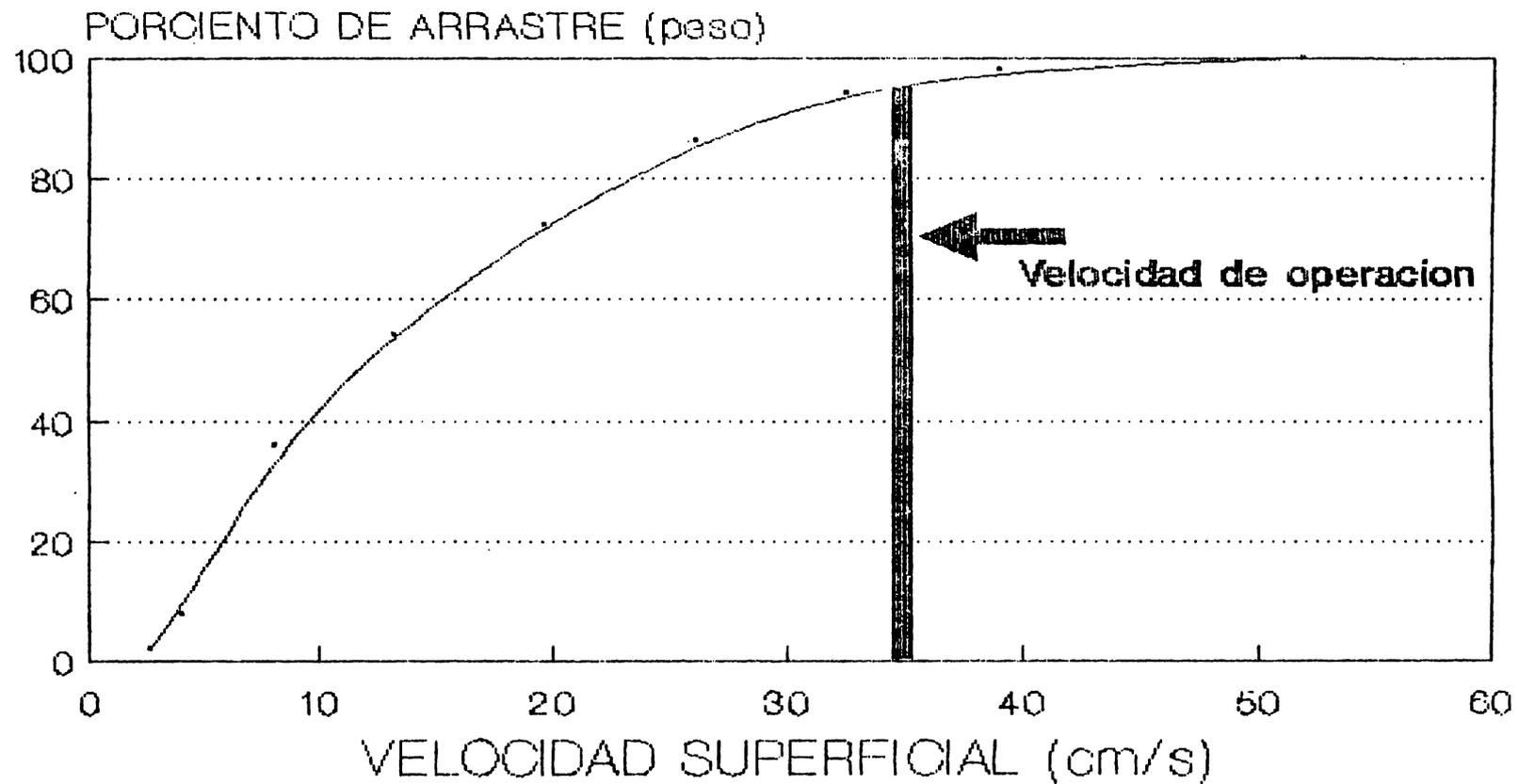


FIGURA 26

# ANALISIS DE CRIBADO (experimental)

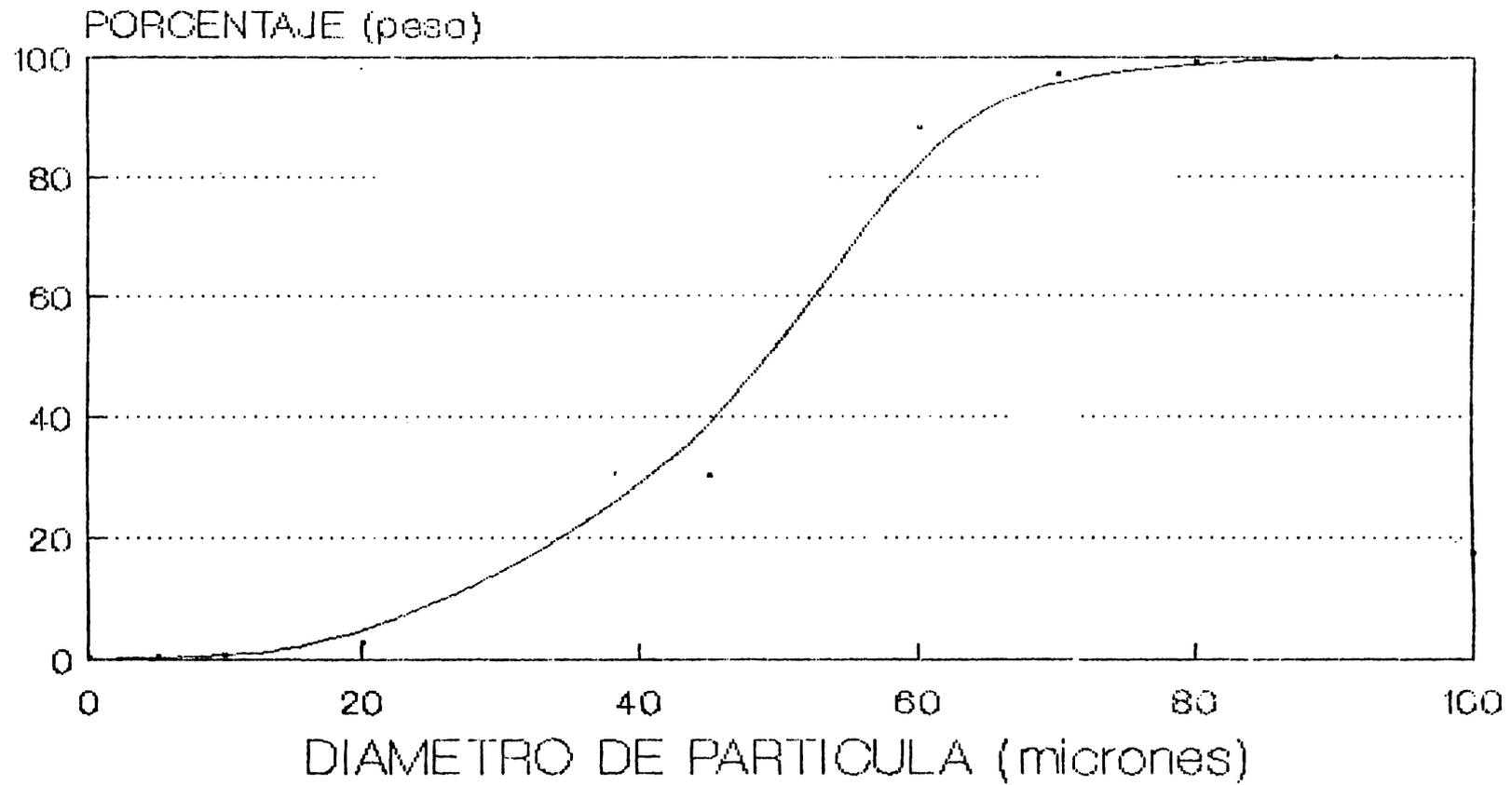
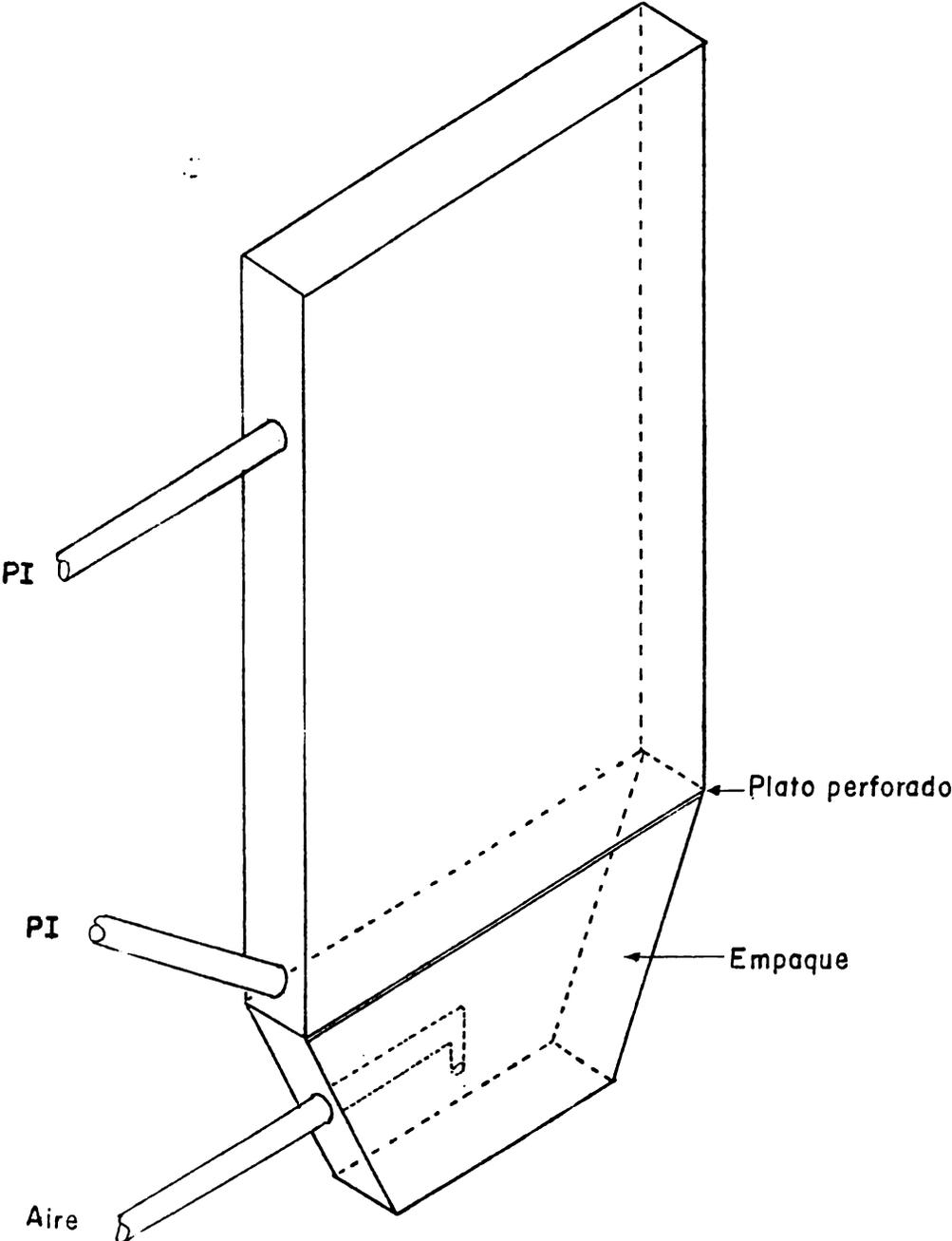


FIGURA 27

# DIAMETRO DE LA BURBUJA



**FIGURA 28**

CARLOS GONZALEZ BARRETO
TESIS DE MAESTRIA
U.N.A.M. 1989

# DESARROLLO DE LA BURBUJA EXPERIMENTAL

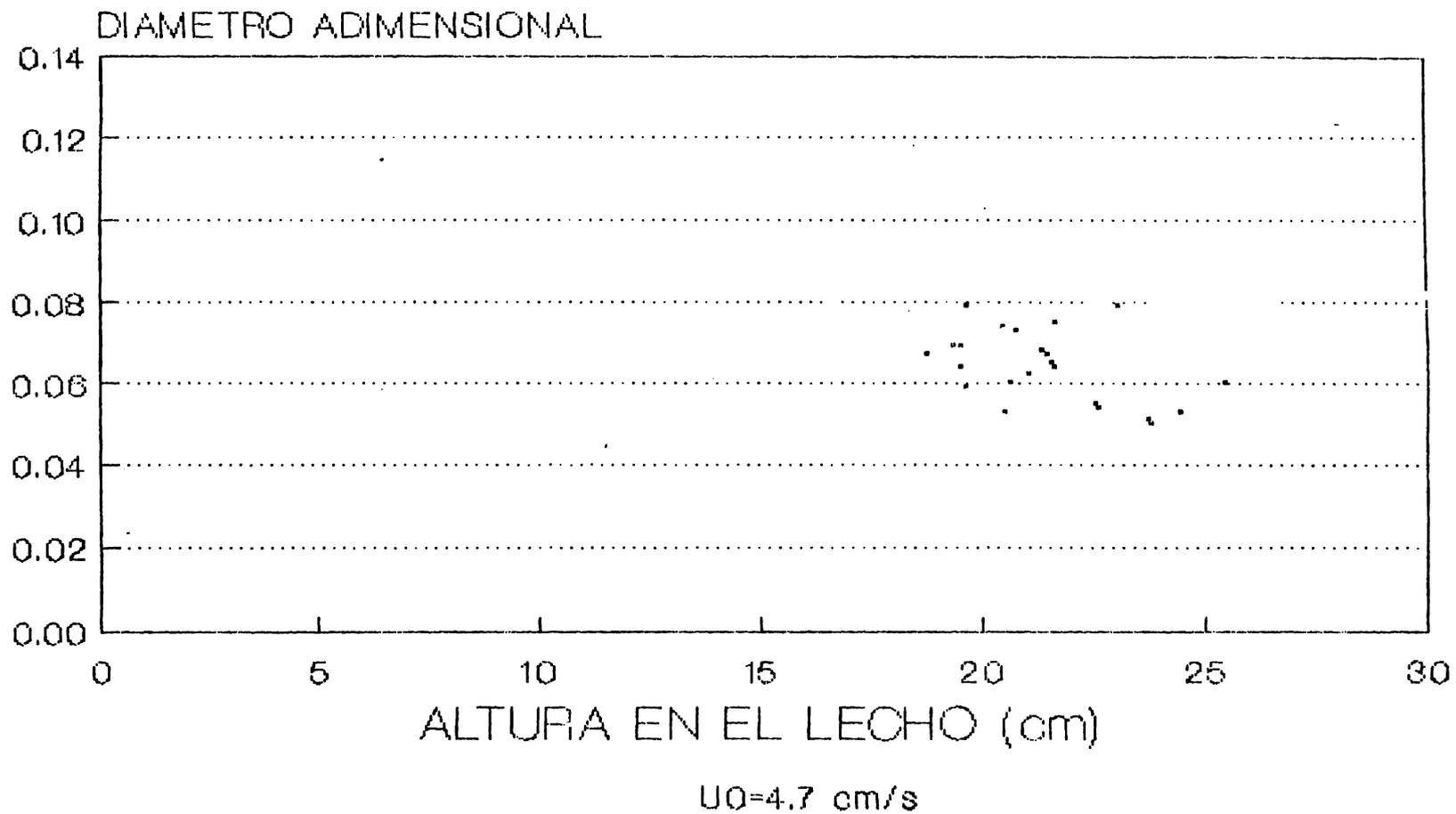


FIGURA 29

# DESARROLLO DE LA BURBUJA EXPERIMENTAL

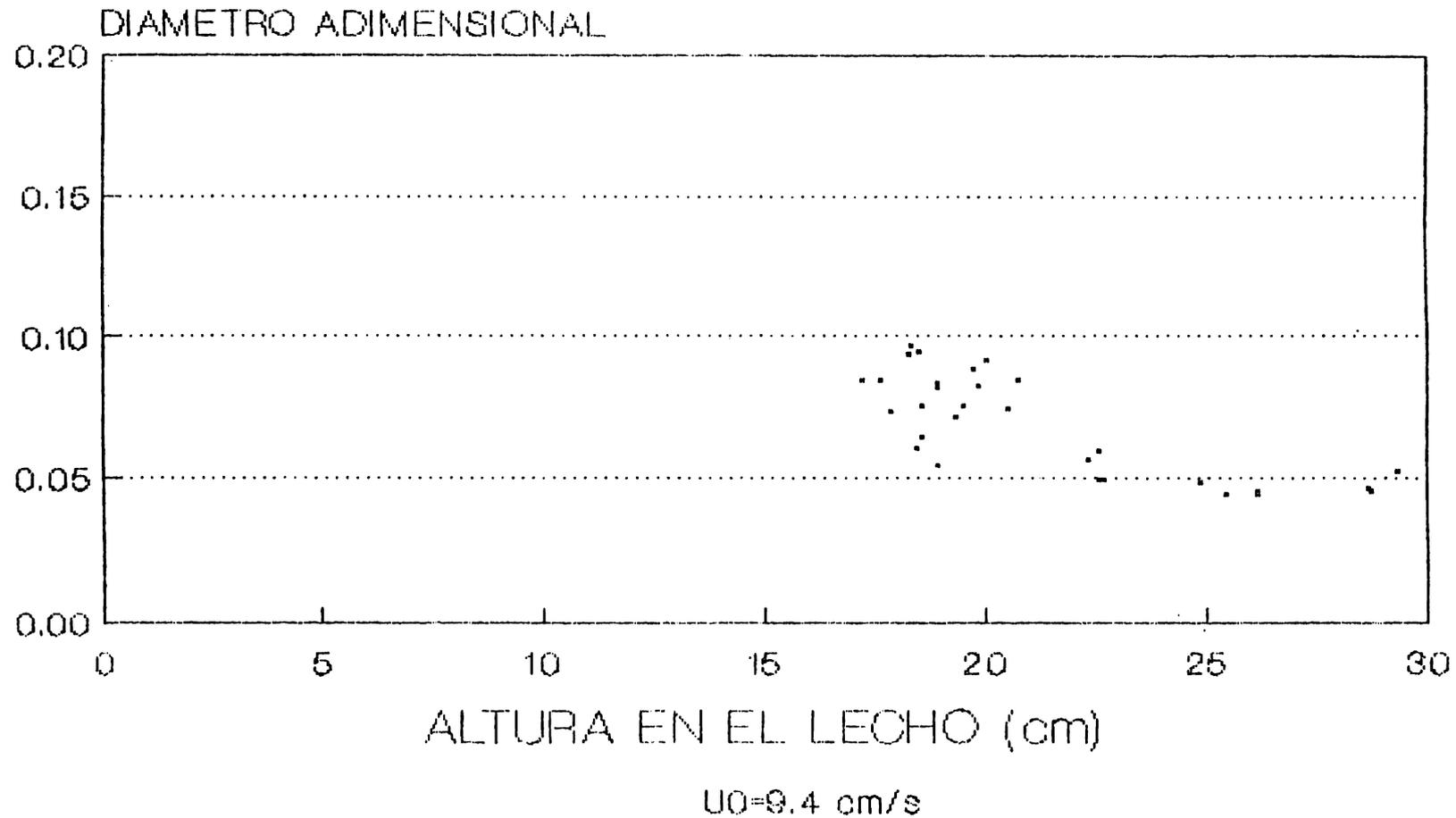


FIGURA 30

# DESARROLLO DE LA BURBUJA EXPERIMENTAL

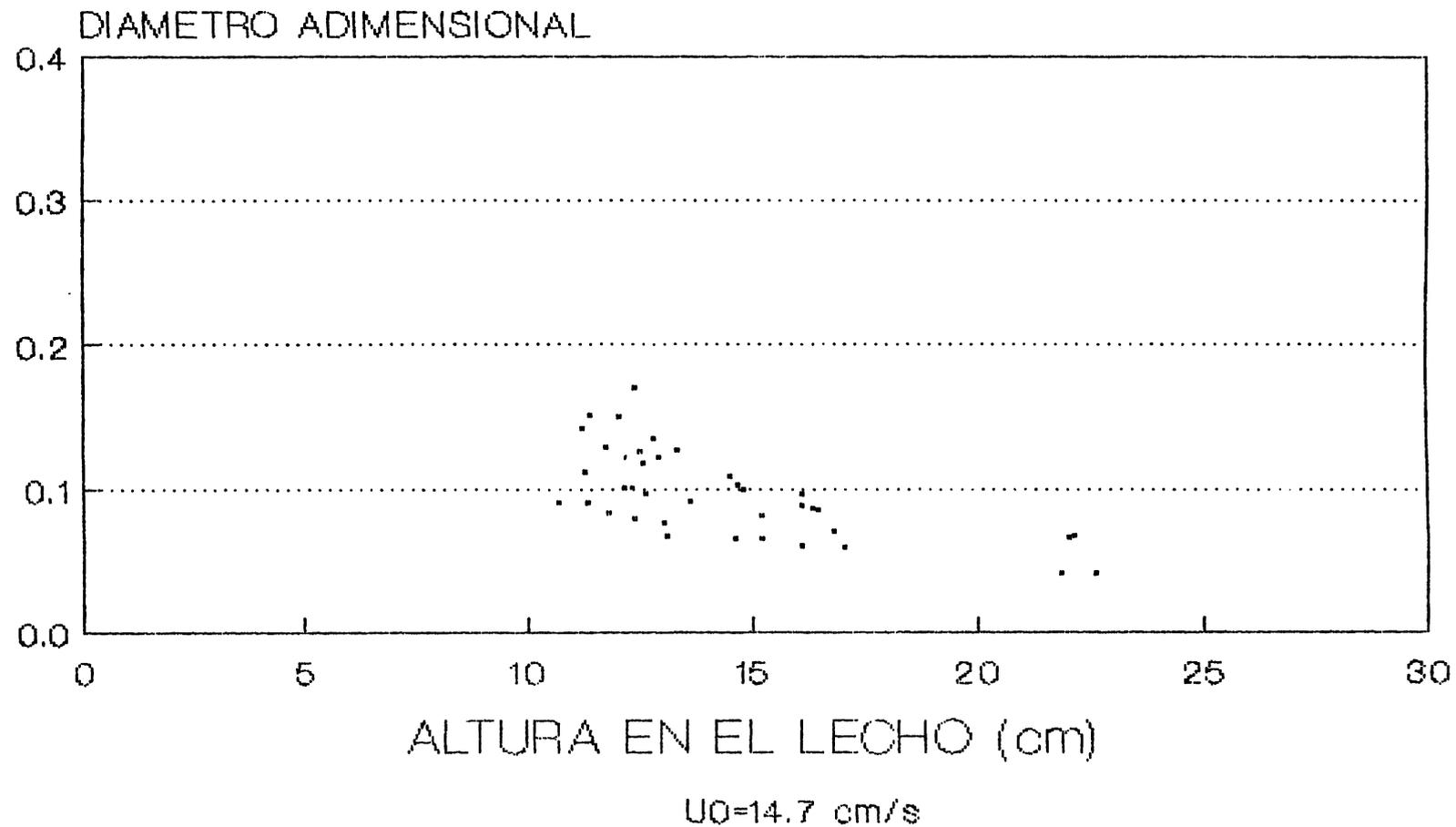


FIGURA 31

# DESARROLLO DE LA BURBUJA EXPERIMENTAL

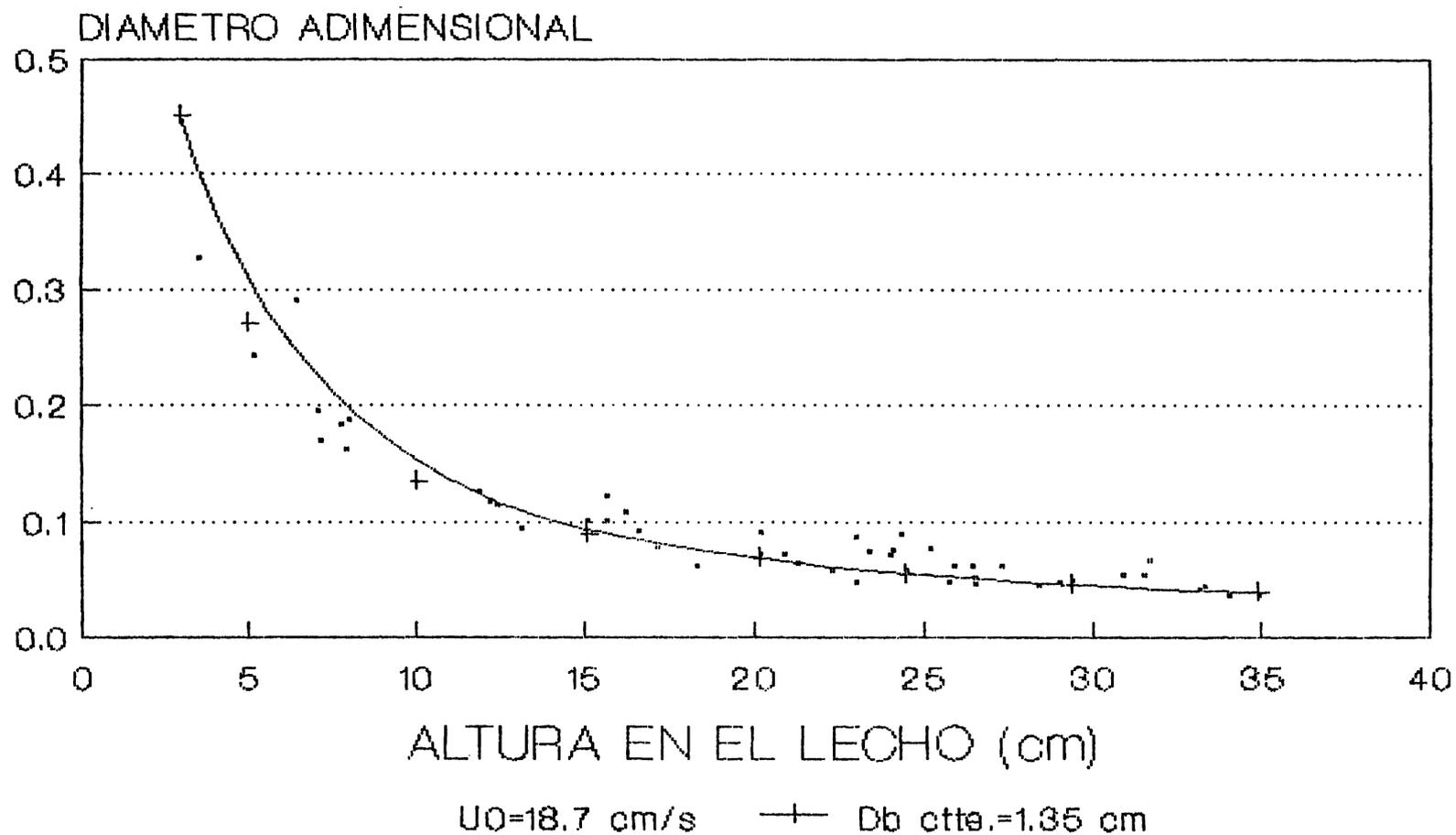


FIGURA 32

# DESARROLLO DE LA BURBUJA CON OBSTACULOS (experimental)

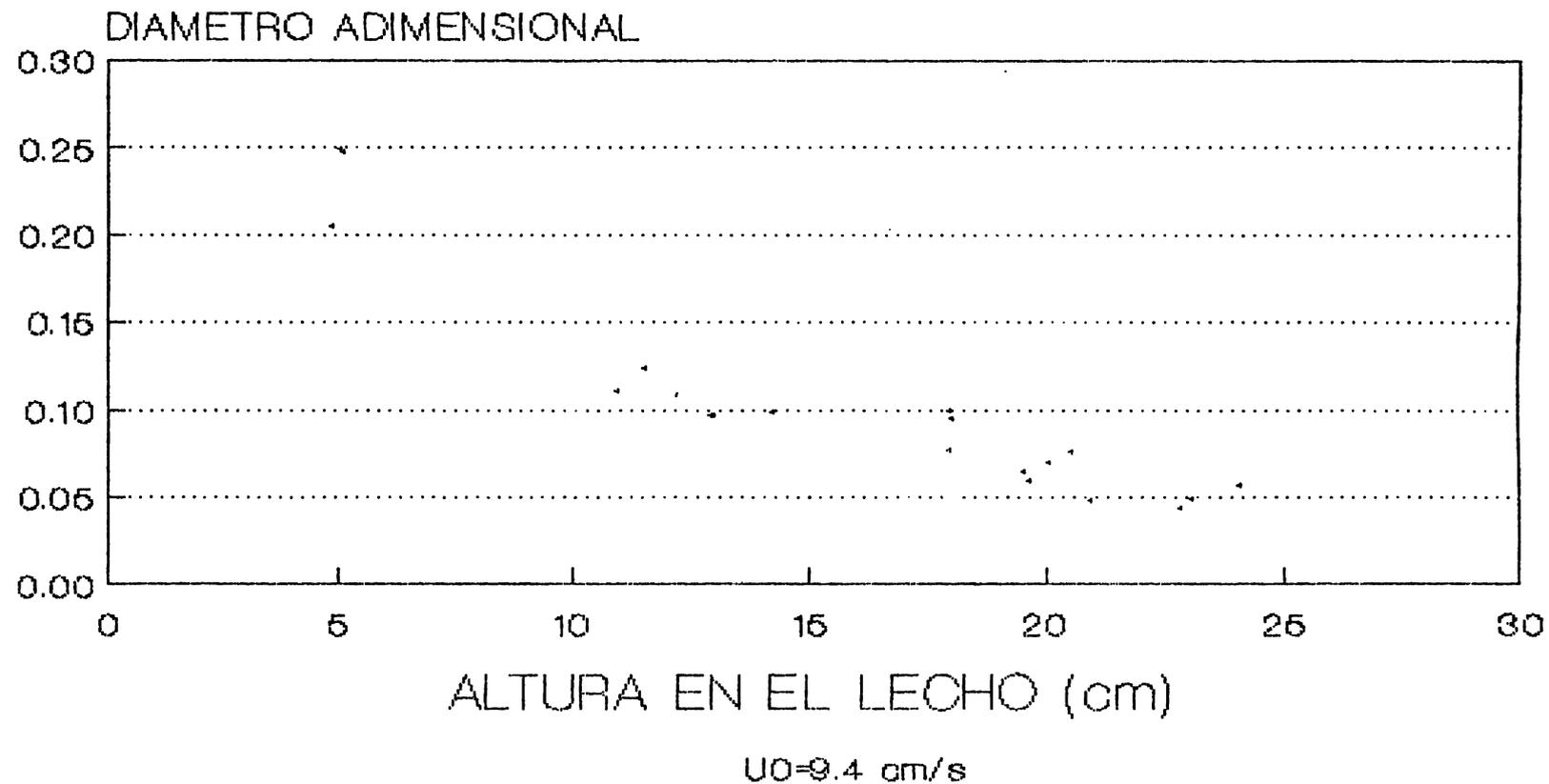


FIGURA 33

# DESARROLLO DE LA BURBUJA CON OBSTACULOS (experimental)

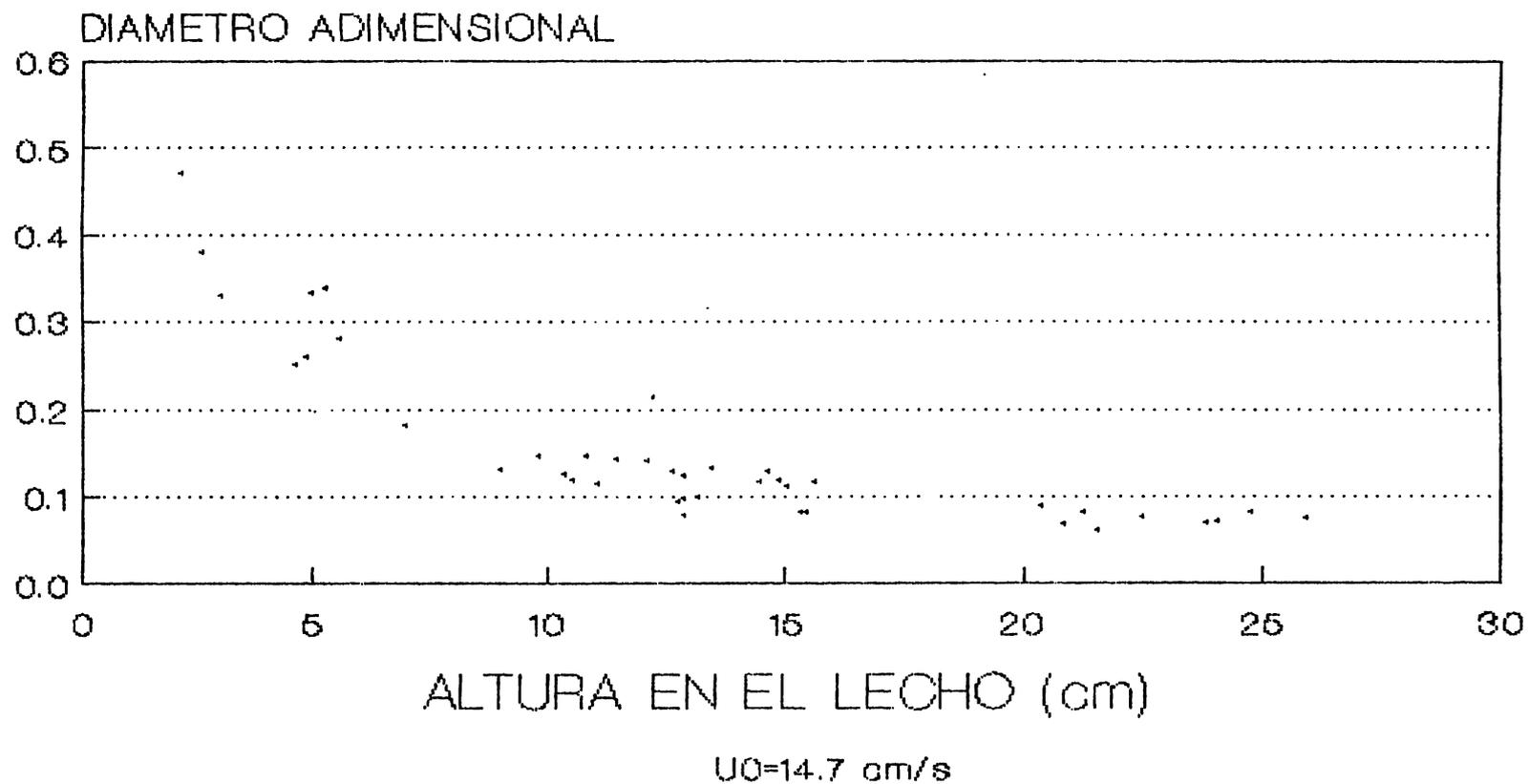
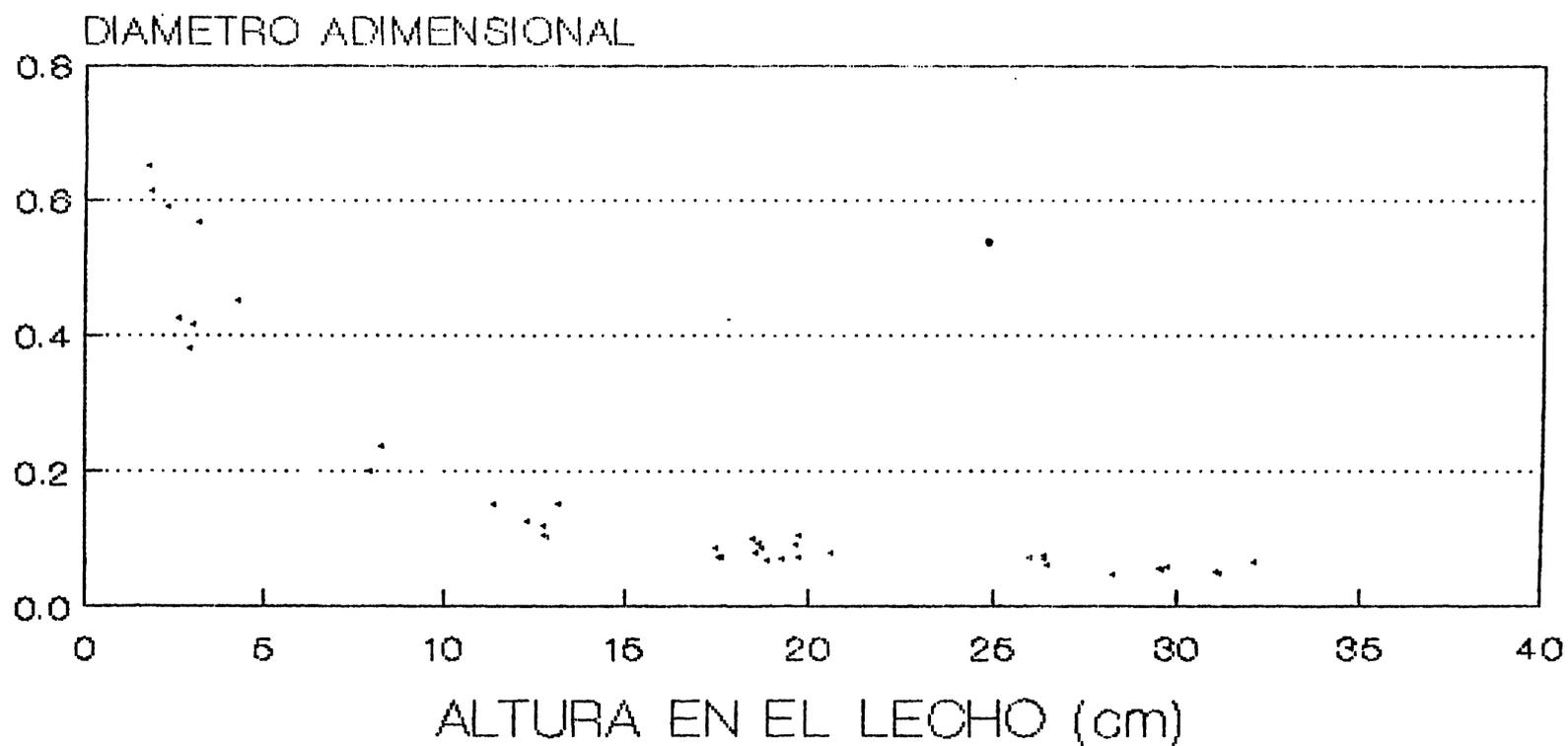


FIGURA 34

# DESARROLLO DE LA BURBUJA CON OBSTACULOS (experimental)



$U_0=18.7$  cm/s

FIGURA 35

sentido de "uniformizar" el diámetro de ésta a lo largo del lecho. Parece indicar que los obstáculos en el lecho favorecen el rápido desarrollo de burbujas pequeñas y retardan el de las grandes.

Cada uno de los grupos de datos experimentales anteriores, se correlacionó y, en la figura 36, se muestran comparativamente las curvas empíricas para el lecho libre de obstáculos. En ella puede verse que en las cercanías del plato distribuidor las burbujas más grandes corresponden (estadísticamente hablando), a las mayores velocidades de gas. Sin embargo en las partes altas del lecho ya no existen diferencias significativas atribuibles a la velocidad superficial del gas y puede decirse que, el tamaño de la burbuja es independiente de ésta.

La figura 37 corresponde al comportamiento del lecho fluidizado en presencia de obstáculos y presenta el mismo aspecto que la figura 36. Sin embargo las curvas correspondientes a las diferentes velocidades se encuentran un tanto más separadas, indicando con ello que, en presencia de los obstáculos, la velocidad superficial del gas tiene una mayor influencia sobre el desarrollo de la burbuja.

Una comparación entre el comportamiento del lecho en presencia y ausencia de obstáculos, para una misma velocidad superficial del gas, se presenta en las figuras 38 a 40. Aquí se nota claramente como la presencia de obstáculos provoca la aparición de burbujas más grandes en las cercanías del plato distribuidor. Poniendo de manifiesto, como ya se ha indicado antes, que los obstáculos tienen un efecto muy importante sobre la fluidodinámica del lecho.

# INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD SUPERFICIAL EN EL $D_b$

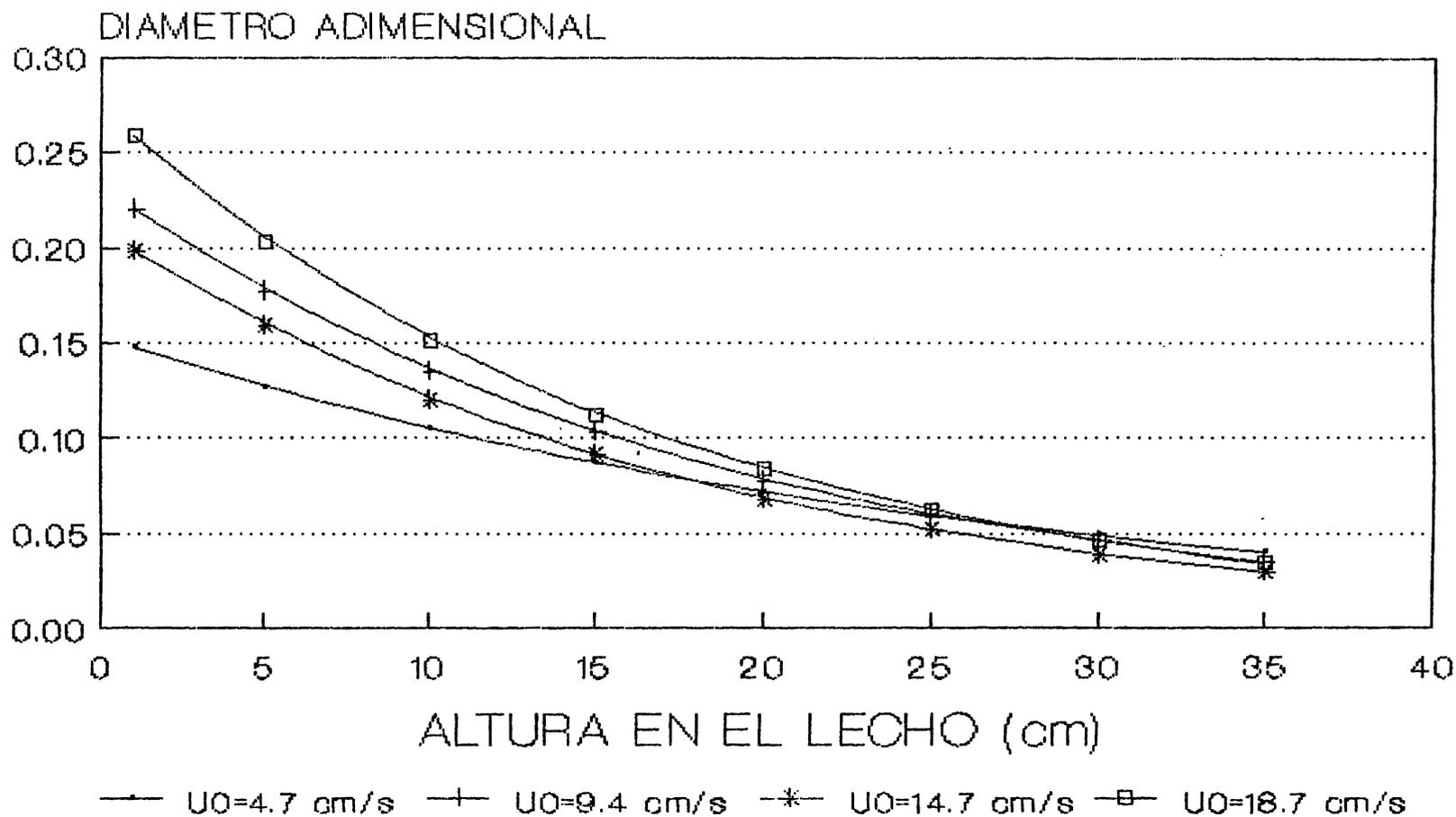


FIGURA 36

# INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD SUPERFICIAL EN EL $D_b$ (CON OBSTACULOS)

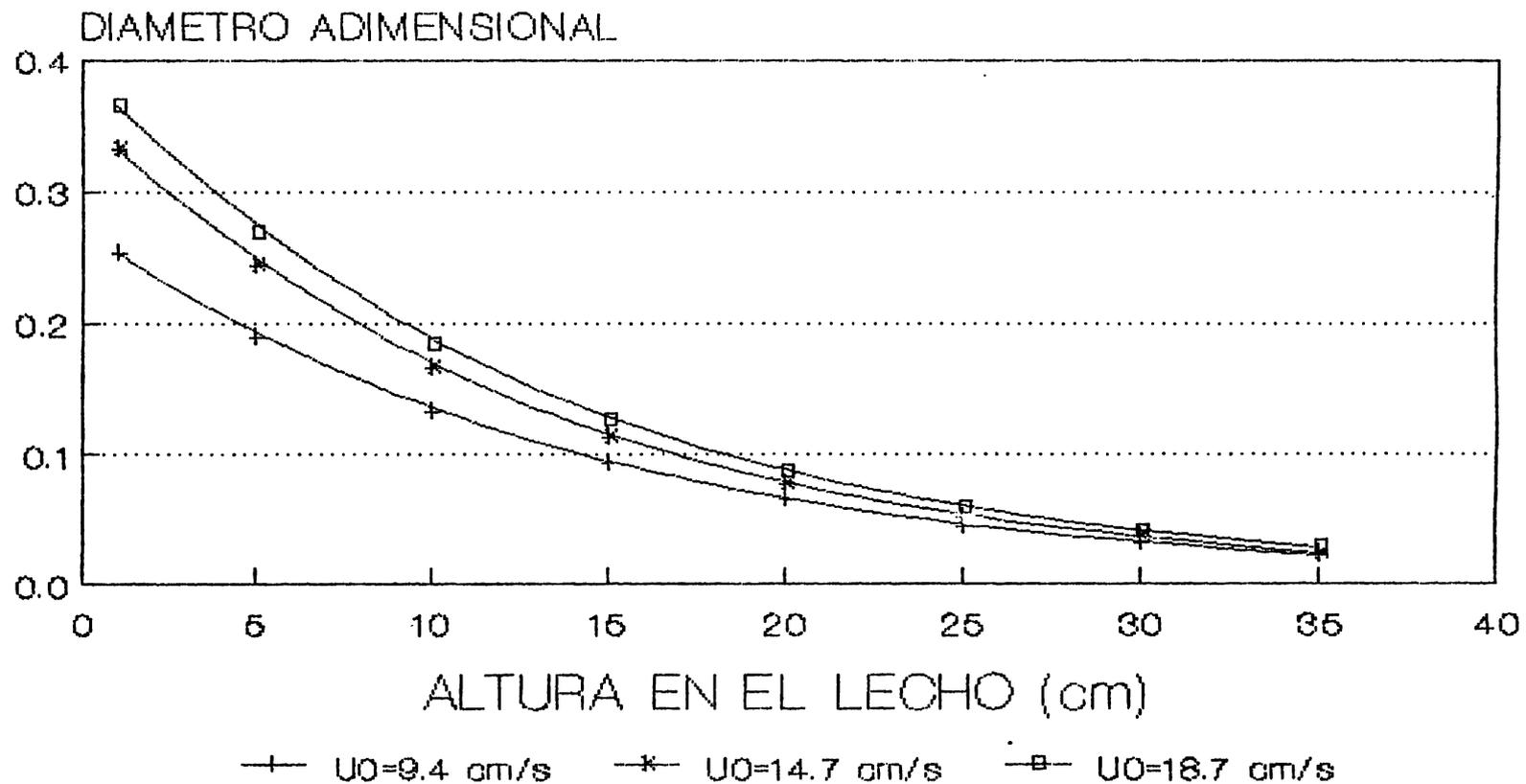


FIGURA 37

# COMPARACION POR EFECTO DE OBSTACULOS

$U_0 = 9.4 \text{ cm/s}$

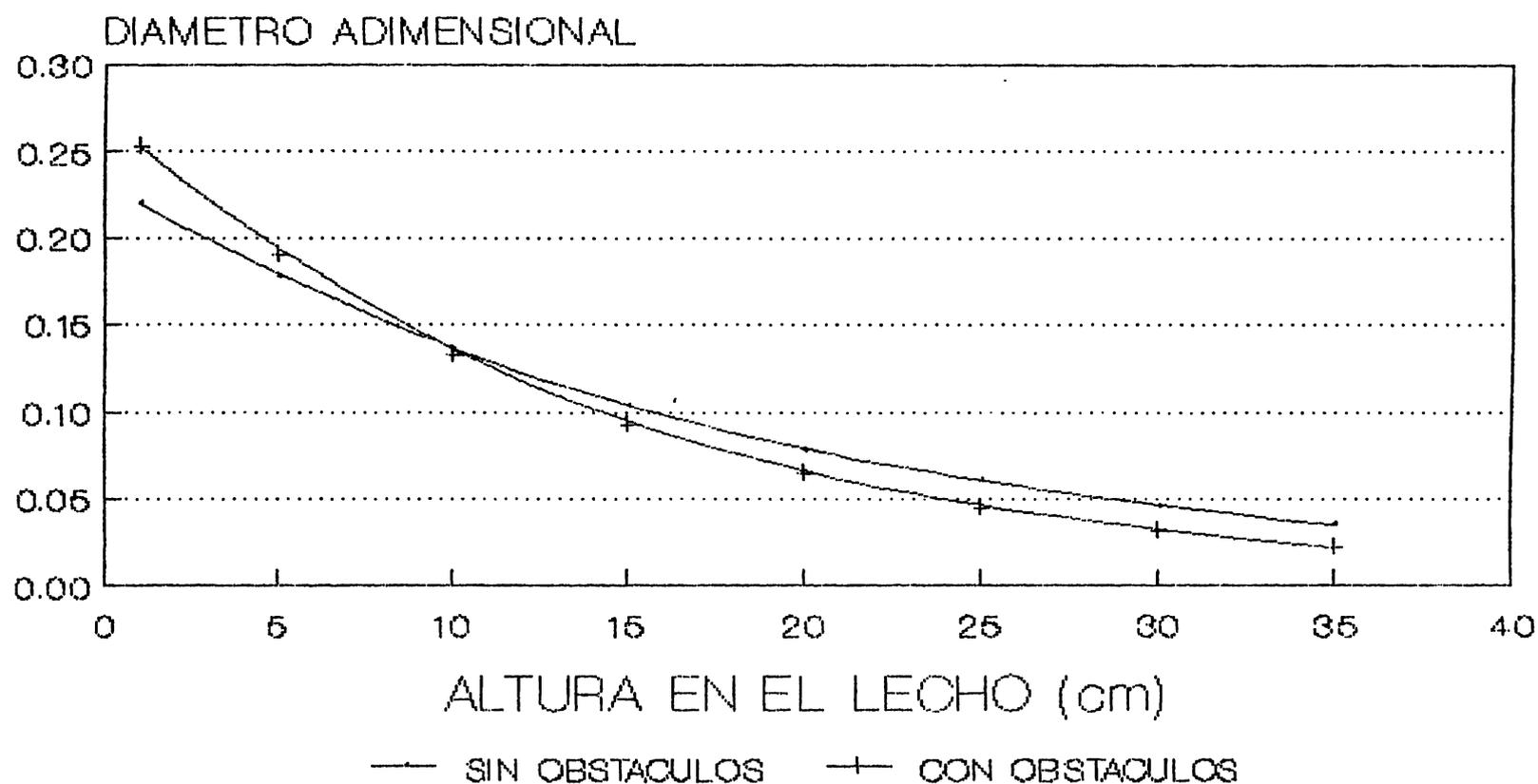


FIGURA 38

# COMPARACION POR EFECTO DE OBSTACULOS $U_0=14.7$ cm/s

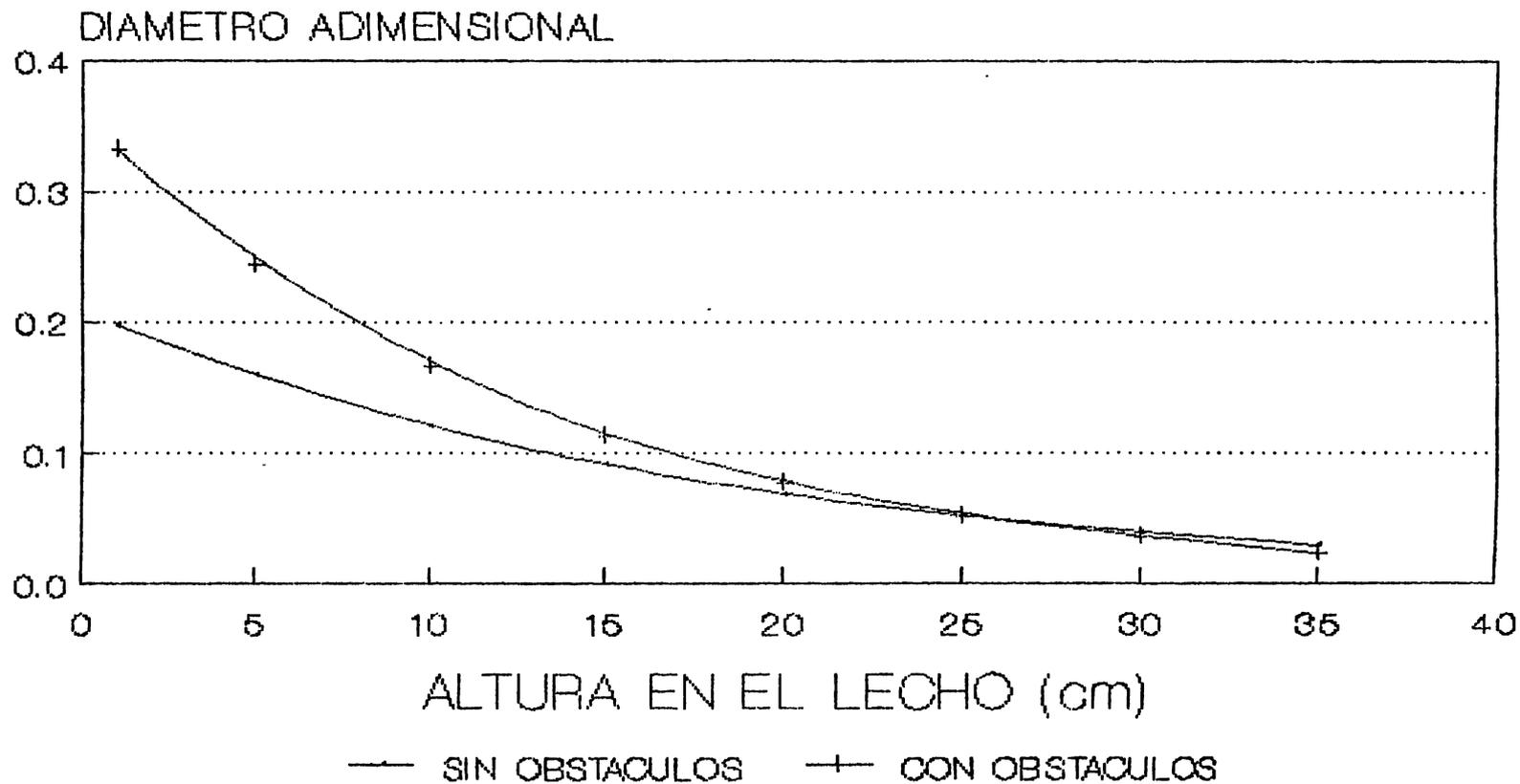


FIGURA 39

# COMPARACION POR EFECTO DE OBSTACULOS $U_0=18.7$ cm/s

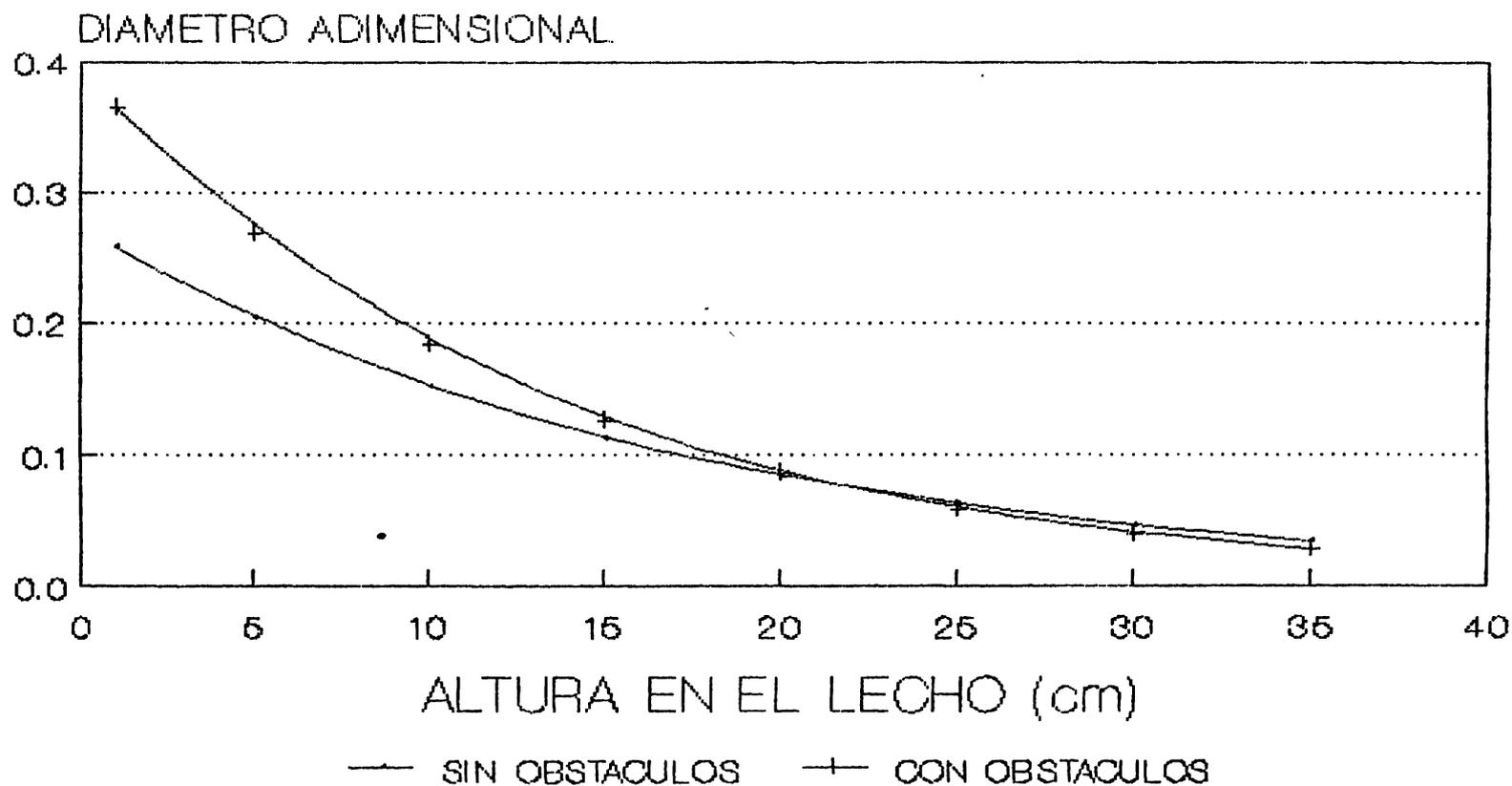


FIGURA 40

#### 4. - RESULTADOS

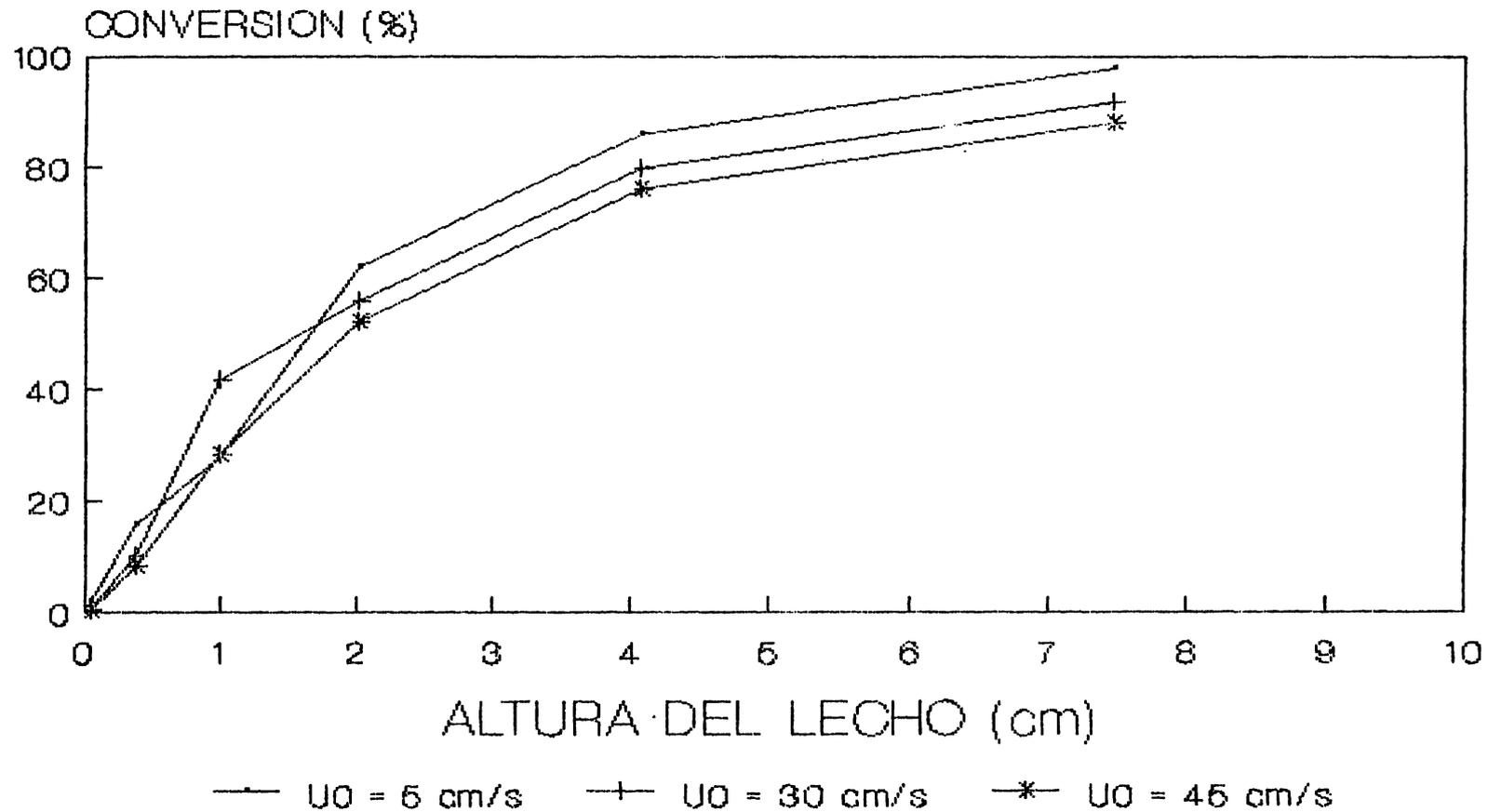
De acuerdo al plan del presente trabajo, se ensayaron los tres modelos fluidodinámicos estudiados: Davidson y Harrison, Kunii y Levenspiel y el de ensamblaje de burbujas (modelo de Kato y Wen). Para ello, se tomaron en cuenta las 6 reacciones que principalmente ocurren en el lecho (y cuyas constantes cinéticas se estimaron en la sección 3.2 de este trabajo), y se acoplaron en el modelo. Debido a que se carece de información precisa ha cerca del orden de las reacciones, se supuso que todas eran de primer orden al igual que la reacción principal. Las figuras que representan los datos obtenidos con los modelos, se presentan a continuación.

Figura 41.- Modelo de Davidson y Harrison: Este modelo considera que no hay posibilidad de reacción en la fase burbuja y solo reconoce dos regiones en el lecho fluidizado (la burbuja y la emulsión). Los datos que reporta para nuestro sistema indican que la reacción se efectúa prácticamente en su totalidad en los primeros 10 centímetros de cama, sin importar la velocidad superficial de los gases alimentados. Esto nos indica que, según este modelo, el resto de lecho fluidizado (más de 14 metros), estaría disponible para que la molécula de Dicloroetano recién formada continuara clorandose hacia productos más pesados, dando con ello origen a una gran cantidad de impurezas. En la operación del reactor real se puede observar que la velocidad de los gases tiene una influencia apreciable en la formación de subproductos pesados, tal como el 1,1,2 Tricloroetano, ya que al disminuir la velocidad de los gases un 10%, la pureza del DCE productos puede caer hasta un 1%. Por cuanto respecta a la predicción del modelo de altas conversiones en muy cortas longitudes de cama, no resulta congruente con la realidad, debido a que la altura del lecho fluidizado en el reactor real (dentro de los rangos de operación estable), no ejerce influencia apreciable sobre la pureza del producto. Era de esperarse que si el modelo predice lo correcto, a menor altura de lecho correspondería menor tiempo disponible para la formación de impurezas y ello redundaría en un más alto valor de la pureza del DCE producto, cosa que no se observa en la realidad.

Figura 42.- Modelo de Kunii y Levenspiel: El modelo predice una gran influencia de la velocidad superficial sobre la conversión, ya que para muy bajas velocidades de gas (5 cm/s por ejemplo), la conversión del 99% se alcanza antes de los 40 cm de cama, en tanto que a las velocidades de operación real, esa misma conversión se logra alrededor de los 500 cm. El modelo tiene un comportamiento tal que permite utilizar una gama muy amplia de valores de la velocidad superficial sin afectar apreciablemente el valor de la conversión al final de la cama.

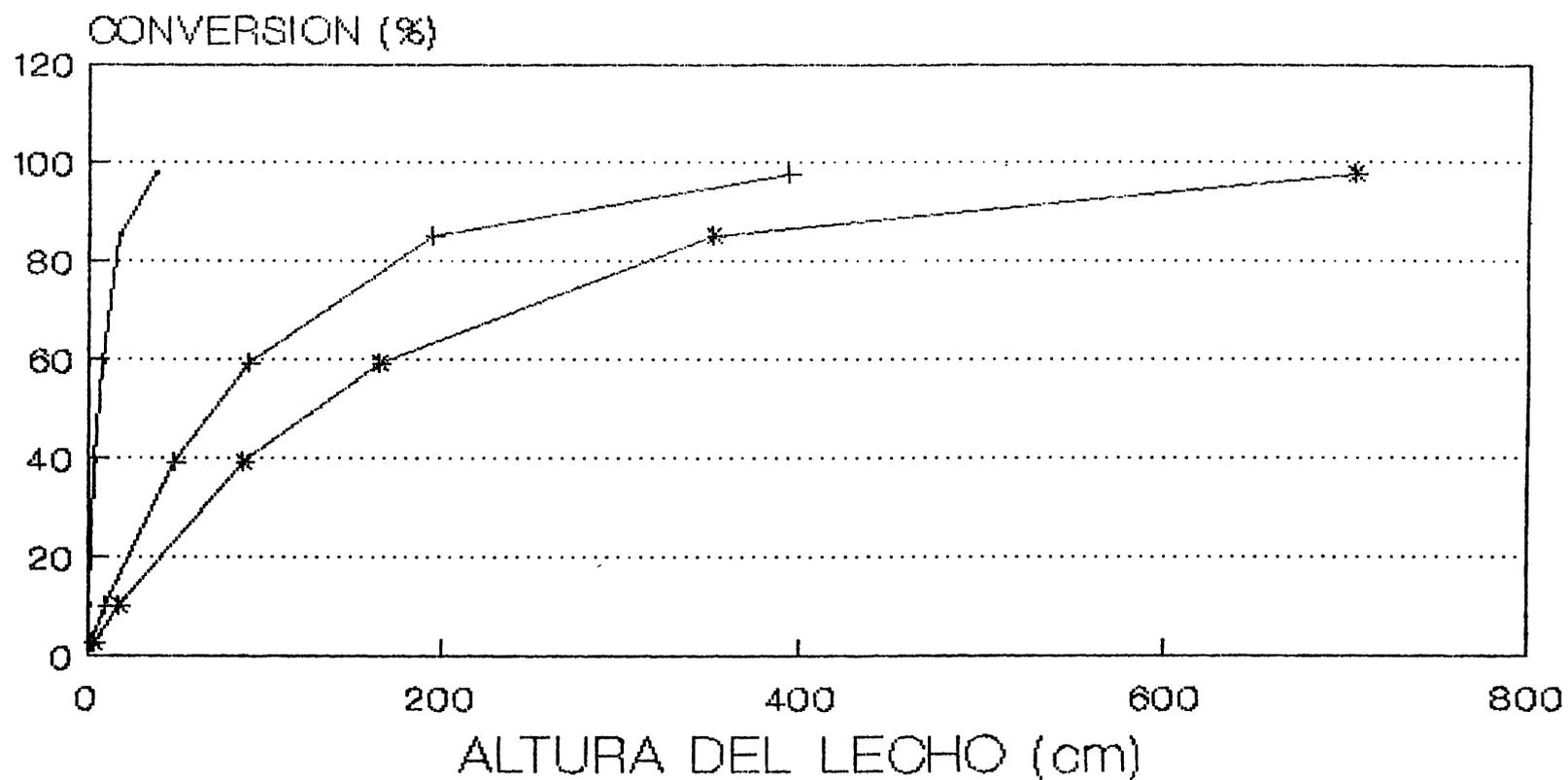
Figura 43.- Modelo de Kato y Wen: Las predicciones de la conversión basadas en este modelo resultan anormalmente bajas en todos los casos simulados. Cuando se trata de una velocidad superficial muy baja (5 cm/s), la conversión alcanza valores del 20% aproximadamente hasta una altura de 600 cm. Por otra parte, cuando se utiliza una velocidad superficial de 30 cm/s no se nota una gran influencia sobre la conversión y los valores predichos son similares a los del primer caso. Sin embargo en la operación real del reactor, tal como se apuntó líneas arriba, la conversión que normalmente se alcanza oscila alrededor del 98% para alturas de cama de 1400 cm. Según el modelo de Kato-Wen el reactor real solo sería capaz de obtener un 55 % de conversión en promedio.

# DAVIDSON Y HARRISON MODELO GENERAL



INFLUENCIA DE LA  
VELOCIDAD SUPERFICIAL

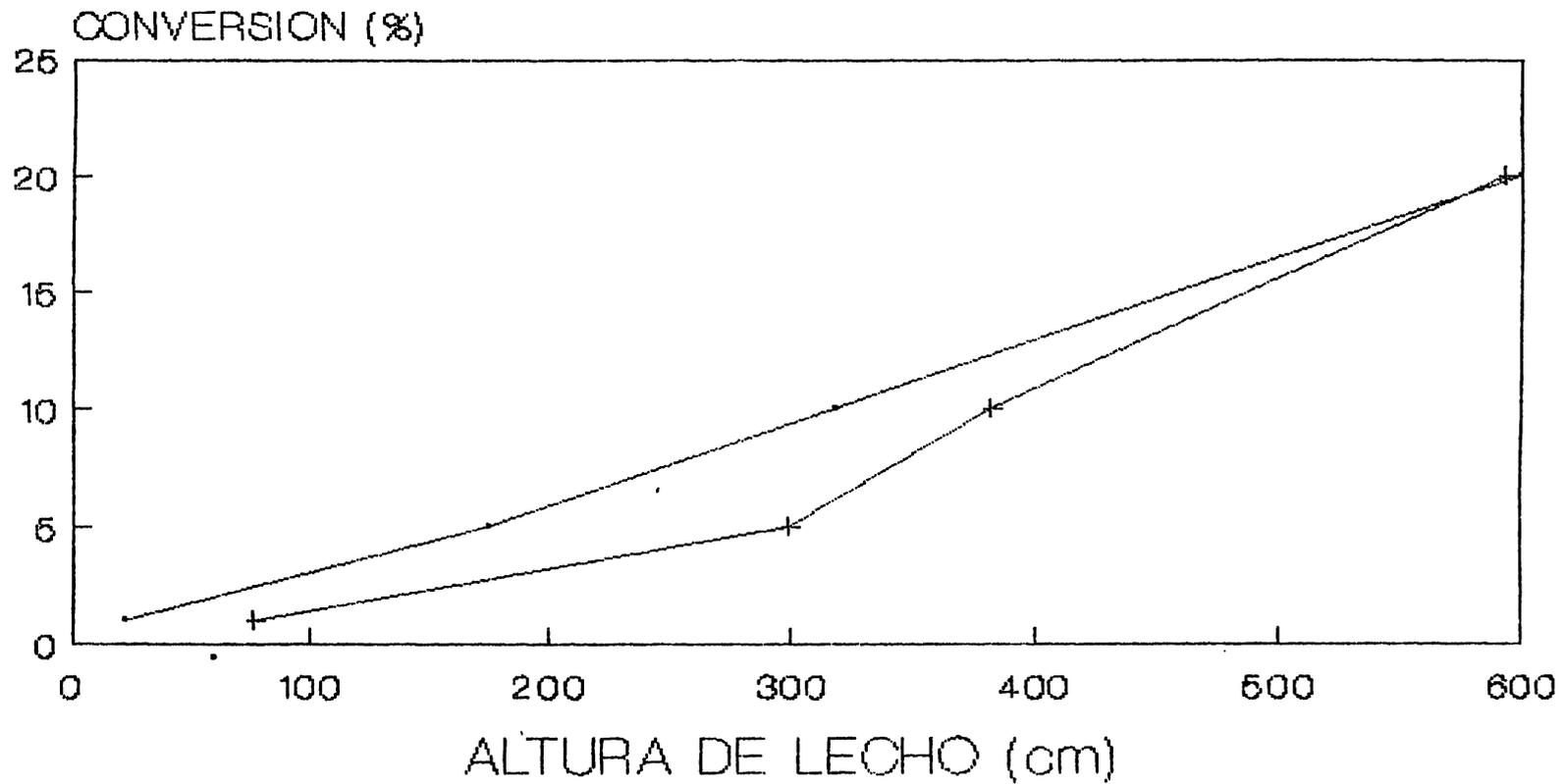
# KUNII Y LEVENSPIEL MODELO GENERAL



—+—  $U_0 = 5$  cm/s    —\*—  $U_0 = 30$  cm/s    —\*—  $U_0 = 45$  cm/s

INFLUENCIA DE LA  
VELOCIDAD SUPERFICIAL

# KATO Y WEN MODELO GENERAL



INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD  
SUPERFICIAL

## CONCLUSIONES:

Aún cuando en el reactor real no puedan tomarse muestras a diferentes alturas de cama para evaluar el avance de la conversión en esos puntos, resulta claro que el modelo hidrodinámico que mejor se adapta a nuestro caso es el de Kunii-Levenspiel, ya que es el único que predice conversiones altas en alturas de cama que no sobrepasan el 50% de la altura real del lecho fluidizado. La predicción del modelo se adapta también al hecho de que la presencia de impurezas cloradas normalmente no sobrepasa del 2% en la corriente de salida del reactor, y llega a variar hasta un 1% cuando se altera la velocidad de los gases por efecto de una variación en la presión del sistema. Los otros modelos arrojan predicciones muy discordantes con la realidad. Por una parte uno predice que se alcanzan conversiones muy altas en unos cuantos centímetros de cama y el otro que la longitud de la cama no es suficiente para efectuar la reacción de manera adecuada.

Por cuanto respecta a las correlaciones existentes para la estimación de algunas propiedades del lecho fluido, tal como la velocidad mínima de fluidización, el diámetro máximo estable, la velocidad de arrastre, etc. generalmente dan estimaciones que no coinciden con los valores experimentales. Por ejemplo la velocidad de arrastre para el lecho se estima entre 30 y 40 cm/s, siendo que experimentalmente se pudo determinar que ha esa velocidad más del 95% del lecho ya se había arrastrado. El diámetro máximo estable se predice en varios metros, considerando una velocidad superficial similar a la de operación real de 35 cm/s. La excepción la constituye la velocidad mínima de fluidización que estimada con la correlación de Yasui predice un valor de 1.05 cm/s, y su valor experimental es de 1 cm/s.

De lo experimentalmente determinado en el presente trabajo se puede concluir que la presencia de obstáculos en la cama afecta notablemente el patrón de desarrollo de la burbuja y facilita la isothermicidad del lecho, ya que uniformiza el tamaño de la burbuja en el lecho. Así mismo puede concluirse que el modelo fluidodinámico que mejor representa el sistema bajo estudio es el modelo de Kunii y Levenspiel, debido a que predice conversiones altas en alturas de lecho fluidizado que corresponden a la parte central del lecho fluidizado real (esto bajo condiciones operativas normales).

## BIBLIOGRAFIA

1. - García de la Banda, Juan F.  
Act. Cient. Nenej. S.  
2V(2),95-101(1973).
2. - Satterfield, Charles N.  
"MASS TRANSFER IN HETEROGENEUS CATALYSIS"  
M.I.T. Press London(1970)
3. - Avila, P. / Blanco, J.  
"OXICLORACION CATALITICA DE BENCENO CON MEZCLAS  
DE CLORUROS METALICOS"  
Journal of Catalysis; (32),123(1974)
4. - Avila, P. / Blanco, J. / Soria, J.  
"EFECTO DEL  $CeCl_3$  EN CATALIZADORES DE OXICLORACION"  
Proc. 7th Int. Cong. Cat. (Tokio, 1980)
5. - Avila, P. / Blanco, J. / García-Fierro, J.L. /  
/ Méndioroz, S. / Soria J.  
"ACTIVE PHASE CHARACTERIZATION OF OXYCHLORINATION  
CATALYSIS"  
Journal of Catalysis; (31),257(1973)
6. - Zhernosek, V.M. / Vasil'eva, I.B. / Avetisov, A.K. /  
/ Gel'bshtein, A.I.  
Kinetica i Kataliz, 12(2)407(1971)
8. - Todo, N. / Kurita, M. / Hagiwara, H.  
J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc.  
69,1463(1966)
9. - Miyauchi, K. / Sato, Y. / Higuchi, K. / Fujimoto, K.  
J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc.  
71,695(1968)
10. - Youchang, X. / Huixin, Z. / Ronghua, W.  
Scientia Sinica  
XXIII(8),979(1980)
11. - Kunii, D. / Levenspiel O.  
"FLUIDIZATION ENGINEERING"  
John Wiley & Sons. Inc.

BIBLIOGRAFIA (cont.)

13. - Davidson, J.F. / Harrison, D.  
"FLUIDISED PARTICLES"  
Cambridge University Press 1963
14. - Carberry, J. J.  
"CHEMICAL AND CATALYTIC REACTOR ENGINEERING"  
McGraw-Hill 1976
15. - Kunii, D. / Levenspiel, O.  
Ind. & Eng. F.  
7V(3), 446(1968)
16. - Kato, K. / Wen, C.Y.  
Chem. Eng. Sci.  
24, 1351(1969)
17. - Baumgarten, P.K. / Pigford, R.L.  
A.I.Ch.E. J.  
6(1), 115(1960)
18. - Johnson, E.  
Institute of Gas Engineers Report  
No. 318/179 Londres 1949-1950
19. - Babu, S.P. / Shah, B. / Talwalkar, A.  
A.I.Ch.E. S.S.  
74(176)
20. - Baerg, A. / Klassen, J. / Gisher, P.E.  
Can. J. Res.  
F28, 287(1950)
21. - Miller, C.O. / Logwinuk, A.K.  
I.E.Ch.  
43, 1220(1951)
22. - Van Herden, C. / Nobel, A.P.P. / Van Krevelen, D.W.  
Ch. E. S.  
1(1), 38(1951)
23. - Goroshko, V.D. / Rozenbaum, R.B. / Todes, O.M.  
A.I.Ch.E. S.S. 74(176)

BIBLIOGRAFIA (cont.)

24. - Leva, M.  
"FLUIDIZATION"  
McGraw-Hill, N.Y. 1966
25. - Narashimhan, G.  
A.I.Ch.E. S.S. 74(176)
26. - Frant, J.F.  
Ch.E.P.S.S.  
62,21(1966)
27. - Wen, C.Y. / Yu, Y.H.  
Ch.E.P.S.S.  
62,100(1966)
28. - Davies, L. / Richardson, J.W.  
Trans. Inst. Ch. E.  
44,293(1966)
29. - Pillai, B.C. / Raja Rao, M.  
citado en 19
30. - Kumar, A. / Sen Gupta, P.  
citado en 19
31. - Broughton, J.  
Trans. Inst. Ch. E.  
52,105(1974)
32. - Cedeño, L.  
Tesis Facultad de Química  
U.N.A.M. 1987
33. - Markhevka, V.I. / Basov, V.A. / Melik-Akhazarov, T. /  
/ Orochko, D.I.  
Teoreticheskie Osnovy Kimicheskoi Teknologii  
10(3),471(1973)
34. - Chiba, T. / Terashima, K. / Kobayashi H.  
J. Ch. E. Japan  
6(1),78(1973)

BIBLIOGRAFIA (cont.)

35. - Mori, S. / Wen, C.Y.  
A. I. Ch. E. J.  
21(1), 109(1975)
36. - Yasui, G. / Johanson, L.N.  
A. I. Ch. E. J.  
4, 445(1958)
37. - Kato, K. / Wen, C.Y.  
Ch. E. S.  
24, 1351(1969)
38. - Park, W.H. / Kang, W.K. / Capes, C.E. / Osberg, G.L.  
Ch. E. S.  
24, 851(1969)
39. - Whitehead, A.B. / Young, A.D.  
I. E. Ch. 43, 1010(1951)
40. - Rowe, P.N. / Partridge, B.A.  
Inst. Ch. E.  
135(1972)
41. - Geldart, D.  
Powder Technology  
4, 41(1971)
42. - Rowe, P.N.  
Ch. E. S.  
31, 285(1976)
43. - Pata, J. / Hartman, M.  
I. E. Ch. P. D. D.  
19, 98(1980)
46. - Todes, O.M. / Goroshko, V.D.  
I. E. Ch. P. D. D. 19, 98(1980)
47. - Matsen, J.M.  
A. I. Ch. E. S. S. 69(128)

BIBLIOGRAFIA (cont.)

48. - Leva, M.  
Chemical Engineering  
64,266(1963)
49. - Lewis, W.K. / Gilliland, E.R. / Bauer, W.C.  
I. E. Ch.  
41,1104(1965)
50. - Richardson, J.F. / Zaki, W.N.  
Trans. Inst. Chem. Engrs.  
32,35(1954)
51. - Shen, C.Y. / Johnstone, H.F.  
A. I. Ch. E. J.  
(1),349(1955)
52. - Harrison, D. / Davidson, J.F. / Kock, J.W.  
Trans. Inst. Chem. Engrs.  
(39),202(1961)
53. - Mc Kay, G. / Mc Lain, H.D.  
I. E. Ch. P. D. D.  
(19),712(1980)
54. - Ranga, R. / Pattipati / Wen, C.Y.  
I. E. Ch. P. D. D.  
(20),4(1981)
55. - Reid, R.C. / Prausnitz, J.M. / Sherwood, T.K.  
"THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS"  
McGraw-Hill 1977
58. - Zhernosek, V.M. / Vasil'eva, I.B. / Avetisov, A.K. /  
/ Gel'bshtein, A.I.  
Kinetika i Kataliz, 14(3)795(1973)
59. - Slin'ko, M.G.  
Kinetika i Kataliz  
22(1),5(1981)
60. - Dmitrieva, M.P. / Bakshi, Yu M. / Gel'bshtein, A.I.  
Kinetika i Kataliz  
26(6),1359(1985)

BIBLIOGRAFIA (cont.)

61. - Gel'perin, E.I. / Bakshi, Yu M. / Avetisov, A.K. /  
/ Gel'bshtein, A.I.  
Kinetika i Kataliz  
20(1),129(1979)
62. - Blanco, J. / Fayos, J. / Garcia de la Banda, J.F. /  
/ Soria, J.  
Journal of Catalysis  
(31),257(1973)
63. - Avila, P. / Blanco, J. / García-Fierro, J.L. /  
/ Mendioroz, S. / Soria J.  
Proc. 7th Int. Cong. Cat.  
Tokio 1980
64. - B.F. Goodrich  
Libros de diseño (Derivados Clorados III)
65. - Pinchbeck, P.H. / Popper, F.  
Ch. E. S.  
(6),57(1956)
66. - Sosa-Sanchez, F.J.  
"DISEÑO DE REACTORES CATALITICOS DE LECHO FLUIDIZADO"  
Centro de Investigación en Química Aplicada  
Saltillo, Coah. Mexico (1987)
67. - Zenz, F.A.  
Chemical Engineering  
81(Dic. 19/1977)
68. - Doheim / Collinge  
Ch. E. J.  
(19),39(1980)
69. - Doheim / Collinge  
Ch. E. J.  
(19),47(1980)
70. - Kulkarni / Ramachandran  
Ch. E. J.  
(19),57(1980)

BIBLIOGRAFIA (cont.)

71. - Godard, K. / Richardson, J.F.  
Ch. E. J.  
(24),663(1969)
72. - Rowe, P.N. / Partridge, B.A.  
Trans. Inst. Chem. Engrs.  
(43),157(1965)
73. - Davidson, J.F.  
Trans. Inst. Chem. Engrs.  
(39),230(1961)