

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO TERMICO DE UN
REACTOR CATALITICO DE CANASTA**

TESIS MANCOMUNADA

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a n :

EUGENIO ARVIZU BARRAGAN

HORTENSIA HERNANDEZ VELA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

ESTUDIO TERMICO DE UN REACTOR
CATALITICO DE CANASTA

	PAG.
INTRODUCCION	1
1.- REACTORES CATALITICOS DE LABORATORIO	
1.1.- Generalidades	4
1.2.- Conceptos Fundamentales usados en Reactores Químicos	6
1.3.- Reactores Tipo	
1.3.1.- Reactor Diferencial	10
1.3.2.- Reactor Integral	11
1.3.3.- Reactor con Recirculación Externa	13
1.3.4.- Reactor Intermitente de Tanque Agitado	14
1.3.5.- Reactor Continuo de Tanque Agitado	14
1.3.6.- Reactor con Catalizador Impregnado en las Paredes	15
1.3.7.- Reactor de Canasta Estacionaria	16
1.3.8.- Reactor de Canasta	17
1.3.9.- Reactor de Recirculación	18
1.4.- Análisis Comparativo Entre los Diferentes Tipos de Reactores	20

2.-	ANALISIS PARA LA EVALUACION DE GRADIENTES DE TEMPERATURA EN REACTORES DE CANASTA	
2.1.-	Velocidad del Fluido en la Superficie Catalítica	23
2.1.1.-	Reactor con Canastilla (Reactor de Carberry et. al.)	23
2.1.2.-	Reactor de Canasta Cilíndrica (Reactor de Brisk et. al.)	31
2.2.-	Gradientes de Interfase e Intrafase	32
2.3.-	Coefficientes de Transferencia de Masa y Calor	36
2.3.1.-	Correlaciones para evaluación de Coeficientes de Transferencia de Masa y Calor	37
2.4.-	Gradientes de Temperatura	43
2.4.1.-	Resistencia a la Difusión Despreciable	45
2.4.2.-	Resistencia a la Difusión Finita	48
3.-	EJEMPLO: ESTUDIO TERMICO DE LA OXIDACION DE BENCENO EN UN REACTOR DE CANASTA CILINDRICO	56
3.1.-	Evaluacion de la Velocidad en la Superficie Catalítica	61
3.2.-	Evaluación de los Coeficientes de Transferencia de Masa y Calor	63
3.3.-	Cinética de la Reacción	64

	PAG.
3.4.- Evaluación de los Gradientes de Temperatura	72
3.5.- Conclusiones del Ejemplo	77
4.- CONCLUSIONES GENERALES	78
APENDICE A	
Programa	79
NOMENCLATURA	87
BIBLIOGRAFIA	90

I N T R O D U C C I O N

En las últimas décadas la investigación en el campo de la Ingeniería Química ha logrado tener mejores correlaciones y modelos de Transporte de Masa, Momento y Calor, tanto - para flujo molecular como turbulento.

Con la aplicación de las computadoras y técnicas de programación basadas en modelos realistas, el diseño de reactores se simplifica; su rápido avance ha servido para enfocarnos nuestra atención al hecho, de que la información sobre el comportamiento cinético suministrada por los estudios - de laboratorio debe ser exacta.

Dado que no existen modelos para predecir las expresiones de velocidad de reacción, es necesario estudiarlas a nivel de laboratorio, esforzándose para encontrar las leyes de - velocidad precisas, que puedan ser utilizadas en los modelos. al evaluar los modelos cinéticos para sistemas de reacción es imperativo que la información derivada refleje con exactitud la selectividad y la actividad química de la reacción en estado estacionario. Además, en sistemas heterogéneos - existen fenómenos físicos de difusión de masa y calor inter e intra-particulares que complican el análisis del sistema.

En el presente trabajo se realizan los cálculos para encontrar la diferencia de temperaturas entre el catalizador y el medio de enfriamiento en un reactor de canasta cilíndrica giratoria de laboratorio, cuando se lleve a cabo una reacción catalítica heterogénea de alta exoternicidad como es la oxidación catalítica de Benceno en anhídrido maleico (esta reacción es representativa -- del amplio grupo de las oxidaciones parciales de hidrocarburos).

Los datos cinéticos han sido obtenidos del trabajo de oxidación de Benceno en lechos catalíticos empacados en un reactor tubular realizados por J. F. Ramírez y P. H. Calderbank (19). Se considera que la canasta del reactor contiene partículas catalíticas no porosas de vanadio; el estudio se efectúa variando la velocidad de la temperatura de la chaqueta, de 400 a 600 °C.

La velocidad relativa entre el gas y la pastilla se encuentra -- por medio del modelo matemático presentado por J. R. Pereira y P. H. Calderbank (18), para reactores de canasta cilíndrica. Esta velocidad es usada para calcular el número de reynolds y los coeficientes de transferencia de masa a partir de correlaciones conocidas para lechos empacados.

Estos cálculos se realizan con la ayuda de un programa en lenguaje Fortran para computadora Borroughs B6700.

Aunque solo se analizan una reacción en un tipo de reactor de -
canasta, se pretende, que pueda ser utilizado para diferentes --
reacciones y en reactores de canasta tipo Carberry (8).

CAPITULO I

REACTORES CATALITICOS DE LABORATORIO

1.1.- GENERALIDADES

De un reactor catalítico de laboratorio se espera que la información generada sea exacta en la evaluación de la actividad química y en la selectividad, usualmente son diseñados para operar a temperatura constante bajo condiciones que minimizan los gradientes de concentración y temperatura de interfase e intrafase, previniendo así, la desactivación del catalizador, pues en la medida que esto se logre, el diseño del reactor es mejor y se evita una cinética disfrazada, facilitando la medición de los efectos químicos intrínsecos.

Cada reactor de laboratorio posee atributos propios (21), que hay que tomar en cuenta al tratar de hacer uso de ellos, ya sea que se trate del desarrollo de un proceso industrial ó un estudio a nivel académico. Dentro de los puntos que se consideran están:

- La facilidad para analizar y muestrear la composición del producto.
- Isotermicidad.
- Tiempo de residencia, tiempo de contacto.

- Construcción y costo.

La clasificación de los reactores de laboratorio (22) en general se basa en sus características físicas, modo de operación y condiciones de operación, como se muestra en la tabla 1.1

FORMA	MODO DE OPERACION	CONDICIONES DE OPERACION
TANQUE	INTERMITENTE	ISOTERMICO
	SEMICONTINUO	ADIABATICO
	CONTINUO	* NO ISOTERMICO, NO ADIABATICO.
TUBULAR	CONTINUO	ISOTERMICO
		ADIABATICO
		* NO ISOTERMICO, NO ADIABATICO.

(*) Normalmente no se usa en reactores de laboratorio.

TABLA 1.1 CLASIFICACION DE REACTORES

En un reactor isotérmico el calor se intercambia eficientemente entre la masa reaccionante y los alrededores en tanto que en la operación adiabática dicho intercambio no existe, a escala de -

laboratorio la operación adiabática se dificulta por el diseño - que hay que realizar pero el análisis de los datos es más fácil- que para un no-isotérmico.

1.2.- CONCEPTOS FUNDAMENTALES USADOS EN REACTORES QUIMICOS

En un reactor hay que tomar en cuenta la velocidad a la cual, -- las especies moleculares se convierten de una forma química a -- otra y la energía involucrada en el sistema por la formación, -- destrucción ó reacomodo de enlaces químicos.

El balance de masa para un elemento de volumen V puede ser es-- crito como:

$$\text{ENTRADA} = \text{SALIDA} + \text{DESAPARICION POR REACCION} + \text{ACUMULACION}$$

ó sea:

MASA DEL REACTIVO ENTRANDO AL ELE-- MENTO DE VOLUMEN	MASA DEL REACTIVO SALIENDO DEL ELE- MENTO DE VOLUMEN ACUMULACION DEL - + REACTIVO DENTRO DEL ELEMENTO DE - VOLUMEN	MASA DEL REACTIVO CONVERTIDA EN EL ELEMENTO DE VOLUMEN
	= + +	

1.1

Cuando hay gradientes de temperatura dentro del reactor es necesario utilizar un balance de energía en unión con el balance de masa para poder determinar la temperatura y composición que prevalece en cada punto del reactor en un intervalo de tiempo.

En un elemento de volumen V , en un tiempo T el balance general de energía es:

ACUMULACION DE ENERGIA DENTRO DEL ELEMENTO DE VOLU- MEN.	- -- -- --	ENERGIA TRANSFERIDA DE LOS ALREDEDORES- AL ELEMENTO DE VOLU- MEN POR INTERACCIO- NES DE CALOR Y TRA- BAJO.	+ + + +	EFECTOS DE ENERGIA - ASOCIADOS CON LA EN- TRADA DE MASA A EL - ELEMENTO DE VOLUMEN.
---	---------------------	---	------------------	--

+ EFECTOS ASOCIADOS -
CON LA MASA SALIENDO
DEL ELEMENTO DE VO-
LUMEN.

1.2

Las ecuaciones para los distintos reactores (tabla 1.2), resultan de la retención de diferentes términos de las ecuaciones básicas de balance. Analizando el balance de masa para los distintos tipos de reactores tenemos: en un reactor intermitente los dos términos de flujo de la ecuación 1.1 se omiten; para reactores de flujo continuo operando en estado estacionario se omite el término de acumulación; para reactores de flujo continuo bajo condiciones transitorios y para reactores semicontinuos puede ser necesario retener los cuatro términos. En reactores -

REACTOR	ISOTERMICO	ADIABATICO
TUBULAR	$\frac{dV}{F} = \frac{dx}{-r_p}$ <p style="text-align: center;">si $V = \text{cte}$</p> $\frac{V}{F} = \frac{dx}{-r_p}$	$T - T_0 = \frac{H W (x - x_0)}{m C_p}$
INTERMITENTE DE TANQUE AGITADO	$\frac{dx}{dt} = r_p \frac{V}{m}$	$T - T_0 = \frac{H}{m C_0} \frac{m}{m T} (x - x_0)$
SEMICONTINUO DE TANQUE AGITADO	$F_0 W_0 - F W - r_p V$ $= \frac{d(m T W)}{dt}$	$F_0 C_p (T_0 - T) + \frac{F x W \Delta H}{m}$ $= \frac{\Delta H}{m} r_p V + m_T C_0 \frac{dx}{dt}$
CONTINUO DE TANQUE AGITADO	$\frac{V}{F} = \frac{x_0 - x}{r_p}$	$x_0 = \frac{C_p (T - T_0)}{C_0 (-\Delta H)} + x$

TABLA 1.2 ECUACIONES PARA REACTORES MAS COMUNES

ideales bien agitados la composición y la temperatura es uniforme a través del reactor y todos los elementos del volumen son idénticos, entonces, el balance de masa puede escribirse sobre todo el reactor. En reactores de flujo tubular la composición no es independiente de la posición y el balance debe ser escrito en un elemento diferencial del Volumen del reactor e integrar sobre todo el reactor usando las condiciones de flujo y los perfiles de concentración y temperatura apropiados. Cuando existen condiciones de estado estacionario será necesario integrar sobre el tiempo y el volumen para determinar las características del reactor.

De igual manera en el balance de energía: para un reactor intermitente, únicamente es necesario retener los dos primeros términos de la Ec. 1.2 . Para sistemas de flujo continuo operando en estado estacionario, el término de acumulación desaparece y si la operación es adiabática, se omite el término de transferencia de energía con los alrededores. En una operación semi-continua, pueden llegar a retenerse los cuatro términos. En un reactor tubular, ni la composición, ni la temperatura son independientes de la posición y el balance de energía debe ser dado en un elemento diferencial. La ecuación resultante debe ser resuelta en unión con la ecuación diferencial que describe el balance de masa.

1.3.- REACTORES TIPO

Los reactores catalíticos de laboratorio más comunmente usados se enumeran a continuación resaltando las características que los diferencian.

1.3.1.- REACTOR DIFERENCIAL



En un reactor diferencial - el tiempo de residencia es reducido de tal manera que la conversión se vuelve pe-

queña y se puede considerar que la reacción ocurre en el promedio aritmético de la concentración de entrada y la de salida - (3). Dada la pequeña conversión, el calor generado es relativamente pequeño; podemos despreciarlo y confiar en la isotermicidad del reactor (28). Comparado con el Reactor Integral, es claramente superior, puesto que los gradientes están minimizados, aunque no siempre los de interfase. En este reactor - - (28, 32), cualquier canalaje afecta la exactitud de la medición de los tiempos de contacto, pero su principal problema nace con las dificultades que presenta la preparación de la muestra de alimentación y en el análisis químico de la composición del producto pues se requiere de una precisión extrema, si se quieren obtener datos cinéticos exactos. Su construcción en cambio es muy sencilla.

REACTOR DE PULSO

Una mayor información cinética se puede obtener si se introducen pulsos cortos de reactivo sobre un reactor semejante al diferencial (2), pues permiten una conducta instantánea, el efluente puede ser directamente alimentado a un cromatógrafo. Es este un reactor operado en estado no estacionario en donde se puede obtener un amplio rango de niveles de conversión. El catalizador puede estar rodeado de un baño para evitar desviaciones de la isothermicidad. El problema del reactor (21) de pulso está en el hecho de que las concentraciones en la superficie del catalizador están cambiando durante el pulso, pero si todos los caminos de la reacción son igualmente alterados por las especies adsorbidas, puede ser útil para estudios de selectividad.



1.3.2.- REACTOR INTEGRAL



La hidrodinámica de este reactor es bien conocida, (2, 3), así que la constante de velocidad de reacción puede obtenerse fácilmente si el perfil de velocidad es conocido.

cido. Por su naturaleza produce únicamente velocidades integradas sobre un rango de concentración, las velocidades puntos pueden ser obtenidas por procesos inexactos de diferenciación.

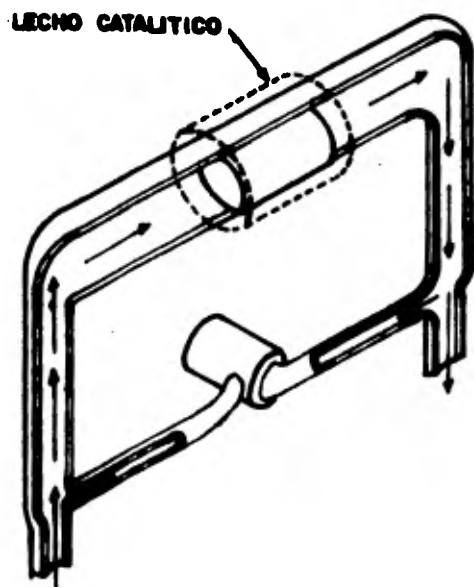
El reactor permite un muestreo y análisis continuo del efluente y no hay ambigüedad acerca del punto de inicio de la reacción, la conversión es de magnitud medible, pero existen gradientes de concentración y temperatura debido a cierta deshomogeneidad en el espacio.

Las velocidades son deducidas considerando un flujo pistón a través del reactor (27, 32); en la práctica hay gradientes radiales a través del tubo, efectos de mezclado longitudinal y no es fácil lograr una temperatura isotérmica uniforme en el lecho fijo, estas desviaciones pueden ser reducidas a niveles aceptables por el uso de tubos con alta relación longitud-diámetro (los reactores de laboratorio generalmente tienen de 0.5 - 1 cm. de diámetro por 1 m. de longitud), diluyendo el catalizador y logrando una velocidad alta de transferencia de calor en la pared externa del reactor (por medio de baños de sales fundidas ó arena fluidizada); aun así en reacciones fuertemente exotérmicas ó endotérmicas habrá una diferencia de temperatura significativa en el lecho. El fluido debe ser distribuido cuidadosamente para evitar canalizaciones ó una distribución irregular. Este reactor es de bajo costo y construcción

relativamente fácil.

1.3.3.- REACTOR CON RECIRCULACION EXTERNA

Un reactor con recirculación externa consiste de un circuito - que contiene cierto volumen de catalizador y una bomba diseñada para recircular el fluido a una velocidad mucho más alta -- que la alimentación para que las condiciones de mezclado estén completamente activadas, (3, 7) asegurando una composición uniforme en todo el espacio gaseoso; lo que permite saber la concentración a la que la velocidad de reacción es medida y hasta mantener una diferencia de concentración práctica a través del reactor.

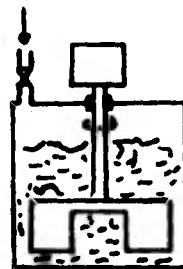


La composición (7) en el - reactor reciclado con retro mezclado es diferente de la que existiría en un reactor de flujo pistón a la misma conversión, la presencia de productos de reacción en el reactor puede ser controlada limitando la conversión- y alimentando gas parcial-- mente convertido de forma -

adecuada. Este reactor (21) puede ser operado como un reactor diferencial pero con todos los gradientes internos suprimidos (Reactor sin gradientes). Existen diseños más complejos para este tipo de reactor.

1.3.4.- REACTOR INTERMITENTE DE TANQUE AGITADO

Tiene la ventaja (21) de que el tiempo de reacción está claramente definido y es igual para todos los elementos en el reactor, el catalizador está disperso como en un lodo, así que al muestrear al sistema hay que separar el producto del catalizador y prever una rápida --

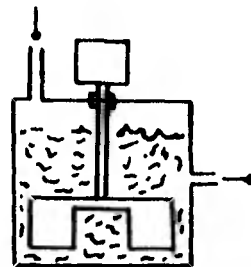


extinción para evitar una futura reacción en el sistema que -- está siendo muestreado. La isothermicidad que se puede lograr es excelente pero hay un encubrimiento potencial de la selectividad del catalizador, además de que para muchas reacciones heterogéneas (27, 22) prácticas el tiempo de conversión es tan corto que es difícil definir el tiempo de iniciación y tomar muestras sin alterar el contenido del reactor.

1.3.5.- REACTOR CONTINUO DE TANQUE AGITADO

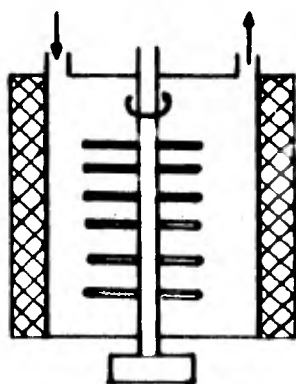
Poco usado en los laboratorios industriales (21, 3) pero muy común en los estudios académicos presenta como el reactor --

intermitente, al catalizador disperso en el reactor y también requiere de una rápida separación del catalizador de la mezcla reaccionante o extinción, para evitar dificultades en el muestreo, pues



sin esta prevención la muestra puede permanecer reaccionando a diferentes temperaturas a medida que se enfría. La precisión en la medición del tiempo de contacto depende de un buen mezclado y una rápida extinción de la reacción. Como reactivos y catalizador se agregan continuamente, el reactor opera en estado estacionario y de ahí que elimine a cualquier encubrimiento en la selectividad del catalizador. En la construcción, se pueden encontrar dificultades en la alimentación, mezcla y los de separación ya mencionados.

1.3.6.- REACTOR CON CATALIZADOR IMPREGNADO EN LAS PAREDES



Es un reactor tanque agitado (20) en donde el catalizador se coloca directamente sobre las paredes, (fig. 1.1), en la pared misma o colocado en recipientes anulares removibles, perfectamente pegados a la pared (fig. 1.2).

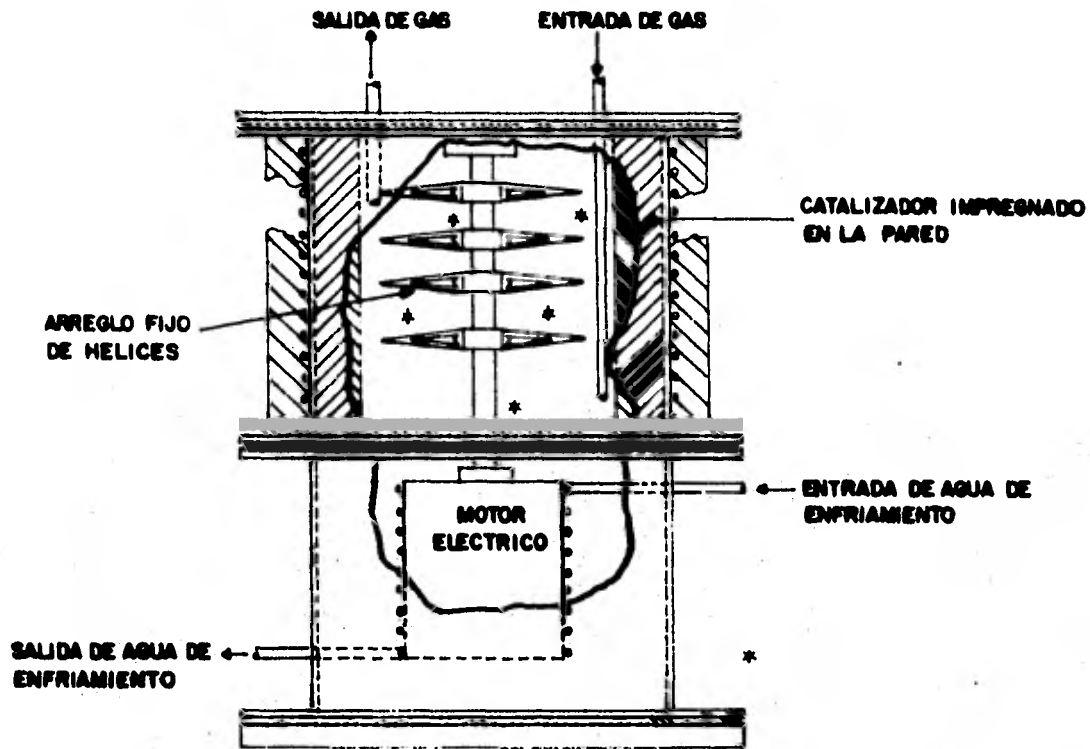


Fig. 1.1

REACTOR CON CATALIZADOR IMPREGNADO EN LAS PAREDES

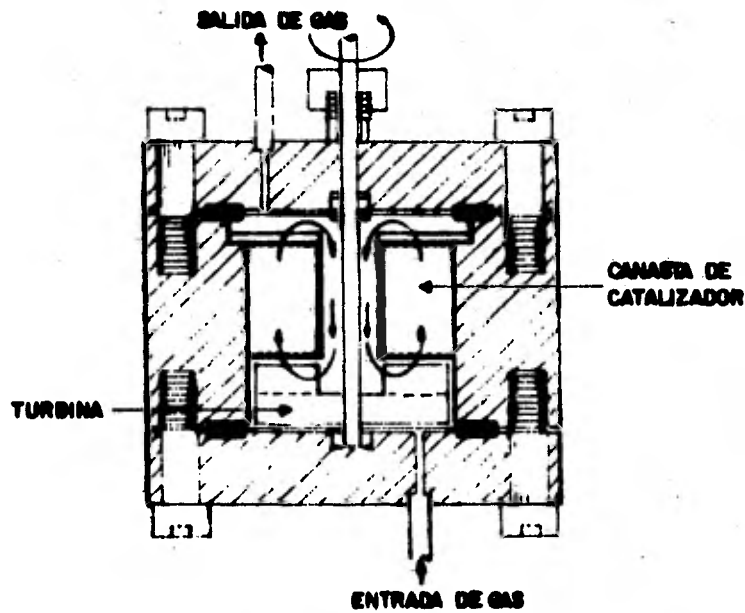


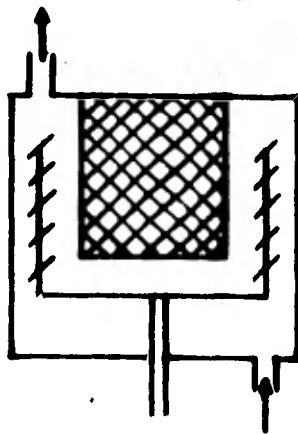
Fig. 1.2

REACTOR DE CANASTA ANULAR

La agitación está dada por la combinación de motor-propela sellado en el interior del cuerpo del reactor. Como la agitación es eficiente, el mezclado también lo es y trabaja isotérmicamente, la temperatura puede ser fácilmente medida con un termopar. La cinética puede ser estudiada (27, 28) en cualquier rango de temperatura pero hay que tomar en cuenta que tiene una relación alta de volumen libre a volumen de catalizador lo que limita su uso en cinéticas donde reacciones no catalíticas homogéneas están ocurriendo simultáneamente con la reacción catalítica.

1.3.7.- REACTOR DE CANASTA ESTACIONARIA

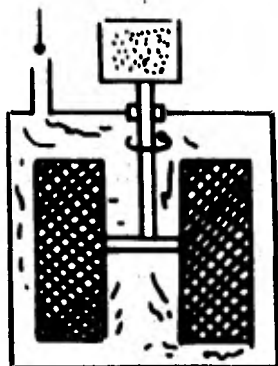
Como el anterior, es un reactor de tanque que en el centro tiene colocada una canasta cilíndrica (11, 12, 15) conteniendo el catalizador y en donde la agitación se obtiene haciendo girar una -- flecha especial con mamparas que



rotan por sí mismas alrededor de la canasta, logrando un mezclado eficiente, puede ser usado bajo condiciones perfectamente isotérmicas, la relación de volumen libre a volumen de catalizador puede ser minimizada (3), no presenta problemas para el muestreo y análisis del producto dado que el catalizador es

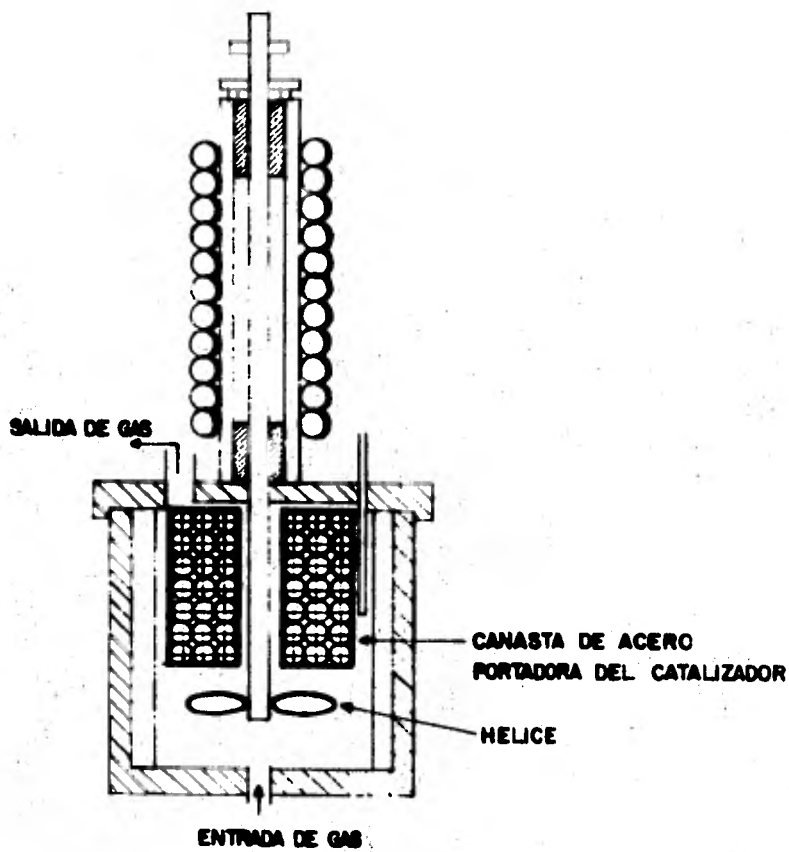
ta contenido; la canasta es facilmente removida.

1.3.8.- REACTOR DE CANASTA



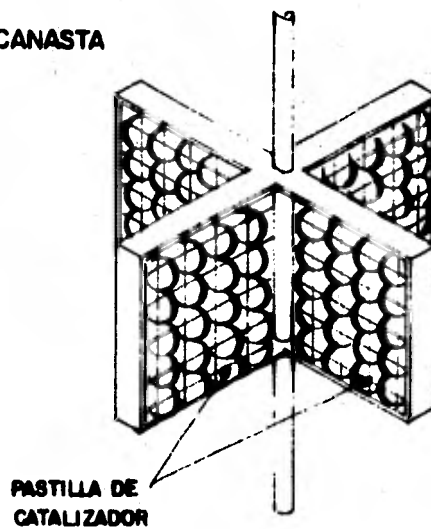
Es un reactor de tanque agitado continuo en donde pastillas comerciales y catalizadores extruidos son colocados dentro de una canasta de alambre fija a una flecha giratoria (3), en el centro de la reacción. Las canastillas pueden ser canales --

rectangulares dispuestos en ángulo recto con capacidad para colocar una monocapa de catalizador (Reactor de Carberry, fig. 1.3) (7, 8), pueden ser también canastillas cilíndricas en donde el catalizador puede estar en diversas formas o bien puede ser una canasta cilíndrica rellena de catalizador (Reactor de Brisk, fig. 1.4) (6). En este tipo de reactores el uso de partículas catalíticas pequeñas puede crear problemas; se opera a altas velocidades (más de 1600 rpm.), para poder obtener un mezclado perfecto, cuando esto ocurre la concentración del efluente será idéntica a la que se encuentra dentro del reactor y la reacción sobre el catalizador está en función de la concentración.



REACTOR CATALITICO DE CANASTA

Fig. 1.3



ARREGLO CRUCIFORME DE LA CANASTA

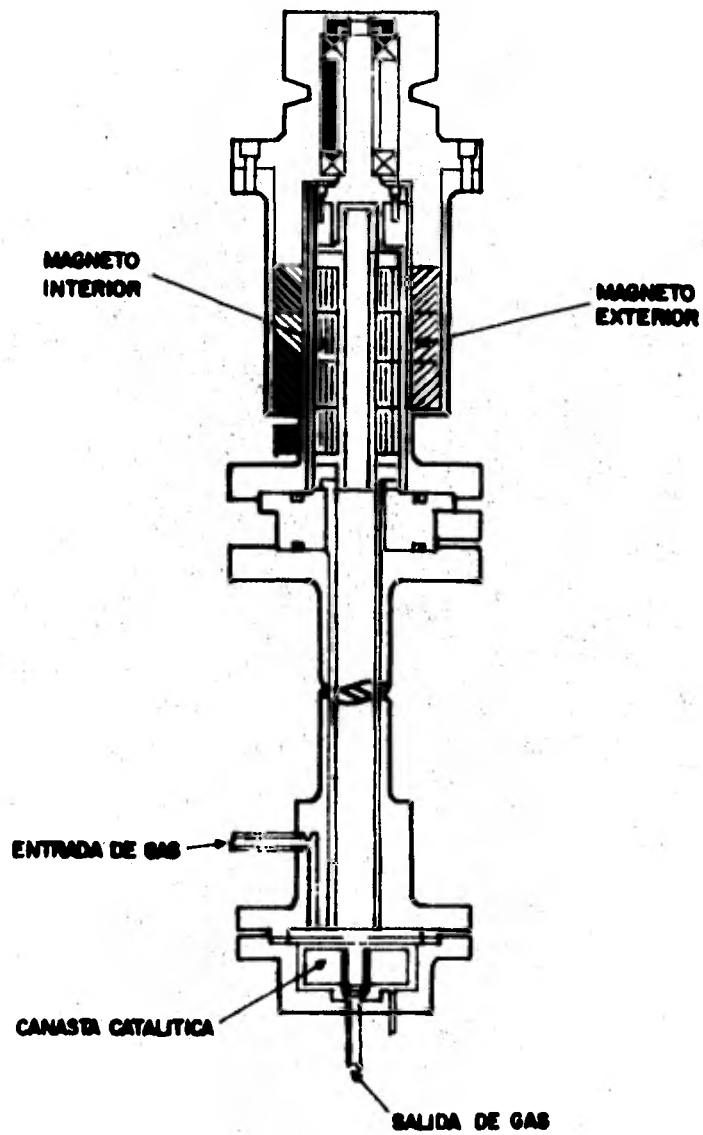
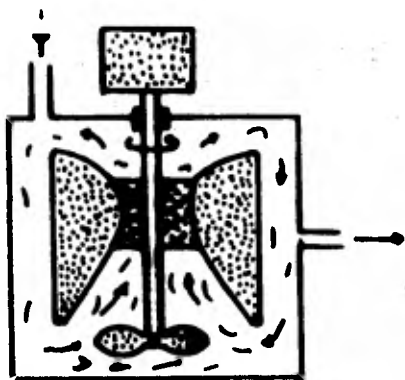


Fig. 1.4
REACTOR DE CANASTA CENTRAL
(Brisk et. al.)

Estando la fase gaseosa bien mezclada (23), los coeficientes de masa y calor pueden ser obtenidos conociendo la velocidad superficial del gas a partir de la velocidad de agitación y la posición dentro del reactor; esta estimación no es muy correcta dado que las pastillas no son barridas a través del gas en estado estacionario, sino que está sujeto a un movimiento desconocido. Entre los modelos propuestos para determinar la velocidad se encuentra el de Pereira y Calderbank que se analizará más adelante. Su construcción es un poco compleja, es fácil de obtener la isothermicidad y el análisis de la muestra.

1.3.9.- REACTOR AGITADO CON RECIRCULACION



Estos reactores (fig. 1.5, 1.6, 1.7) operan sin gradientes. Su relación de volumen libre a volumen de catalizador es muy alta (4, 21).

De diversas formas (3), se han resuelto los problemas de sobrecalentamiento y fugas que se presentaban por la recirculación. En este reactor a través de un lecho catalítico se hace circular el gas. El impulso se logra por medio de un agitador ó ventilador colocado en la parte superior o inferior

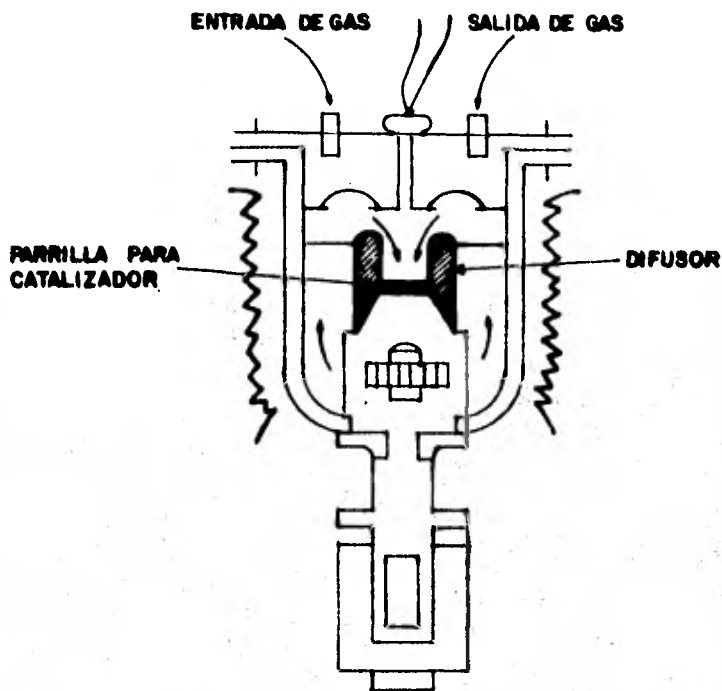


Fig. 15

REACTOR DE CANASTA CON RECIRCULACION INTERNA

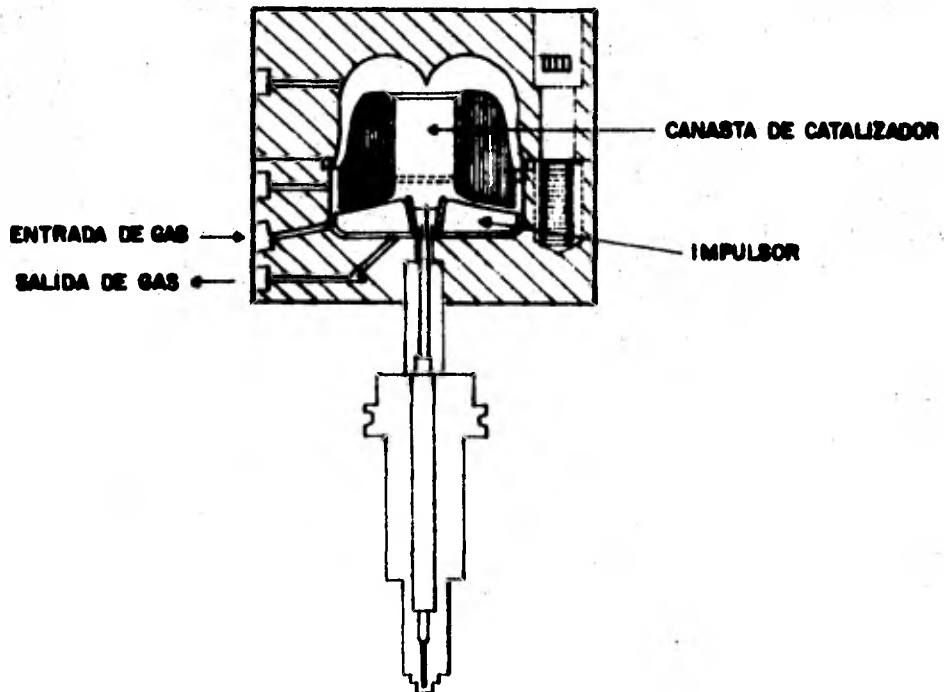


Fig. 16

REACTOR DE CANASTA FIJA CON RECIRCULACION INTERNA

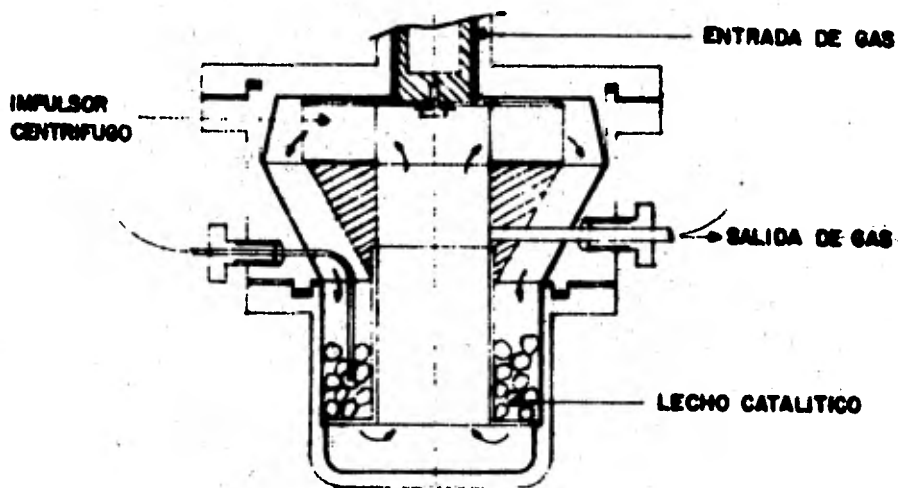


Fig. 1.7

REACTOR DE RECIRCULACION INTERNA

del catalizador. La canasta catalítica puede estar en el centro sujeta a movimiento o ser estacionaria con un espacio o tiro central en donde se puede estimar la velocidad de recirculación, las diferencias que hacen a uno mejor que otro son la manualidad para el cambio del catalizador y la medición de la recirculación.

El muestreo y análisis de este reactor es bastante simple, como el mezclado es muy bueno la isothermicidad también lo es, lo mismo que el tiempo de residencia. Su construcción presenta problemas en las formas de contener el catalizador y el bombeo de la recirculación.

1.4 ANALISIS COMPRATIVO DE LOS DIFERENTES TIPOS DE REACTORES

TIPO DE REACTOR	MUESTREO Y ANALISIS	ISOTER- MICIDAD	TIEMPO DE CONTACTO	DECAI- MIENTO	CONSTRUC CION
Diferencial	M-R	R-B	R	B	B
Lecho Fijo	B	M-R	B-R	B	B
Tanque Agitado Intermitente	M	B	B	B	B
Tanque Agitado Continuo	R	B	B	B	R-B
Agitado con S ₀ lidos Conteni- dos	B	B	B	B	R-B
Pulso	B	R-B	M	B	B

B BUENO
M MALO
R REGULAR

TABLA 1.3. COMPARACION ENTRE LOS DIFERENTES TIPOS DE REACTORES

Considerando: una fase, un catalizador activo, sin decaimiento (21)

TIPO DE REACTOR	MUESTREO Y ANALISIS	ISOTER- MICIDAD	TIEMPO DE CONTACTO	DECAI- MIENTO	CONSTRUC- CION
DIFERENCIAL	M-R	B	R	B	B
LECHO FIJO	B	B	R-B	B	B
TANQUE AGITADO INTERMITENTE	R	B	B	B	B
TANQUE AGITADO CONTINUO	R	B	B	B	R-B
AGITADO CON SOLI- DOS CONTENIDOS	B	B	B	B	B
PULSO	B	B	M	B	B

B BUENO

M MALO

R REGULAR

TABLA 1.4 COMPARACION ENTRE LOS DIFERENTES TIPOS DE REACTORES

Considerando: solo una fase, sin límites de difusión, catalizador sin decaimiento, para un sistema que genere poco calor (21)

El reactor de canasta está incluido en los reactores de tanque-agitado continuo, una vez superadas las dificultades que presenta su construcción, muestreo y análisis, las características -- del reactor son adecuadas para obtener datos confiables (tabla-1.3, 1.4).

J. R. Pereira y P. H. Calderbank (18) obtuvieron datos experimentales para coeficientes de transferencia de masa que concuerdan con los resultados encontrados a partir de su modelo para la evaluación de velocidad relativa entre el gas y las pastillas. La reacción utilizada es semejante a la que se analiza en el presente trabajo.

CAPITULO II

3

ANALISIS PARA LA EVALUACION DE GRADIENTES DE TEMPERATURA EN REACTORES DE CANASTA

En este capítulo se presenta el modelo matemático para la evaluación de la velocidad relativa del gas en la superficie catalítica y los fundamentos teóricos que nos sirvieron de base para la secuencia del calcula de gradientes de temperatura.

En el primer punto se presenta el modelo de velocidad de Pereira y Calderbank, a continuación se analizan los gradientes de Interfase, las correlaciones para la evaluación de los coeficientes de transferencia de masa y calor y por último se llega a los gradientes de temperatura.

2.1. VELOCIDAD DE FLUIDO EN LA SUPERFICIE CATALITICA

J. R. Pereira (18) propone un modelo matemático para la evaluación de la velocidad en la superficie catalítica de un reactor de canasta a una posición radial dada, basándose en la ec. de Ergun para flujo en lecho empacado y considerando una constante adimensional cuyo valor se determinó experimentalmente a partir del torque total sobre la canasta para los dos casos.

2.1.1.- REACTOR CON CANASTILLAS

En un reactor (18) catalítico de tanque agitado cilíndrico (CSTR) en el que el rotor tiene brazos radiales giratorios donde se encuentra el catalizador colocado en canastillas (Reactor de Carberry) (8) el movimiento de las canastillas hace que el fluido alimentado gire y se mueva hacia afuera, este movimiento puede ser descrito por una espiral logarítmica cuya ecuación es:

$$r = r_0 e^{C\theta} = r_0 e^{Cwt} \quad 2.1$$

C Constante adimensional determinada experimentalmente.

θ Coordenada cilíndrica = $w t$

w Velocidad angular (RAD/seg)

t Tiempo (seg)

La aceleración impuesta al fluido tiene dos componentes; la aceleración radial (a_r), y la aceleración tangencial (a_θ). La presión se incrementa radialmente de la posición r_1 a la posición r_2 por la acción del componente de aceleración radial y decrece a un radio dado de la parte frontal de un brazo al dorso del próximo por el componente de aceleración tangencial.

Considerando un elemento de gas atrapado entre dos brazos consecutivos, la masa de este elemento es :

$$dm = \rho r \alpha dr dz$$

2.2

- m Masa (gr)
- ρ densidad (gr/ cm³)
- α Angulo entre los brazos
- z Espesor de la canasta (ancho (cm)

La fuerza tangencial (F_{θ}) , aplicada a esta diferencial de masa es lo que ocasiona la aceleración tangencial

$$F_{\theta} = a_{\theta} dm$$

2.3

Sabiendo que P_{θ} es la presión entre el frente de un brazo y el dorso del siguiente a una distancia radial dada, la fuerza tangencial puede ser expresada en función de dicha presión :

$$F_{\theta} = P_{\theta} dr dz$$

y de las ecuaciones 2.2 a 2.4

2.4.

$$P_{\theta} = a_{\theta} dm$$

2.5

La aceleración tangencial que nos describe el movimiento curvilíneo de una partícula puede ser expresada a partir de las anteriores ecuaciones como (ecs 2.1, 2.5)

$$a_{\theta} = r \frac{d^2\theta}{dt^2} + 2 \frac{dr}{dt} \frac{d\theta}{dt} \quad 2.6$$

A una velocidad rotacional dada:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{d(wt)}{dt} = w \frac{dt}{dt} = w_{cte.} \quad 2.7$$

y

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} = \frac{d(w)}{dt} = 0 \quad 2.8$$

la aceleración tangencial queda

$$a_{\theta} = 2 r C w^2 \quad 2.9$$

y la presión esta dada por

$$P_{\theta} = \rho r \alpha (2 w^2 r C) = 2 \rho \alpha r^2 w^2 C \quad 2.10$$

si el brazo comprende "n", brazos de espesor l_b , simétricamente dispuestos, el ángulo entre dos brazos a una distancia radial r es:

$$\alpha = \frac{2\pi}{n} - 2 \text{ arc sen } \frac{l_b}{2r} \quad 2.11$$

si

$$\frac{l_b}{2r} \ll 1$$

$$\alpha = \frac{2\pi}{n} - \frac{l_b}{r} \quad 2.12$$

y finalmente :

$$P_{\theta} = 2 C \rho w^2 r^2 \left(\frac{2\pi}{n} - \frac{l_b}{r} \right) \quad 2.13$$

Como P_{θ} es la presión a una distancia radial dada entre el frente de un brazo y el dorso del siguiente, P_{θ} también será la presión entre el frente y el dorso del mismo brazo a esta posición radial, si el rotor es simétrico.

Para el caso que está siendo considerado (14) en donde los brazos del rotor son porosos, en donde, las partículas catalíticas están confinadas en una configuración empacada en una canasta perforada en distintos arreglos como el cruciforme, los factores que determinan las pérdidas de energía son numerosos y algunos de ellos no son susceptibles de análisis matemático completo y exacto. La mayoría de los investigadores de reactores catalíticos de la materia están de acuerdo en considerar los siguientes factores:

- a.- La velocidad del flujo
- b.- La viscosidad y densidad del fluido
- c.- La proximidad y orientación del empacado
- d.- Tamaño y forma de partículas

Los dos primeros conciernen al fluido y los segundos al sólido.

Las leyes de flujo de fluidos a través de lechos granulares tienen algunos aspectos de consecuencia práctica; frecuentemente encuentran uso correlacionando la velocidad de transferencia de masa y calor para fluidos en movimiento, llegando a la conclusión de que las pérdidas de energía totales en lechos fijos pueden -- ser tratadas como la suma de las pérdidas por viscosidad y energía cinética.

Las pérdidas por energía viscosa por unidad de longitud son:

$$150 \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \mu \frac{U}{D_p^2} \quad 2.14$$

- ϵ Porosidad
- μ Viscosidad (gr/cm. seg)
- U Velocidad (cm/seg)
- D_p Diámetro de partícula catalítica (cm)

y las de energía cinética:

$$1.75 \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \rho \frac{U^2}{D_p} \quad 2.15$$

y obtenemos lo que se conoce como ec. de Ergun (10) para flujo a través de lechos empacados; a una distancia radial dada, que es el caso que tratamos, tenemos:

$$\frac{\Delta P}{l} = \frac{P_{\theta}}{l_b} \quad 2.16$$

ΔP Caída de presión a través del lecho

l Longitud

y la ecuación completa nos queda:

$$\frac{P_{\theta}}{l_b} = \frac{150}{Dp^2} \frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3} \mu U + 1.75 \frac{(1 - \epsilon)}{Dp \epsilon^3} \rho U^2 \quad 2.17$$

substituyendo la ec. 2.10 y expresando la ec. 2.17 en función de la velocidad.

$$A_1 U^2 + A_2 U - A C w^2 r^2 = 0 \quad 2.18$$

donde:

$$A_1 = \frac{1.75}{Dp} \rho \frac{1 - \epsilon}{\epsilon^3} \quad 2.18a$$

$$A_2 = \frac{150}{Dp^2} \mu \frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3}$$

$$A_3 = \frac{P_{\theta}}{l_b} = \frac{2\eta}{n} - \frac{l_b}{r} \quad 2.18.c$$

En la ecuación 2.18 solo la constante C, es desconocida (18), ésta puede ser experimentalmente determinada si la torque sobre el rotor es medida. Si P_{θ} es la presión a través del brazo a una posición radial dada, la torque (T) del brazo es:

$$T = \int_{r_2}^{r_1} P_{\theta} l_z r dr \quad 2.19$$

l_z Longitud axial

Considerando que P_{θ} no cambia axialmente, la torque total es la canasta es entonces la suma de los brazos.

$$T_T = n \int_{r_2}^{r_1} P_{\theta} l_z r dr \quad 2.20$$

T Torque total

substituyendo el valor de P_{θ} de ec. 2.13

$$T_T = n \int_{r_2}^{r_1} 2 C \omega^2 r^2 \left(\frac{2\eta}{n} \frac{l_b}{r} \right) \quad 2.21$$

e integrando

$$T_T = n \rho \omega^2 \left[\frac{\eta}{2n} (r_2^4 - r_1^4) - \frac{l_b}{3} (r_2^3 - r_1^3) \right] C \quad 2.22$$

la medición experimental de T_T permite entonces evaluar la constante C.

2.1.2.- CANASTA GIRATORIA CILINDRICA

Este reactor (6,18) puede ser representado como el anterior pero con un número infinito de brazos, ya que el ángulo entre dos brazos consecutivos es ahora una diferencial la siguiente ecuación es equivalente a la -- ec. 2.13

$$dP_{\theta} = 2C \rho w^2 r^2 d\alpha \quad 2.23$$

y el espesor de cada aleta es :

$$d l_b = r d \alpha \quad 2.24$$

y

$$\frac{dP}{d l_b} = 2 C \rho w^2 r \quad 2.25$$

igualando a la ecuación de Ergun y expresandolo igual que en el caso anterior

$$A_1 U^2 + A_2 U - A_4 w^2 r C = 0 \quad 2.26$$

A_1 y A_2 no cambian en tanto que A_4

$$A_4 = 2 \rho \quad 2.27$$

y la torque total de la canasta será:

$$T_T = \int_0^{2\pi} \int_{r_1}^{r_2} d P_{\theta} l z r dr = 2C \rho w^2 l z \int_0^{2\pi} d\theta \int_{r_1}^{r_2} r^3 dr \quad 2.28$$

integrando la torque total nos quedará:

$$T_T = \pi \rho w^2 l z (r_2^4 - r_1^4) C \quad 2.29$$

encontrando de esta forma el valor de constante C . para canasta cilíndrica-central.

a partir de las ecuaciones 2.22 y 2.29 se determina el valor de C por medición experimental de la torque aplicada a la canasta a diversas velocidades de rotación para los distintos tipos de reactores considerados usando un arreglo de dinamómetro convencional. Los valores encontrados fueron:

Reactor de Canastillas en arreglo cruciforme	0.510
Reactor de canasta cilíndrica central	1.733

2.2.- GRADIENTES DE INTERFASE

En un reactor de laboratorio como son los de canasta se puede considerar que los gradientes de interpartícula ó rango largo están suprimidos, dado que se

cuenta con un mezclado perfecto en donde las moléculas de reactivo y los productos son suministrados y removidos continuamente, pero existen otro tipo de gradientes que persisten cerca y dentro del sitio en donde se localiza la reacción, a estos gradientes se les conoce como de rango corto; de interfase e intrafase. (fig. 2.1) (23)

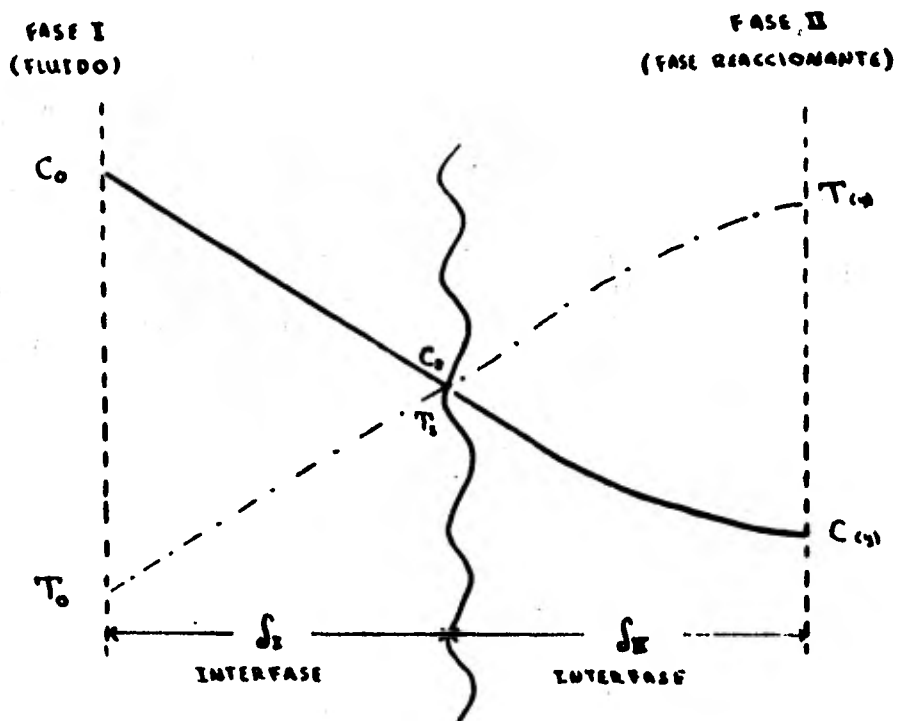


Fig. 2.1 Perfiles de concentración y temperatura para reacciones heterogéneas.

Ordinariamente el suministro y extracción de las especies químicas dependen de procesos físicos de velocidad en serie, estos procesos involucran transfe

de masa y calor entre el fluido y la superficie del catalizador (gradientes de interfase) y el transporte de la superficie externa del catalizador a las superficies internas del sólido (gradientes de intrafase) que están por definición confinados a una zona de reacción local y ocurren simultáneamente con la reacción, estos gradientes intraparticulares se eliminan usando partículas catalíticas a la superficie exterior de una pastilla no porosa que es como se considera en este estudio.

Los procesos de interfase, existen en el punto en donde las fases se ponen en contacto, son procesos de convección-difusión que se presentan entre la fase fluida y la superficie externa de un catalizador, ocurren en serie con la reacción. En algunos casos las concentraciones externas no difieren apreciablemente de las que prevalecen en el fluido, en otros casos una diferencia de concentración aparece como consecuencia de las limitaciones físicas de la velocidad a la que las moléculas de reactivo pueden ser transportadas del volumen de fluido a la superficie del catalizador.

Los efectos de energía (32) que acompañan a las reacciones químicas pueden producir diferencias de temperatura significativas, entre fluido y la superficie interna de un catalizador en el que la reacción está teniendo lugar. En estado estacionario la velocidad de la energía consumida ó generada por la reacción debe ser igual a la velocidad a la que el calor es transferido a el fluido.

El gradiente de temperatura necesario para establecer la transferencia de calor puede ser apreciable, aún en situaciones en donde las diferencias de concentración entre el fluido y la superficie catalítica externa, sea casi nula, consecuentemente estas diferencias de temperatura pueden oscurecer la cinética de la reacción en mucho más situaciones de las que lo hace la transferencia de masa. Bajo ciertas condiciones de operación, en el laboratorio se ha logrado minimizar los valores de transferencia de masa externa, en interfase, bajo las siguientes condiciones (25) de operación:

- 1.- Usando una corriente de reactivo diluida con inertes para reducir la velocidad de reacción de tal manera que la energía involucrada por unidad de volumen disminuya considerablemente.
- 2.- Empleando velocidades más altas para minimizar la resistencia a la transferencia de masa y calor.

2.3. COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR

La complejidad de la trayectoria de fluido alrededor del gránulo o pastilla catalítica es considerable, en las regiones en que el sólido y el fluido interactúan la transferencia de masa y calor es principalmente por conductividad debido a la baja velocidad (a mayor distancia es por convección). Normalmente se supone que la superficie catalítica es uniformemente accesible y se usan coeficientes de transferencia de masa y calor promedio, aún sabiendo que esta situación no corresponde a la realidad física. En este estudio no se utilizan coeficientes promedio sino que, en diversos puntos se determina la velocidad y con estos valores se obtienen coeficientes de transferencia de masa y calor más representativos.

La transferencia de calor entre el fluido y la partícula catalítica ocurre a través del proceso convectivo y molecular del que es responsable la transferencia de masa. (32,25). El intercambio de calor entre el sólido y sus alrededores es en muchos aspectos semejante a la transferencia de masa, pero hay que hacer hincapié en que la transferencia de masa, es menos significativa que los gradientes intraparticulares cuando estos existen, no puede decirse lo mismo de la transferencia de calor para altos números de Reynolds los coeficientes de transferencia de masa son grandes y los gradientes de concentración y temperatura serán pequeños, sin embargo a bajos números de Reynolds donde ambos coeficientes de transferencia son pequeños, es posible que existan diferencias

significativas de temperatura entre el fluido y la superficie catalítica, aún cuando las diferencias de concentración sean pequeñas y negando los gradientes internos. La mayor resistencia de transporte de calor es la película laminar adyacente a la superficie del sólido, mas que la pastilla en sí misma.

2.3.1.- CORRELACIONES PARA EVALUACION DE COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR

Las correlaciones empleadas para transferencia de masa y calor -- están basadas en las que Chilton y Colburn (9) establecieron.

Los coeficientes de transporte entre la corriente global y la superficie de la partícula en reactores de lecho fijo puede correlacionarse en términos de grupos adimensionales que describen las condiciones de flujo y calor.

Número de Reynolds	$Re = D_p G/\mu$	2.30
Número de Schmidt	$Sc = \mu/\rho D$	2.31
Número de Prandtl	$Pr = cp\mu/k$	2.32

- D Difusividad molecular de las especies que están siendo transferidas en el sistema de interés.
- G Velocidad másica basada en el área superficial total de la sección transversal -- del reactor.
- D_p Diámetro de partícula; es el diámetro -- equivalente de una esfera teniendo el mismo volumen que la partícula en cuestión.

Los números adimensionales (26) mencionados se han correlacionado y a partir de datos experimentales en reactores de lecho fijo, se ha encontrado que la forma más conveniente esta dada por los bien conocidos factores de Chilton y Colburn (9).

Para transferencia de masa:

$$jd = \frac{k_m}{G} \rho \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{2/3} = f(Re) \quad 2.33$$

jd Factor de transferencia de masa

k_m Coeficiente de transferencia de masa

Si la concentración del componente transferido es pequeña el factor jd para transferencia de masa puede definirse como:

$$G = U \rho$$

y

$$jd = \frac{km \rho}{U \rho} (Sc)^{2/3} = \frac{km}{U} (Sc)^{2/3} \quad 2.34$$

Y para transferencia de calor tenemos que el factor:

$$jh = \frac{h}{C_p G} \left(\frac{C_p \mu}{k} \right)^{2/3} = \frac{h}{C_p U \rho} (Pr)^{2/3} \quad 2.35$$

La dependencia funcional del factor de transferencia de masa (jd) ha sido objeto de estudio de numerosos investigadores, Hougen combinando los datos experimentales de algunos de ellos como son - - Oshima y Yagi, Gamson y Thodos, Wilke (1), encontró las siguientes correlaciones:

Para un rango bajo de Reynolds

$$jd = 0.84 Re^{* - 0.51} \quad 0.01 < Re^* < 50 \quad 2.36$$

Para altos números de Reynolds

$$jd = 0.84 Re^{* - 0.41} \quad 50 < Re^* < 1000 \quad 2.37$$

en estas ecuaciones:

Re^* = es un Reynolds modificado cuyo valor esta dado por:

$$Re = \frac{G}{a_v \mu \phi} = \frac{U \rho}{a_v \mu \phi} \quad 2.38$$

U Velocidad de partícula

ϕ Factor de forma, igual a ,1, para esferas -
y a 0.91 para cilindros

a_v Area de la superficie externa de la parti-
lla por unidad de volumen de lecho catali-
tico, es decir el área de la superficie -
externa de una simple partícula entre su
volumen (v)

$$a_v = a_p / v_p \quad 2.39$$

Si la partícula es una esfera tenemos:

$$a_v = \frac{D_p^2}{D_p^3/6} = 6/D_p \quad 2.40$$

El área superficial (14) de partícula - -
(a_v) por unidad de volumen de lecho empa

cado puede ser facilmente calculada para formas geométricas uniformes, si la fracción de huecos (porosidad ϵ) ó número de partículas por unidad de volumen son conocidos.

$$a_v = \frac{6 (1 - \epsilon)}{S D_p} \quad 2.41$$

Donde S es la esfericidad de partícula (considerada 1 para la esfera, la mayoría de las partículas tienen una esfericidad entre 0.7 y 0.8)

Si substituimos el valor del área superficial de la partícula - - (a_v) en el número de Reynolds:

$$Re = \frac{U D_p}{6 (1 - \epsilon) \mu} \quad 2.42$$

La dependencia funcional del número de Reynolds con respecto al factor de transferencia de calor ha sido sujeto a estudio de numerosos investigados y diversas ecuaciones han sido propuestas para correlacionar los datos obtenidos en lecho fijo. Chilton y Colburn (9) encontraron que, cuando existe convección forzada en - -

flujo tridimensional

$$j_h = j_d$$

2.43

Sin embargo frecuentemente (25) se encuentra que las correlaciones mostradas en la literatura indican que la relación es ligeramente más grande que la unidad. Probablemente se explique por el hecho de que las velocidades de sublimación ó vaporización quedan fuera de esta expresión.

Para nuestros cálculos empleamos la siguiente correlación:

$$j_h = 1.07 j_d$$

2.44

considerando que la radiación no hace una contribución significativa.

2.4 GRADIENTES DE TEMPERATURA

Lo que tratamos de encontrar por medio de este modelo es el gradiente de temperatura que existe entre el gránulo catalítico y el fluido, producto de la interfase gas-sólido.

Asumiendo que el reactor (32) se encuentra en estado estacionario donde - la velocidad de la energía generada por la reacción química es igual a la suma de la pérdidas de energía por flujo convectivo y transferencia de calor a los alrededores. El calor desprendido por la reacción por unidad - de masa de catalizador está dado por la velocidad de reacción (r_p) por el calor de reacción ($-\Delta H$)

$$Q_g = r_p (-\Delta H) \quad 2.45$$

Para una reacción irreversible de orden n tenemos :

$$r_p = k a^n C_s^n \quad 2.46$$

$$r_p = k_m a_m (C_b - C_s) \quad 2.47$$

k . Consonante de velocidad

k_m Coeficiente de transferencia de masa

C_b Concentración de reactivo

C_s Concentración de reactivo en la superficie del catalizador

n orden de reacción

am, superficie externa por unidad de masa de catalizador.

En base a la ecuación de Arrhenius

$$k = A e^{-E/R T_s} \quad 2.48$$

A Factor de Arrhenius

E Energía de Activación

R Constante de los gases

Ts Temperatura a la que se efectua la reacción en la superficie.

Substituyendo en la ec. 2.45

$$Q_g = (-\Delta H) a_m A C_s^n e^{-E/R T_s} \quad 2.49$$

el término exponencial podemos expresarlo en forma de gradientes de la temperatura de superficie menos la temperatura del fluido (Ts - Tb)

$$\frac{E}{R T_s} = \frac{E}{R T_b} \frac{T_s - T_b}{T_s} - 1 = \frac{-\alpha}{\theta + 1} \quad 2.50$$

Tb Temperatura en el fluido

$\alpha = E/R T_b$

θ Relación adimensional de temperatura

$$\frac{T_s - T_b}{T_b}$$

Tb

de la ec. 2.49

$$Q_g = (-\Delta H) a_m A C_s^n e^{(E/R T_b)} (T_s - T_b) / (T_s - 1)$$

ó

$$Q_g = (-\Delta H) a_m A C_s^n e^{-\alpha / (\theta + 1)} \quad 2.51A$$

Si el calor trasferido al fluido global (Q) se expresa en términos de gradientes de temperatura, (Ts - Tb)

$$Q = h a_m (T_s - T_b) = h a_m T_b \theta \quad 2.52$$

Igualando el calor generado (Qg) y el calor extraído (Q) se determina el gradiente de temperatura (Ts - Tb) a partir de las variables involucradas en las anteriores ecuaciones. Si introduce el requerimiento de que la interacción de que Q y Qg, ocurre solo en puntos estables bajo ciertas consideraciones. La situación es similar a la de reactores homogéneos de tanque agitado, pero hay que considerar dos casos, cuando la resistencia a la difusión externa es despreciable y cuando es finita. Notamos que el calor generado esta gobernado por $-\Delta H$ y los parámetros de Arrhenius -- mientras que las relaciones de calor removido siendo lineales, están dictadas por la pendiente, la cual involucra el área de transferencia.

2.4.1.- RESISTENCIA A LA DIFUSION DESPRECIABLE

Sabemos que los puntos estables de operación (32) son aquellos en que la curva de calor removido intercepta a la de calor generado y debe ponerse atención al análisis de cada punto; el principal problema que se-

presenta en las curvas de calor generado es el conocimiento de la concentración de reactivo en la superficie del catalizador, el problema se simplifica, suponiendo que la concentración en la superficie es igual a la concentración en el fluido lo que la convierte en una variable fija, sobre esa base lo que está considerando es o que no hay resistencia a la difusión o que es despreciable, substituyendo en la ecuación de calor generado (ec. 2.51) bajo la consideración de: $C_s = C_b$.

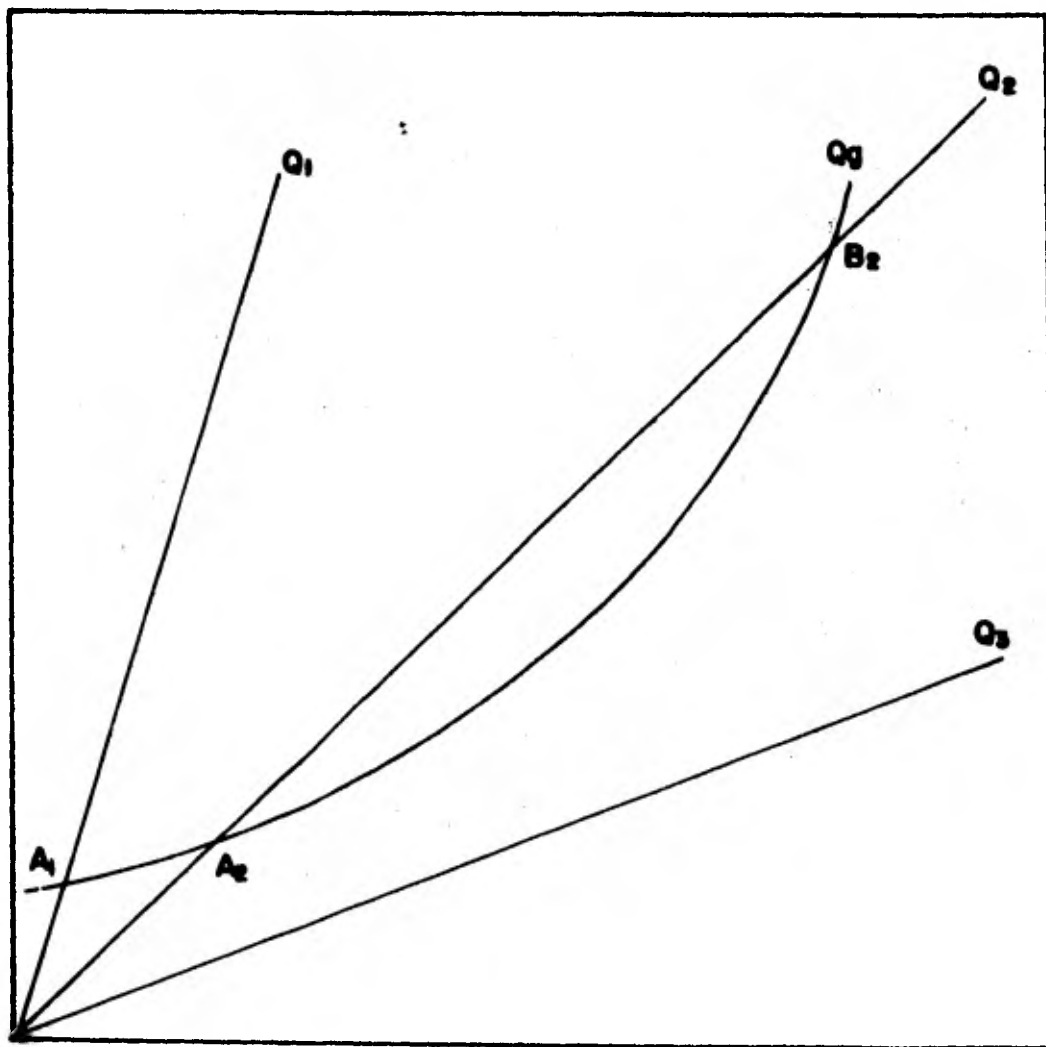
$$Q_g = (-\Delta H) a_m A C_b^n e^{-\alpha/(\theta + 1)} = \beta e^{-\alpha/\theta + 1} \quad 2.53$$

la curva que genera esta ecuación de exponencial negativo se muestra en la fig. 2.2 para una reacción irreversible exotérmica en donde la ecuación de calor extraído que es una recta (ec.2.52) la intercepta a diferentes valores de temperatura.

Esta curva es útil para describir las regiones, donde existe la posibilidad de mas de un valor de temperatura en la superficie.

Si la posición relativa comprende la descrita por las curva Q_g y Q_1 de la fig. 2.2 el punto A1 representa una operación estable; si la velocidad de transferencia de calor del sólido al fluido es menor de tal manera que el sistema esta descrito por Q_g y Q_2 pueden existir una temperatura de operación estable, representadas por A2 , la región entre A2 y B2- es inestable en cuanto a que la pérdida de calor es mayor que el calor de reacción.

Q/Qg



$$\theta = \frac{T_s - T_b}{T_b}$$

Fig. 2.2

Diferencia de temperaturas entre el gas y el granulo catalítico (Difusión despreciable).

Una condición inicial en esta reacción se estabiliza en A2; una condición por encima de B2 sería inestable y sin temperatura de estabilización - pues, $Q_g > Q_2$. Análogamente el sistema Q_g y Q_3 no suele ser estable pues Q_g es superior a cualquier valor de $T_s \rightarrow T_b$.

2.4.2 RESISTENCIA A LA DIFUSION FINITA

Pero podemos tener el caso más real (25) en el que la concentración en la superficie es diferente de la concentración en la corriente pero por supuesto que al expresar la concentración del reactivo en la superficie tenemos que hacerlo en función de la concentración en el fluido y normalmente sólo es fácil para reacciones de primer orden, éste es el caso que se va a considerar. En primer lugar hay que encontrar la concentración en la superficie a partir de los mecanismos supuestos para la reacción, la velocidad de difusión y la de la reacción en la superficie. Para una reacción irreversible exotérmica de primer orden tenemos que la velocidad de reacción en la superficie:

$$r_p = k a_m C_s^n \quad 2.45$$

la velocidad de difusión del gas global a la superficie

$$r_p = k_m a_m (C_b - C_s) \quad 2.54$$

donde como ya habíamos dicho C_b y C_s son las concentraciones en el fluido y en la superficie respectivamente; k_m , el coeficiente de transferencia de masa entre el fluido y la superficie del sólido a_m , el área de la superficie externa por unidad de masa del gránulo.

Supongase que la constante de velocidad de reacción k , (32) es -

mucho mayor que el coeficiente de transferencia de masa (k_m); - bajo estas condiciones de concentración del reactivo en la superficie (C_s) tiende a cero y la ecuación 2.54 nos queda:

$$r_p = k_m a_m C_b \quad 2.55$$

y si k es mucho mayor que k_m , la concentración en la superficie (C_s) tiende a la concentración en el fluido (C_b) y la velocidad de acuerdo con la ec. 2.45 es:

$$r_p = k a_m C_b^n \quad 2.56$$

La ec. 2.55 representa el caso en el que la difusión controla el proceso; la velocidad está determinada por el coeficiente de transferencia de masa (k_m), la cinética química en la superficie catalítica no es importante. La ec. 2.56 de la velocidad cuando la resistencia a la transferencia de masa es despreciable con respecto a la etapa química; esto es cuando la cinética de reacción en la superficie controla la velocidad.

Las ec. 2.55 y 2.56 pueden resolverse simultáneamente para -- encontrar la concentración de superficie (C_s) en reacciones de primer orden substituyen el valor de C_s en la ecuación 2.54 se obtiene la ecuación de velocidad en términos de la concentración en fluido.

$$C_s = \frac{k_m C_b}{k + k_m} = \frac{k_m C_b}{k_m + A e^{-E/R T_s}} \quad 2.57$$

$$\text{si } K_o = \frac{1}{1/k + 1/k_m}$$

$$r_p = k_o \text{ am } C_b$$

2.57a

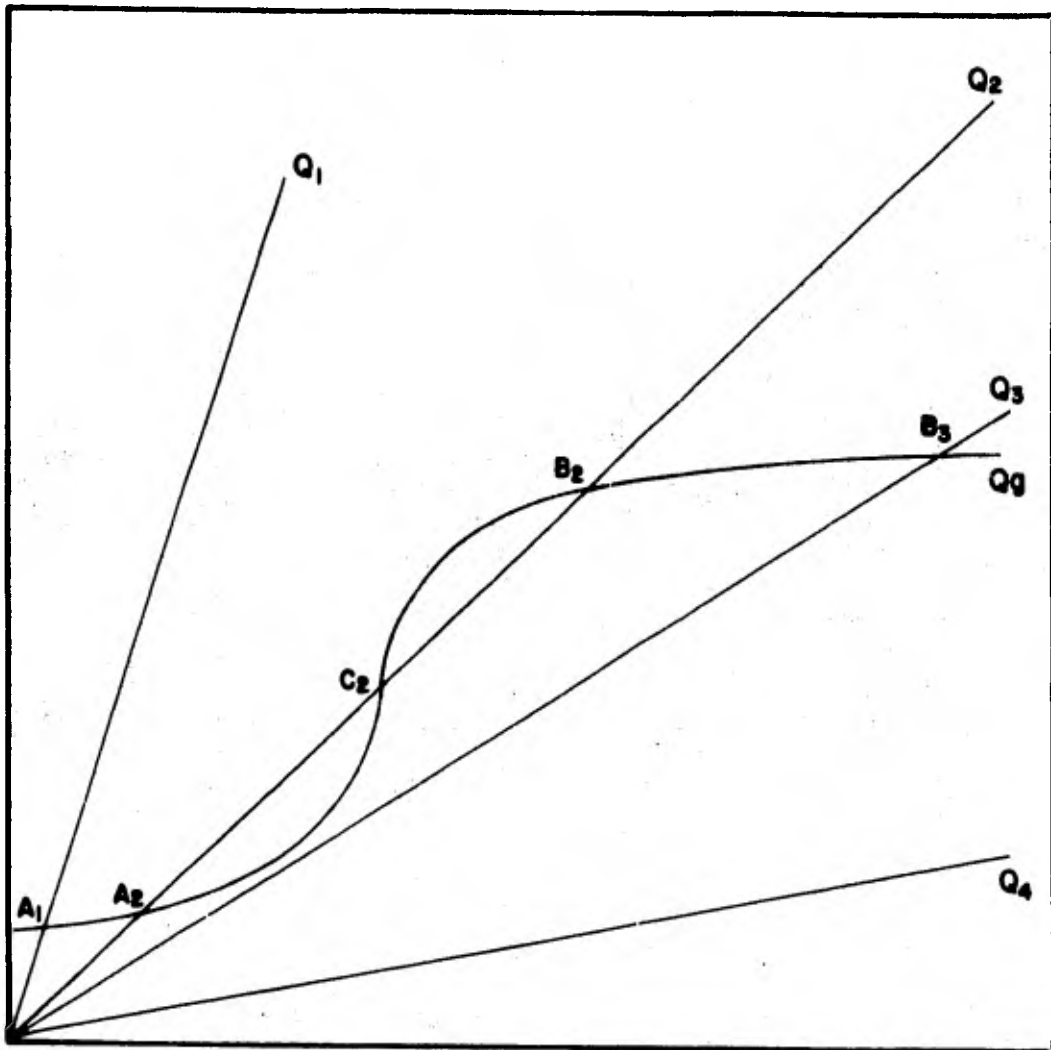
Si se substituye esta ecuación (2.57) en la ec. 2.51 expresando el resultado en términos de $T_s - T_b$:

$$Q_g = \frac{(-H) \text{ am } C_b}{(1/A) e^{-E/R T_b} \left(\frac{- (T_s + T_b)}{(T_s - 1)} \right) + 1/k_m} \quad 2.58$$

$$Q_g = \frac{(-H) \text{ am } C_b}{(1/A) e^{-E/R T_b} + 1/k_m} \quad 2.58a$$

La temperatura en la superficie para que la operación esté en estado estable está determinada por la solución de las ecs. 2.54 y 2.58 simultáneamente ($Q_g = Q$) siendo más fácil graficar las para encontrar los puntos de operación estable, donde las curvas se interceptan. La curva Q_g tiende a hacerse plana a medida que el gradiente de temperatura ($T_s - T_b$) aumenta de valor - pues a medida que esto sucede el término $1/k_m$ del denominador de la ec. 2.58 se vuelve dominante. Esta curva de forma de "S" y sus intercepciones se muestran en la fig. 2.3

Q/Q_g



$$\theta = \frac{T_s - T_b}{T_b}$$

Fig. 2.3

Diferencia de temperaturas entre el gas y el gránulo catalítico (Difusión finita).

Cuando (25) se presenta mas de un punto de operación para satisfacer las ecuaciones, se pregunta uno, ¿cómo es la estabilidad de esos puntos?. Para los casos elementales la estabilidad puede ser fácilmente determinada sobre la base de simples argumentos físicos, pero hay casos que requieren de un análisis sofisticado y complejo.

En estado estacionario, la velocidad de transformación de la energía por la reacción debe ser igual a la velocidad de las pérdidas de energía térmica, esto implica que la intersección (es) de las curvas, dadas por las ecuaciones anteriores representan la solución de las ecuaciones de balance y energía simultaneas. Las posiciones a las que las interacciones ocurren dependen de las variables que aparecen en la ec. 2.58.

Ahora pasando a analizar los casos que se presentan en la fig. 2.3 tenemos; si la velocidad de extracción de energía esta representada por la línea Q1 de la figura, la mezcla reaccionante es enfriada a tal punto que la operación en estado estacionario es posible, sólo a muy baja temperatura y grado de conversión (condición de extinción ó apagamiento de la reacción); si la temperatura inicial está en cualquiera de los dos lados de este punto A1, la reacción se enfriará ó calentará hasta llegar a él.

Las variables que influyen a las curvas de calor han sido -
examinadas y aparece que este tipo de estado estacionario se ve
favorecido por:

- 1.- Bajas magnitudes del calor de reacción
- 2.- Altos valores del producto del coeficiente total de
Transferencia de calor por el área.
- 3.- Valores bajos de la temperatura media ó inicial
- 4.- Baja velocidad de alimentación
- 5.- Tiempos de residencia largos
- 6.- Constantes de velocidad pequeñas

A medida que la línea de calor removido se mueve hacia la dere-
cha se encuentra el punto B3 que es donde el estado estable es-
más consistente, si el calor removido esta representado por la-
línea 3 una conversión completa es activada, este tipo de esta-
do estacionario es favorecido por condiciones opuestas a las enu-
meradas para el primer caso. Para $Q_g - Q_3$ sólo existe un punto
de operación estable a un alto valor de $T_s - T_b$ correspondiente -
a B3. Aquí Q_g es casi plana, controlada por el término de difu-
sión $1/km$ de la ec. 2.58, la intersección en esta posición B3 -
se denomina punto de ignición.

Por la forma sigmoideal de la curva de generación de valor las -
intersecciones a altos y bajos grados de conversión son más pro

bables que las intersecciones en niveles intermedios, no obstante es la situación donde la conversión ocurre a un valor intermedio de conversión donde existe más interés desde el punto de vista de análisis de estabilidad. Si el calor extraído está representado por la línea Q2 es evidente que hay tres puntos de intersección con la curva de calor generado, de las tres condiciones indicadas en la fig. 2.3 los puntos A2 y B2 son estables pero C2 es inestable.

La estabilidad de los puntos puede ser examinada en función de la pendiente de las curvas Qg y Q sobre el punto en cuestión, cuando se está operando en el punto B2, si ocurre una pequeña fluctuación positiva de temperatura, estaría en una región en donde la velocidad de las pérdidas de energía es más grande que la energía producida por la energía de la reacción química, consecuentemente el sistema sufrirá pérdidas netas de energía térmica y se enfriará para regresar al punto B2, y si hubiese una fluctuación negativa de calor se movería a una región en donde mayor energía es transformada por la reacción química que la que se pierde por transferencia de calor y flujo convectivo, ocasionando una ganancia neta de energía y la temperatura del sistema se levanta hasta B2 dado que las desviaciones de B2 tienden a restablecerlo, es éste un punto o condición de operación estable. Con el mismo razonamiento se puede demostrar que el punto A2 y las intersecciones de las curvas Q1 y Q3 con la curva de calor generado son puntos de operación estables.

En tanto que las características del punto C2 en función de la temperatura son bastante diferentes. En este punto la pendiente de la curva de energía generada es más grande que la pendiente de la curva de calor extraído. Si una pequeña fluctuación de temperatura positiva ocurriera estaría en una región donde la energía térmica sería más rápidamente generada que disipada, esto causaría, un incremento en la temperatura del sistema que seguiría incrementándose hasta que el reactor llegara al punto de operación B2 (punto de operación estable superior). Una fluctuación negativa de temperatura conduciría a una región en donde las pérdidas de calor son más rápidas que el calor generado por la reacción, en este caso la temperatura cae hasta el punto A2 de operación estable más bajo, este punto corresponde a la extinción de la reacción. Por la forma en que el punto C2 responde a las desviaciones se le conoce como inestable.

Para operar el punto B2 de la fig. 2.3 se debe suministrar un medio para by-pasear ó rodear el punto estable más bajo y el inestable C2, este puede lograrse con un precalentamiento en la alimentación, operado a una velocidad de flujo reducido, o estando ya con la reacción encendida a la derecha de C2 se reduce la capacidad de enfriamiento del sistema.

En suma (23) notamos que los puntos estables del estado estacionario son los A y B en donde:

$$\frac{d Q}{d \theta} > \frac{d Q_g}{d \theta}$$

2.59

mientras que el punto inestable C2

$$\frac{d Q}{d \theta} < \frac{d Q_g}{d \theta}$$

2.60

En términos físicos la ecuación anterior significa, que nuestra habilidad para remover calor es más grande que la habilidad de la reacción para generarlo. Cuando la condición contraria prevalece la operación en ese punto es imposible y el sistema se moverá al punto A2 ó B2 dependiendo de la dirección de la temperatura (a la izquierda ó derecha de C2).

En la práctica toda la región comprendida entre A2 y B2 es inestable, para $Q_g - Q_3$ solo existe una operación estable a un alto valor determinado por el término de difusión de la ec. -- 2.58; Frank Kamenetski le llamó a esta región de "régimen controlado por la reacción". Para $Q_g - Q_4$ no hay régimen estable -- pues la transferencia de calor hacia afuera del gránulo suele -- ser inferior al calor de reacción.

CAPITULO III

.

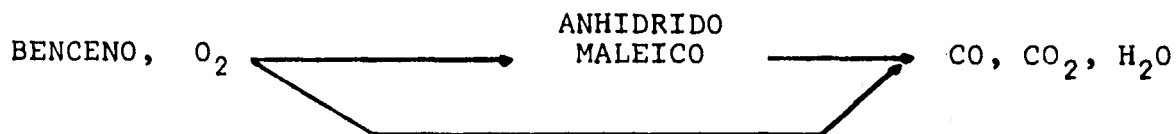
3.- Ejemplo: Estudio térmico de la oxidación catalítica de - -
benceno en su reactor de canasta cilíndrica.

En el capítulo anterior se ha hecho mención a los fundamentos -
teóricos a partir de los cuales se elaboró este estudio. En es-
te capítulo se intenta presentar la secuencia lógica para encon-
trar los gradientes de temperatura de una reacción fuertemente-
exotérmica.

Una vez que han sido determinadas las características del reac-
tor seleccionado, se evalúan a diferentes temperaturas de chaque-
ta y velocidades de canasta: las propiedades físicas del fluido
alimentado, la velocidad relativa del gas en la superficie cata-
lítica utilizada para encontrar los coeficientes de transferen-
cia de masa y calor: por último se analiza la cinética de la --
reacción y se obtienen los gradientes de temperatura.

Para obtener resultados rápidos, todos los cálculos se hacen --
por medio de un programa de computadora en lenguaje fortran que
aparece en el apéndice A.

Para ejemplificar la secuencia seguida en el programa, se ha --
usado la reacción de oxidación de Benceno con Aire sobre un ca-
talizador de vanadio ($M_2O_3 - V_2O_5$ (1:3)).



cuya cinética fué analizada en un reactor tubular catalítico -- por J. F. Ramírez y Calderbank (19), quienes encontraron una ci nética de primer orden en el rango de (400-500) °C.

En el ejemplo se usa un reactor de canasta similar al de Brisk-et. al. (6) con su canasta cilíndrica central de pequeño tamaño y bien mezclado, partiendo de este punto se determina la veloci dad de acuerdo al modelo de Pereira (18).

Para encontrar los coeficientes de transferencia de masa y ca-- lor aparte de la velocidad es necesario conocer ciertas propie-- dades físicas y condiciones de operación, que son alimentadas - al programa como datos ó que se calculan a partir de las condi-- ciones en que se esta operando el reactor; estas condiciones -- que son fijadas en primer lugar son:

Temperatura de Chaqueta

Para este ejemplo en un rango de 400 - 600 °C.

Velocidad de Canasta

Considerada en un rango de 1000 - 5000 rpm.

Psición Radial

De 0.2 a 1.2 cm. en donde quedan comprendidos los centros de las tres partículas que forman el radio del lecho empacado.

Características del Reactor

Diámetro de Particular	(Dp)	0.476 cm.
Volumen del Reactor	(V)	60.0 cm ³ .
Porosidad del Lecho	(ε)	0.4
Gasto Volumétrico	(v)	60 cm ³ /seg.
Peso del Catalizador	(w)	10.86 g cat.
Densidad del Lecho	(ρ)	.553 gn/cm ³ .
Area Superficial	(am)	cm ² /gr.
Constante de Arreglo	(C)*	1.733

VARIABLES CALCULADAS DENTRO DEL PROGRAMA

Viscosidad (24)

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{0.55T_0 + C}{0.55T + C} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}$$

4.1

- T Temperatura absoluta de operación (°R).
- To Temperatura absoluta de referencia (°R).
- μ Viscosidad a la temperatura de operación (cp).
- μ_0 Viscosidad a la temperatura de referencia (cp).
- C Constante para viscosidad (tablas) - para aire 120.

$$\mu = \left(\frac{15.53}{(0.555 T(^{\circ}R) - 120)100} \right) \left(\frac{T(^{\circ}R)}{860} \right)^{1.5} = \text{(poise)}$$

DENSIDAD (32)

$$\rho = \frac{PM}{RT} = \text{(gr/cm}^3\text{)} \quad 4.2$$

- T Temperatura absoluta de operación -- (°K).
- R Constante de los gases ideales
82.06 cm³ atm/gm Mol °K
- PM Peso molecular (aire 29)

CAPACIDAD CALORIFICA

$C_p = 0.273 \text{ cal/gr}^\circ\text{C}$ en un rango de 400 - 600 °C

(Tablas) (30)

o puede ser calculado a partir de:

$$C_p = a + b T + c T^2 \quad 4.3$$

a, b, c, constantes específicas para cada compuesto

T Temperatura Absoluta

DIFUSIVIDAD (31)

En el programa se calcula por medio de un subprograma que necesita de los siguientes datos; para aire - benceno

Peso molecular	29	Aire	A
	78	Benceno	B

Constantes de Lennard-Jones

$$\begin{aligned} \sigma_A &= 3.617 \\ \sigma_B &= 5.270 \end{aligned} \quad \sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad 4.4$$

$$\epsilon_{A/K} = 97$$

$$\epsilon_{B/K} = 440$$

$$\epsilon_{AB/K} = \sqrt{\epsilon_{A/K_B} \cdot \epsilon_{B/K_B}} \quad 4.5$$

K_B Constante de Boltzman

$$\frac{T (^{\circ}K) K_B}{\epsilon_{AB}}$$

con este valor se determina la integral de colisión, Ω , que esta almacenada en memoria de la ec. de Chpman-Enskog (31)

$$D_{AB} = \frac{0.001858 \quad T(^{\circ}K)^{3/2} \left(\frac{PM_A + PM_B}{PM_A PM_B} \right)^{1/2}}{P \Omega \sigma_{AB}^2} \quad 4.6$$

P = Presión absoluta (atm)

CONDUCTIVIDAD

Esta es una correlación para aire ya que la concentración de benceno en el fluido es muy pequeña para cualquier otro compuesto debe ser cambiada.

$$k = ((T(^{\circ}K) - 371.11) 2.0567 \cdot 10^{-3} + 1.2528) 10^{-4}$$

3.1 EVALUACION DE LA VELOCIDAD EN LA SUPERFICIE CATALITICA

Conociendo las características del reactor, condiciones de operación y una vez determinadas las propiedades físicas a la temperatura promedio considerada, se encuentra la velocidad a partir

de la ecuación 2.18

$$A_1 U^2 + A_2 U - A_3 C w^2 r^2 = 0$$

Como el reactor que se esta considerando es de canasta central

$$A_3 = 2 \rho$$

y la ecuación nos queda:

$$\left(\frac{1.75}{D_p} \rho \frac{1 - \xi}{\xi^3} \right) U^2 + \frac{150}{D_p^2} \frac{(1 - \xi)}{\xi^2} - 2 \rho C w^2 r^2 = 0$$

$$aU^2 + bU = (-c) = 0$$

$$U = \frac{-B + \sqrt{b^2 - 4a(-c)}}{2a}$$

resolviendo la ecuación de segundo grado encontramos la velocidad de la partícula a distintas posiciones radiales, temperaturas y revoluciones por minuto de la canasta. Las siguientes gráficas (figs. 3.1, 3.2, 3.3., 3.4) nos muestran la forma en que la velocidad de la canasta, la temperatura y la posición radial afectan a la velocidad.

Para el ejemplo que nos ocupa a medida que la velocidad de la canasta aumenta; aumenta la velocidad en la superficie catalíti

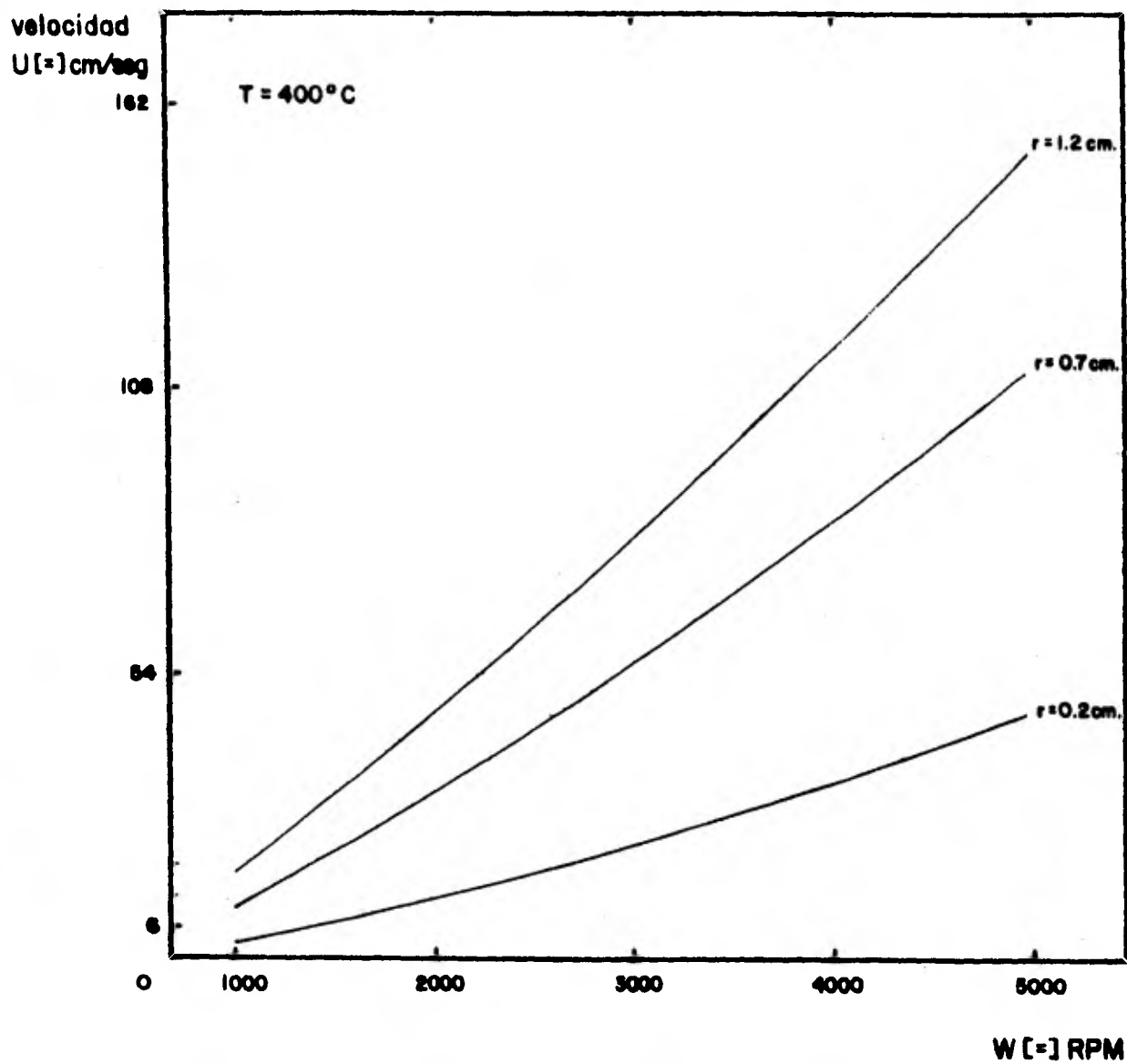


Fig. 3.1

Dependencia de la velocidad en la superficie catalítica en función de la velocidad de rotación de la canasta a distintas posiciones radiales de la pastilla .

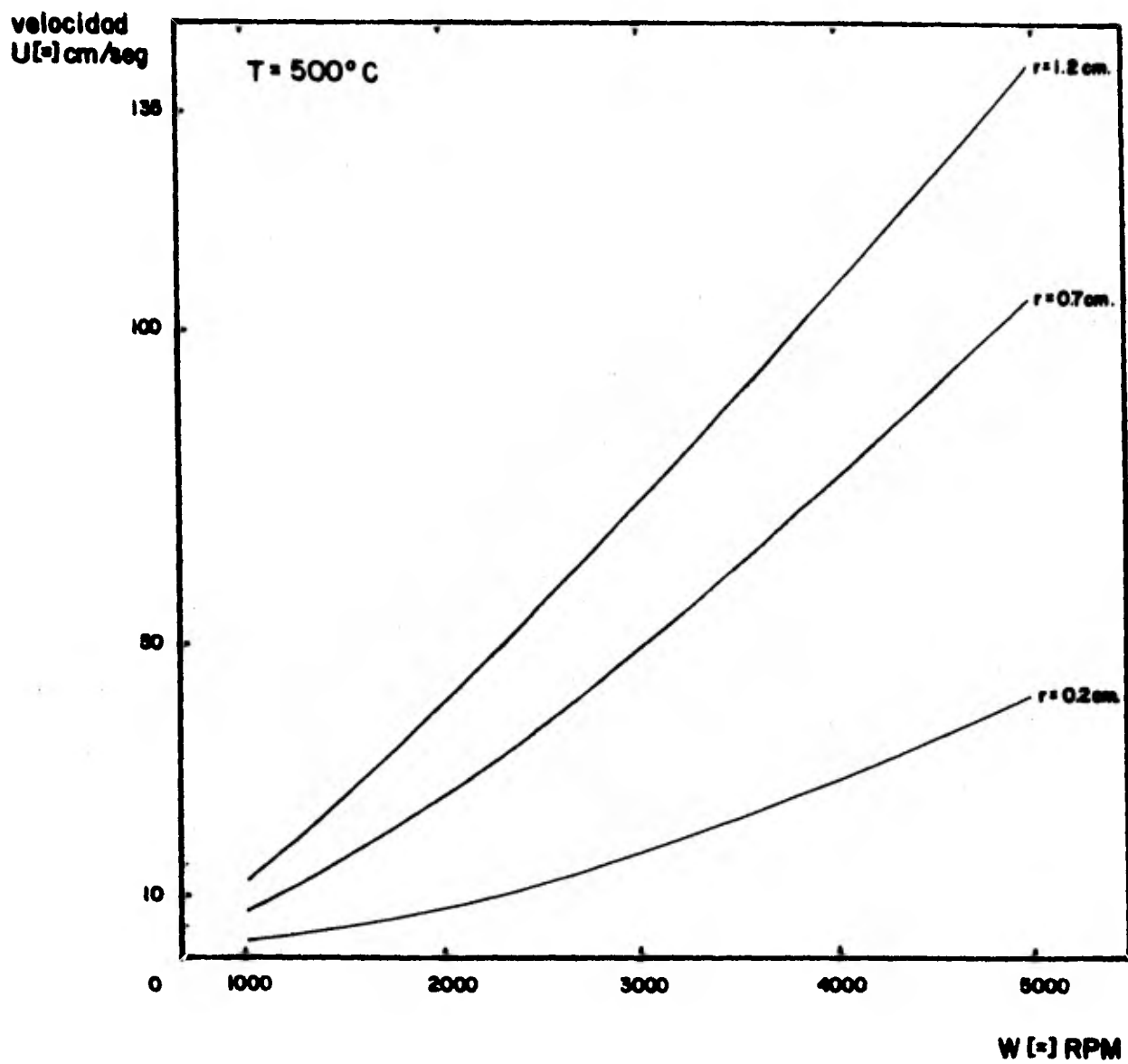


Fig. 3.2

Dependencia de la velocidad en la superficie catalítica en función de la velocidad de rotación de la canasta a distintas posiciones radiales de la pastilla .

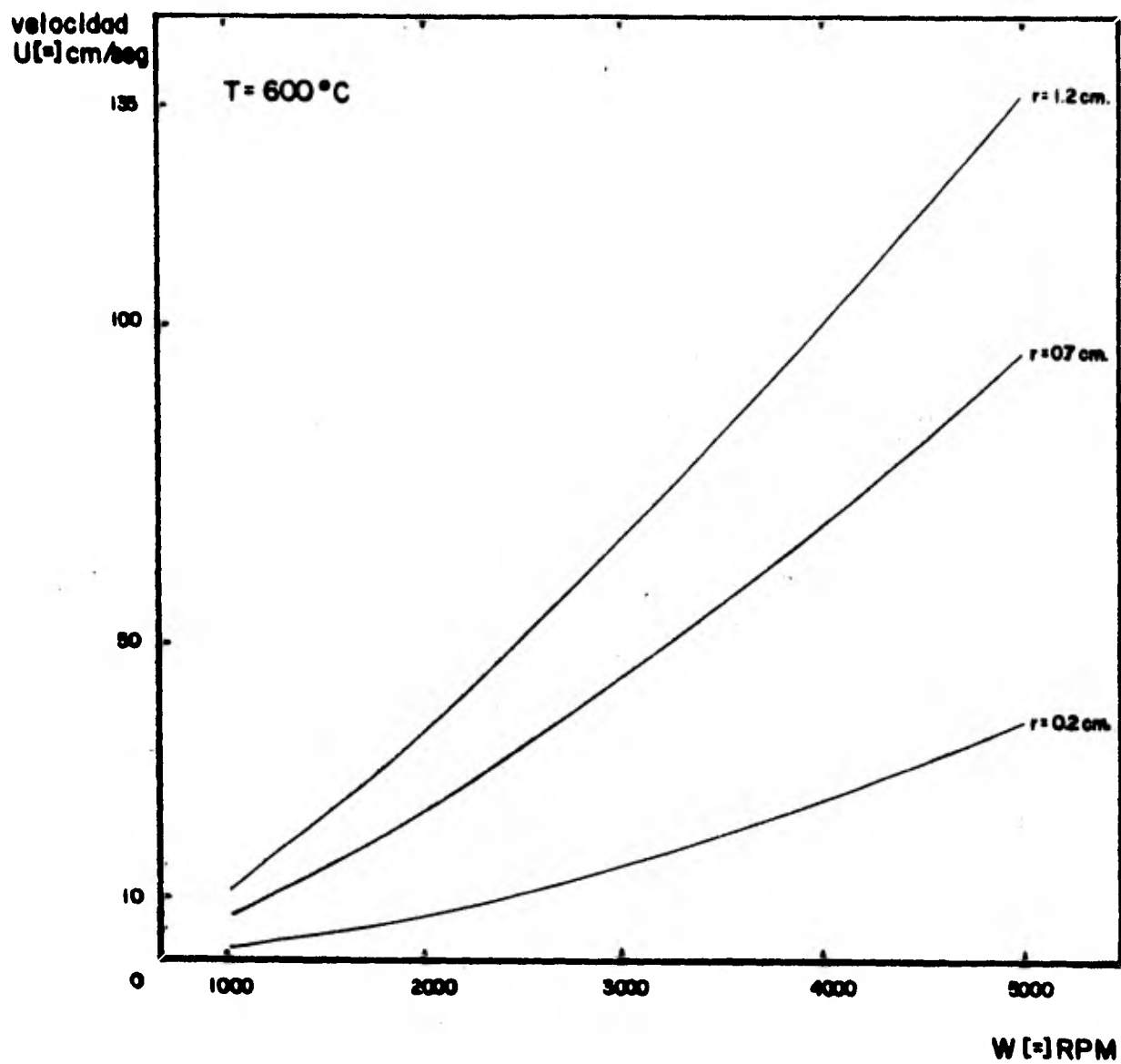


Fig. 3.3

Dependencia de la velocidad en la superficie catalítica en función de la velocidad de rotación de la canasta a distintas posiciones radiales de la pastilla.

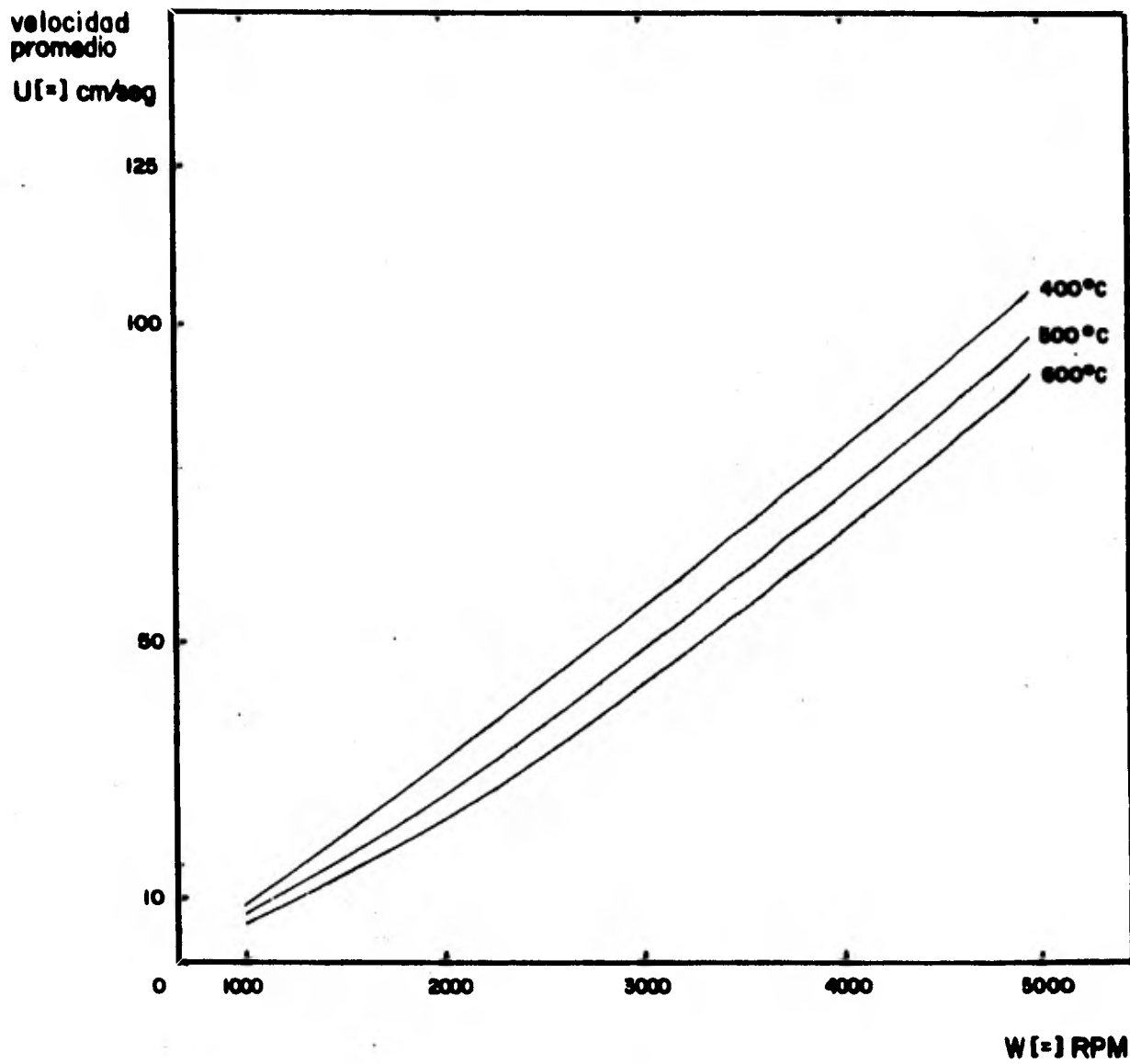


Fig. 3.4

Velocidad promedio en la superficie catalítica en función de la velocidad de rotación de la canasta a distintas temperaturas.

ca, lo mismo que a medida que la posición radial es más grande - la velocidad en la superficie es mayor; en tanto que a medida - que la temperatura aumenta la velocidad en la superficie catalí - tica disminuye.

3.2 DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR.

En primer lugar se calculan los siguientes números adimensionales:

Número de Prandtl	Pr	=	$C_p \mu / K$	2.32
Número de Schmidt	Sc	=	$\mu / \rho D_{AB}$	2.31
Número de Reynolds	Re	=	$U \rho D_p / 6(1 - \epsilon) \mu$	2.30

con el número de Reynolds (Re) se determinan los factores de -- transferencia de masa y calor.

$$j_d = 0.84 Re^{-0.51} \quad \text{si } Re < 50 \quad 2.36$$

$$j_d = 0.57 Re^{-0.41} \quad \text{si } 50 > Re > 1000 \quad 2.37$$

$$j_h = 1.07 J_d$$

y tenemos que los coeficientes de transferencia de masa

$$k_m = \frac{j_d U}{Sc^{2/3}}$$

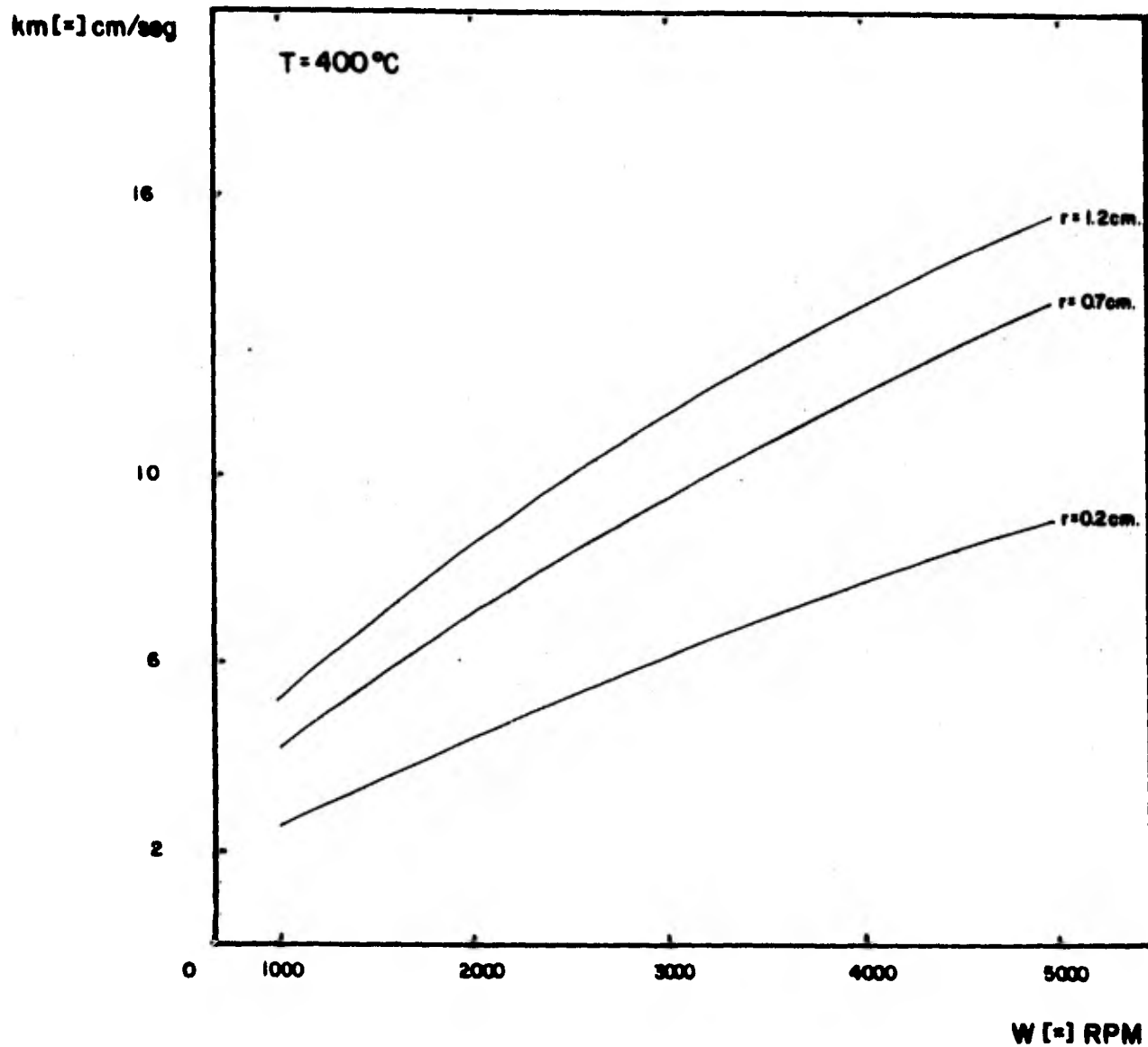


Fig. 3.5

Coefficiente de transferencia de masa en función de la velocidad de rotación de la conasta a varias posiciones radiales de la pastilla.

$k_m [=] \text{cm/seg}$

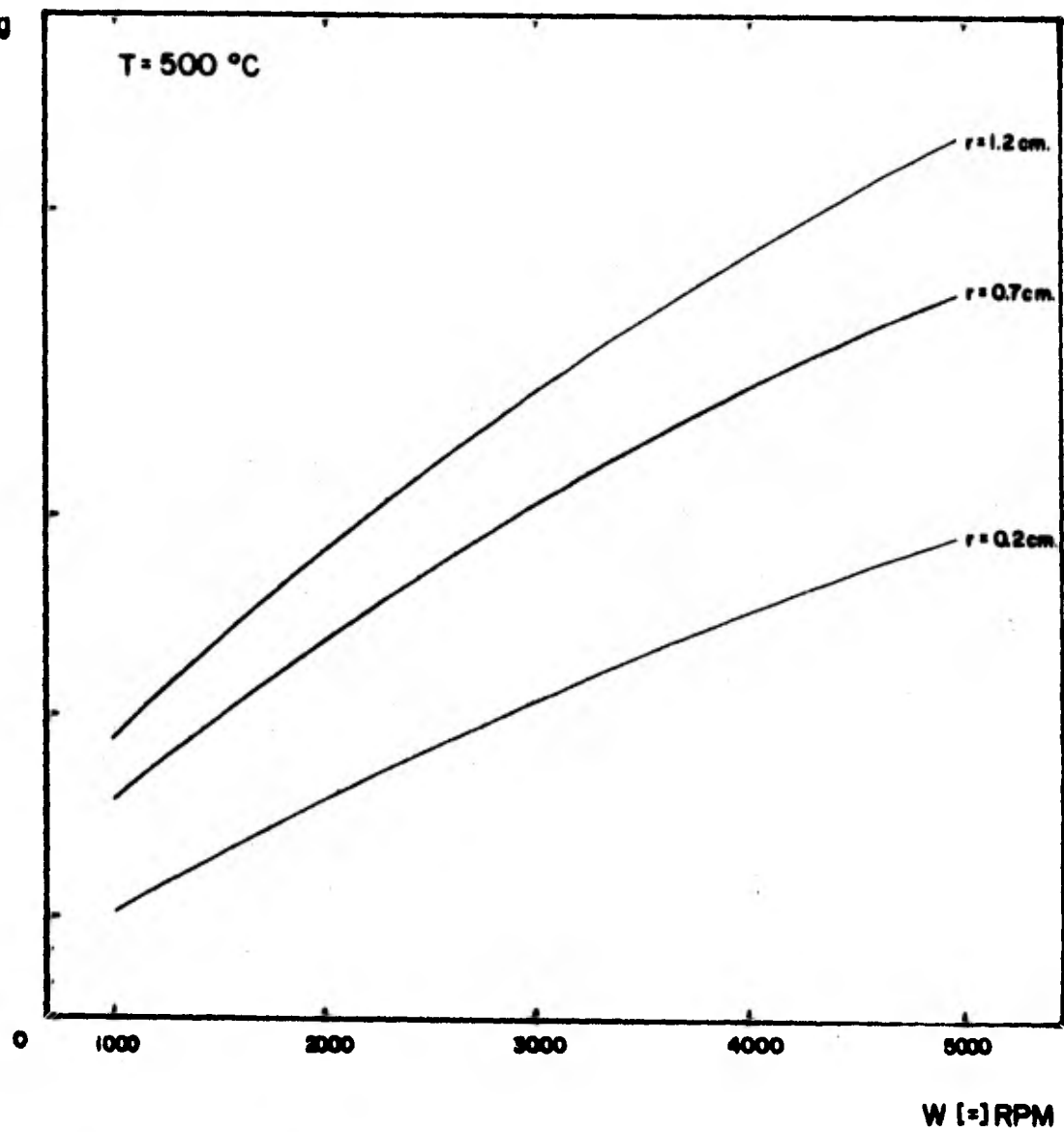


Fig. 3.6

Coeficiente de transferencia de masa en función de la velocidad de rotación de la canasta a varias posiciones radiales de la pastilla.

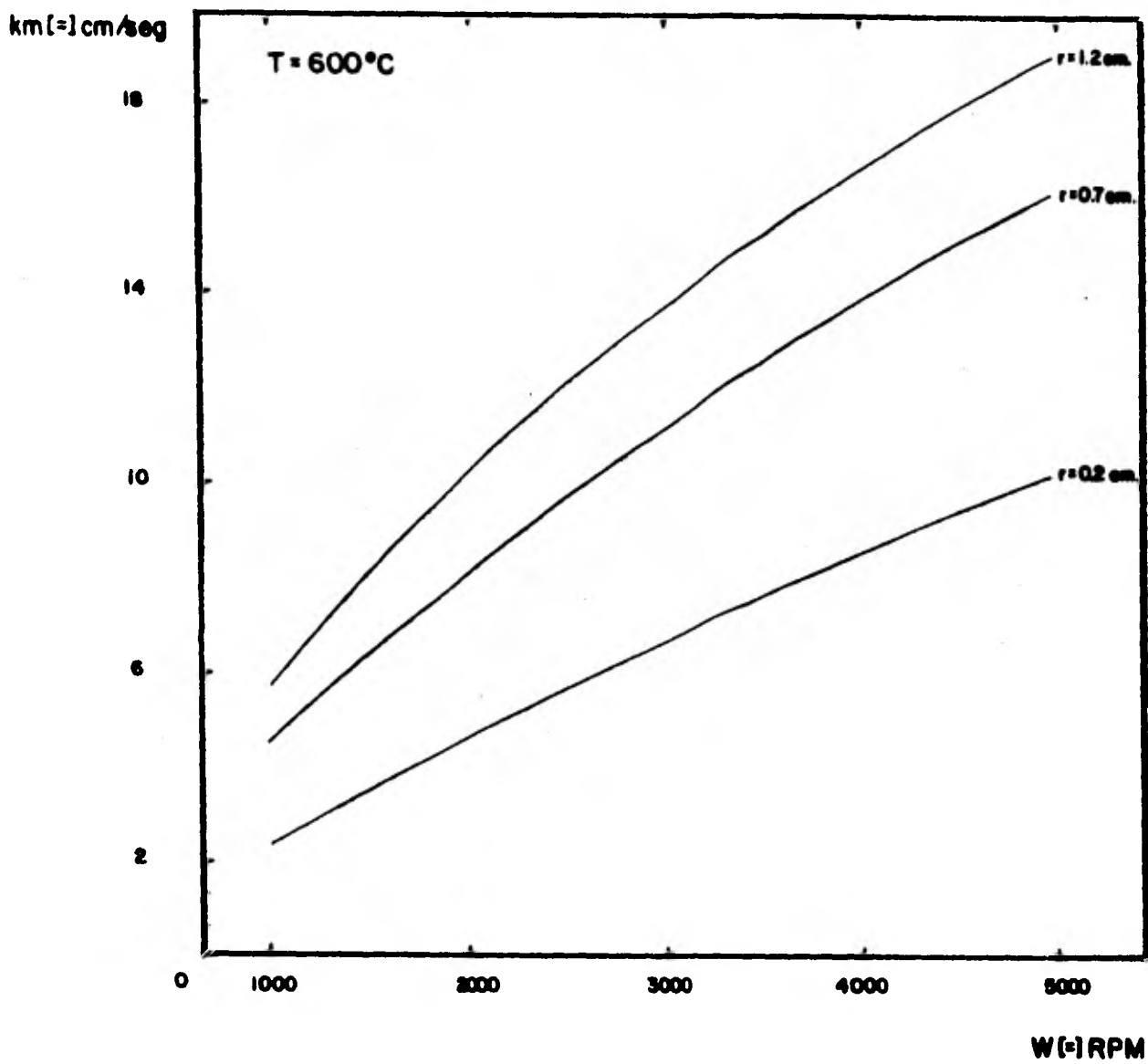


Fig. 3.7

Coefficiente de transferencia de masa en función de la velocidad de rotación de la canasta a varias posiciones radiales de la pastilla.

k_m [=] cm/seg
(promedio)

18

14

10

6

2

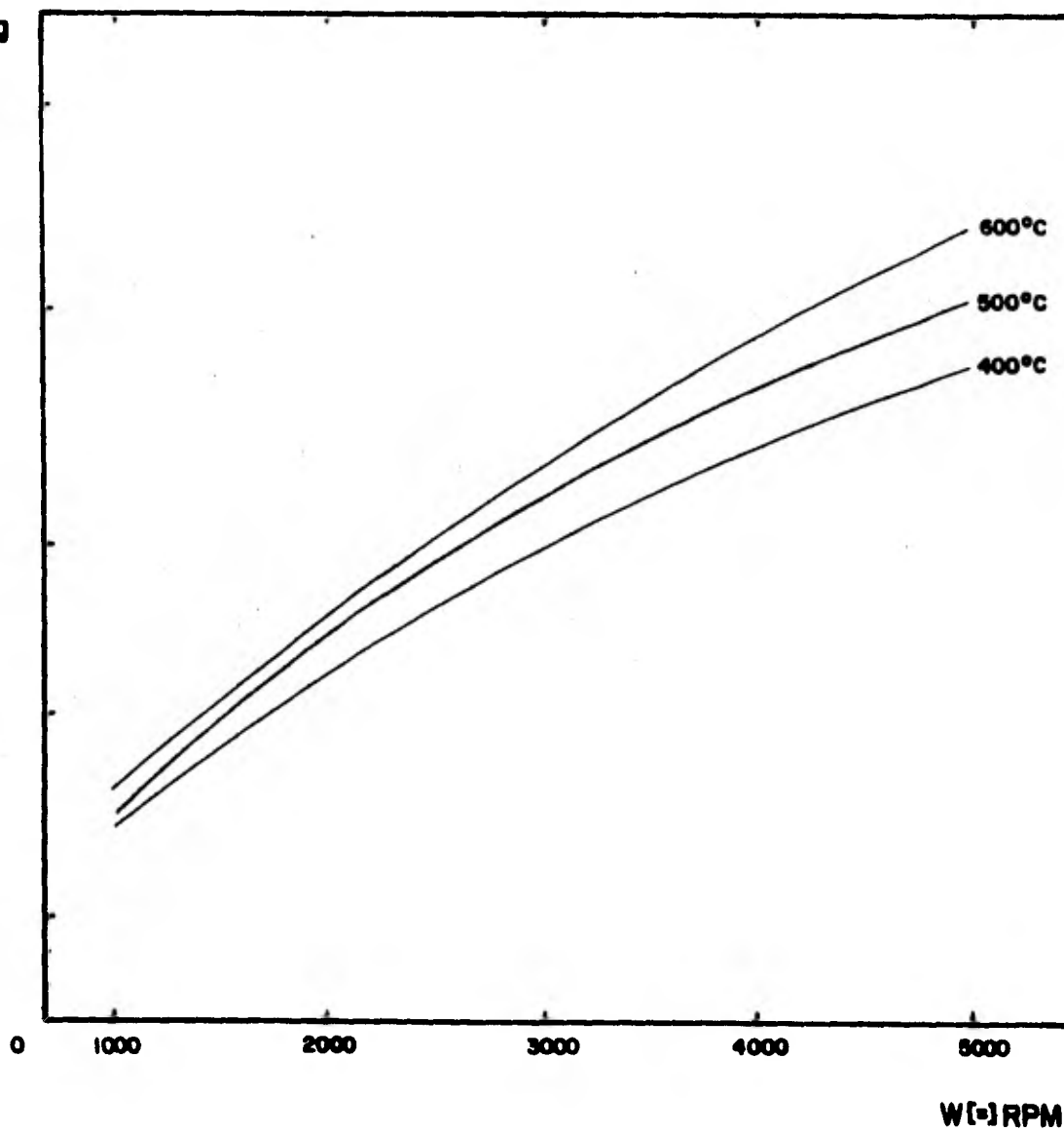


Fig. 3.8

Coeficiente de transferencia de masa promedio en función de la velocidad de rotación de la canasta a distintas temperaturas .

$$h = \frac{jh}{Pr^{2/3}} U \quad C_p$$

Los resultados obtenidos se muestran en las figs. 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8 de donde se puede concluir: que a medida que la velocidad de rotación de la canasta del reactor aumenta el coeficiente de transferencia de masa es mayor y por lo tanto su control sobre la reacción es menor, lo mismo se puede decir que a medida que la temperatura aumenta el coeficiente de transferencia de masa aumenta pero no en la misma proporción sino de una manera mucho menos significativa. Como se puede ver en las figs. 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8, las primera representan el coeficiente a una temperatura de chaqueta a distintas posiciones radiales, la cuarta de estas graficas son los coeficientes promedio y como las anteriores a distintas velocidades.

3.3. CINÉTICA DE REACCION

Par la cinética de esta reacción hay que determinar tres constantes de velocidad.

$$K'_1 = A_1 e^{-E_1/R T_s} = A_1 e^{-\alpha_1/\theta+1} \quad 3.7a$$

$$K'_2 = A_2 e^{-E_2/R T_s} = A_2 e^{-\alpha_2/\theta+1} \quad 3.7b$$

$$K'_3 = A_3 e^{-E_3/R T_s} = A_3 e^{-\alpha_3/\theta+1} \quad 3.7c$$

donde:

$$\alpha_1 = E_1/T_B R \quad 3.8a$$

$$\alpha_2 = E_2/T_B R \quad 3.8b$$

$$\alpha_3 = E_3/T_B R \quad 3.8c$$

K_1, K_2, K_3 constantes de velocidad ($\text{gmol h}^{-1}\text{gcat}^{-1}\text{atm}^{-1}$)

A_1 Factor de Arrhenius para la Reac. I

A_2 Factor de Arrhenius para la reac. 2

A_3 Factor de Arrhenius para la reac. 3

E_1 Energía de activación para la reac. 1 cal/gmol

E_2 Energía de activación para la reac. 2 cal/gmol

E_3 Energía de activación para la reac. 3 cal/gmol

R Constante de los gases ideales 1.98 cal-gmol/K

T_s Temperatura de la superficie catalítica °K

T_B Temperatura de la chaqueta °K

$$\theta = \frac{T_s - T_B}{T_B} \quad 3.9$$

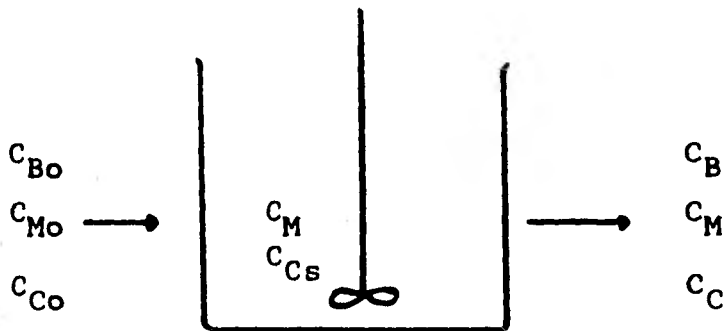
La única temperatura que se conoce es la de la chaqueta los valores de la temperatura en la superficie catalítica son valores supuestos que se van dando hasta que coinciden con el valor calculado.

Para obtener el valor de la constante en unidades congruentes - hacemos:

$$K = K (R T_B (\theta + 1)/3600) \quad \text{para que nos quede la - -}$$

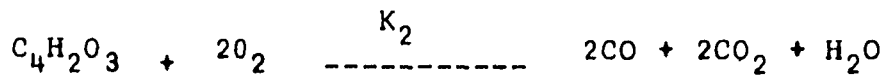
$$\text{constante en: } \frac{\text{cm}^3}{\text{seg.} \cdot \text{gcat}} = R = 82 \text{ cm}^3 \text{ atm/gmol } ^\circ\text{K}$$

A continuación analizamos la cinética de la reacción tomando en cuenta la ec del reactor en donde se esta llevando a cabo la reacción, que en este caso es un reactor de canasta cilíndrica.



Mecanismo de reacción:





Balance para cada componente:

$$\frac{w}{v} = \frac{C_{Bo} - C_B}{-rp_1} = \frac{C_{Bo} - C_B}{(K_1 + K_3) C_{Bs}}$$

$$\frac{w}{v} = \frac{C_{Mo} - C_M}{-rp_2} = \frac{-C_M}{K_1 C_B - K_2 C_M}$$

$$\frac{w}{v} = \frac{C_{Co} - C_C}{-rp_3} = \frac{-C_C}{-K_3 C_{Bs} - K_2 C_{Ms}}$$

Cálculo de la concentración de benceno en la superficie, a partir de las ecs. 2.46 y 2.47 :

$$rp = km \text{ am } (C_B - C_{Bs}) \quad 3.10$$

$$rp = (k_1 + k_3) C_{Bs} \quad 3.11$$

Iguando las velocidades de reacción:

$$km \text{ am } C_B = km \text{ am } C_{Bs} = (K_1 + K_3) C_{Bs}$$

$$C_B = \frac{(K_1 + K_3 + km \text{ am}) C_{Bs}}{km \text{ am}} \quad 3.12$$

Donde:

C_B Conc. de benceno en el fluido (gr/cm^3)

C_{Bs} Conc. de benceno en la superficie catalítica (gr/cm^3)

Ecuación del Reactor:

$$-rpw = v (C_{Bo} - C_B)$$

$$\frac{w}{v} = \frac{C_{Bo} - C_B}{-rp}$$

3.13a

Substituyendo el valor de la velocidad de benceno en la ec. - - anterior:

$$\frac{w}{v} = \frac{C_{Bo} - C_B}{(K_1 + K_3) C_{Bs}}$$

3.13b

$$w (K_1 + K_3) C_{Bs} = v C_{Bo} - C_B$$

$$C_B = C_{Bo} - \frac{w}{v} (K_1 + K_3) C_{Bs}$$

3.13c

Donde:

C_{Bo} Conc. de benceno inicial (gr/cm^3)

w Peso del catalizador en el reactor (gr)

am Area superficial del catalizador (cm^2/cm^3)

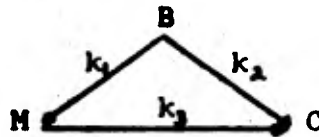
Igualando las ec. 3.13c con la ec. 3.12:

$$C_{Bo} - \frac{w}{v} (K_1 + K_3) C_{Bs} = \frac{K_1 + K_3 + K_m a_m}{K_m a_m} C_{Bs} \quad 3.14$$

y despejando de esta ecuación encontramos la conc. de benceno - en la superficie:

$$C_{Bs} = \frac{C_{Bo}}{\frac{w}{v} (K_1 + K_3) + \frac{K_1 + K_3 + 1}{K_m a_m}} \quad 3.15$$

Y para determinar la concentración de anhídrido maleico par- -- tiendo del esquema de reacciones



La ec. de velocidad para el anhídrido maleico es:

$$r_{p2} = K_1 C_{Bs} - K_2 C_{Ms}$$

Substituyendo en la ex. del reactor tenemos:

$$\frac{w}{v} = \frac{C_{Mo} - C_M}{-K_1 C_{Bs} + K_2 C_{Ms}} \quad 3.16$$

como $C_M = C_{Ms}$ y $C_{Mo} = 0$

$$C_M = \frac{\frac{w}{v} K_1 C_{Bs}}{\frac{w}{v} K_2 + 1} \quad 3.17$$

$$C_M = \frac{K_1 C_{Bs}}{K_2 + \frac{v}{w}} \quad 3.18$$

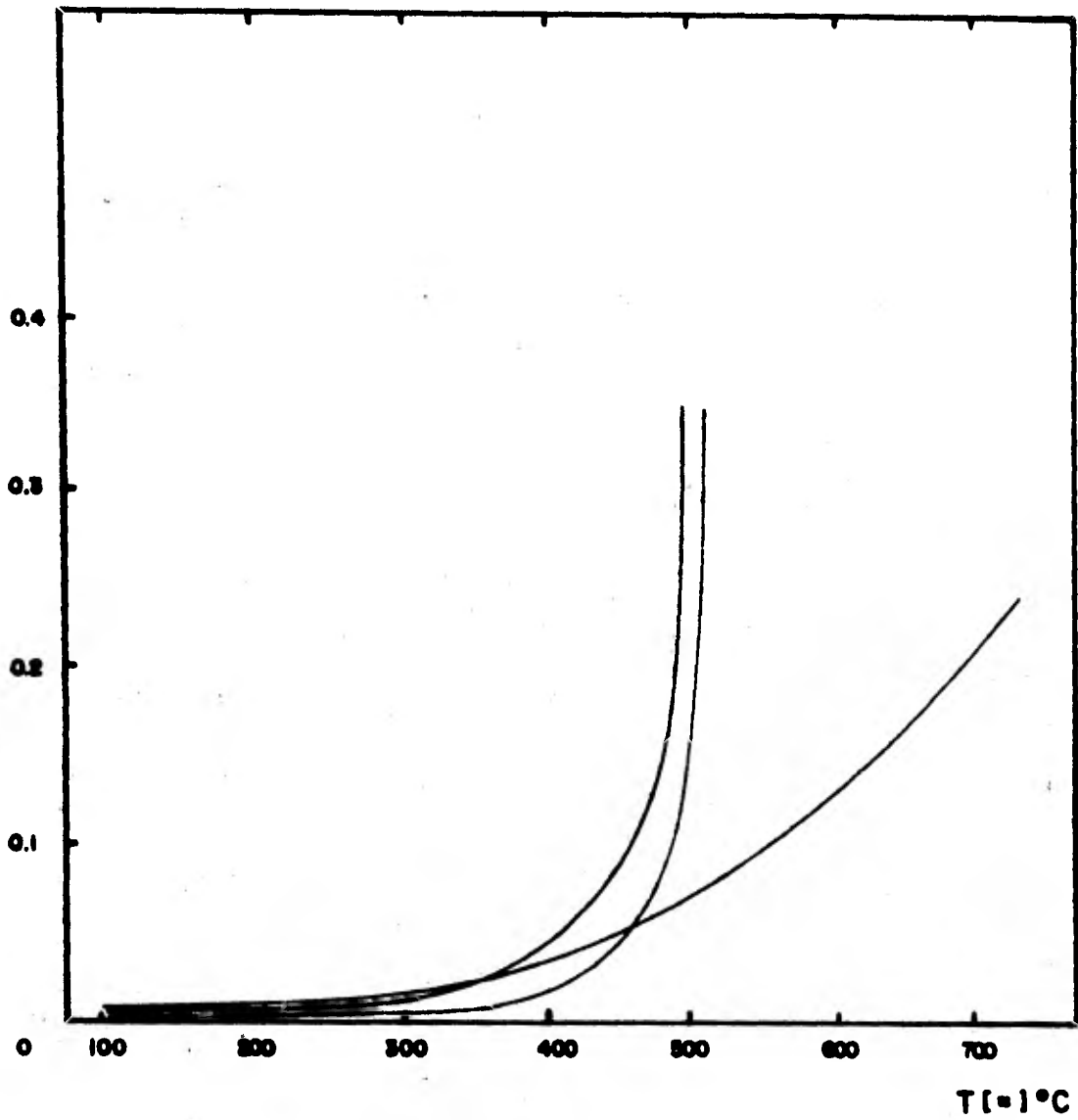


Fig. 3.9

Constantes de velocidad en función de la temperatura .

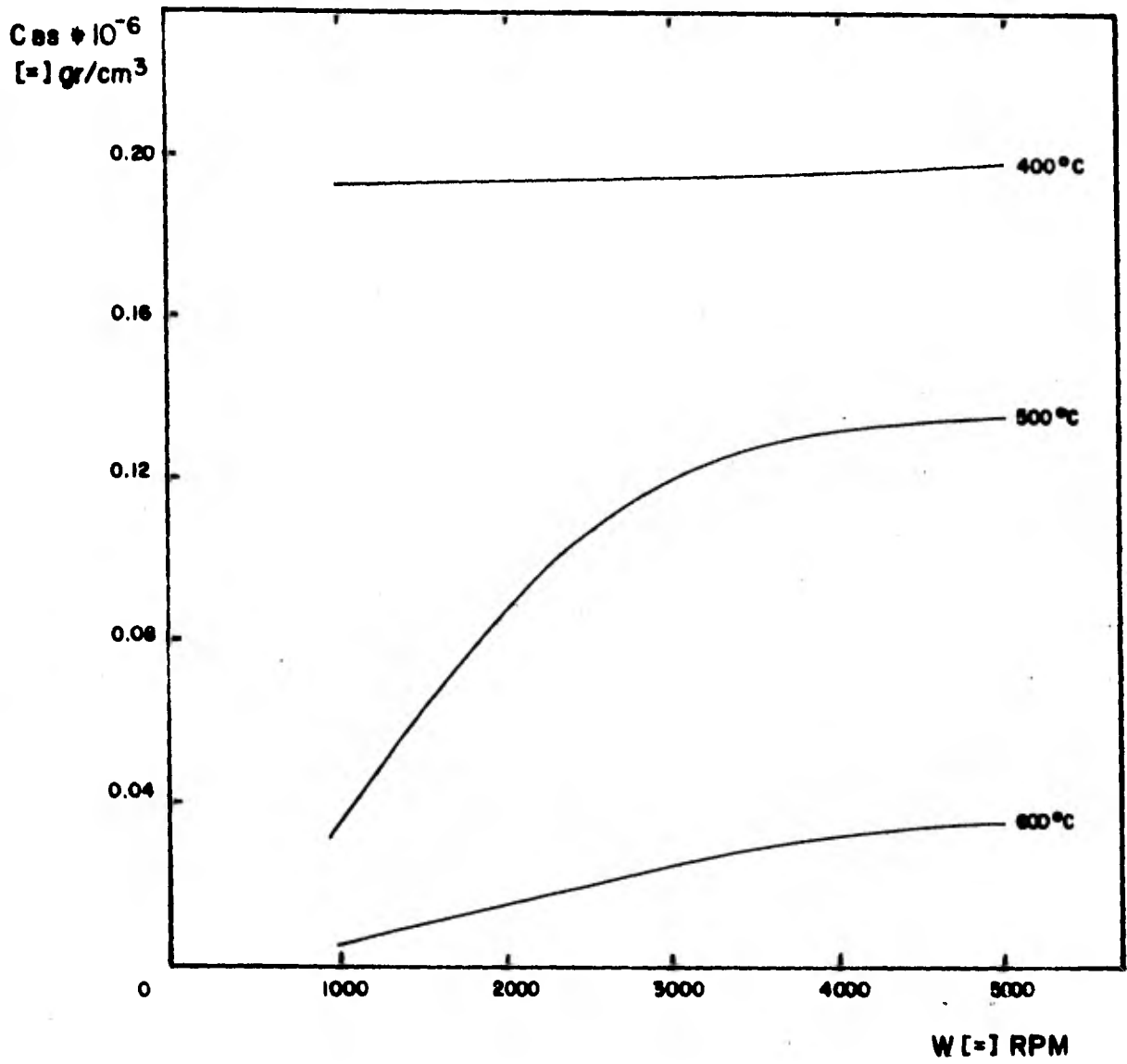


Fig. 3.10

Concentración de benceno en la superficie en función de velocidad de rotación de la canasta a distintas temperaturas .

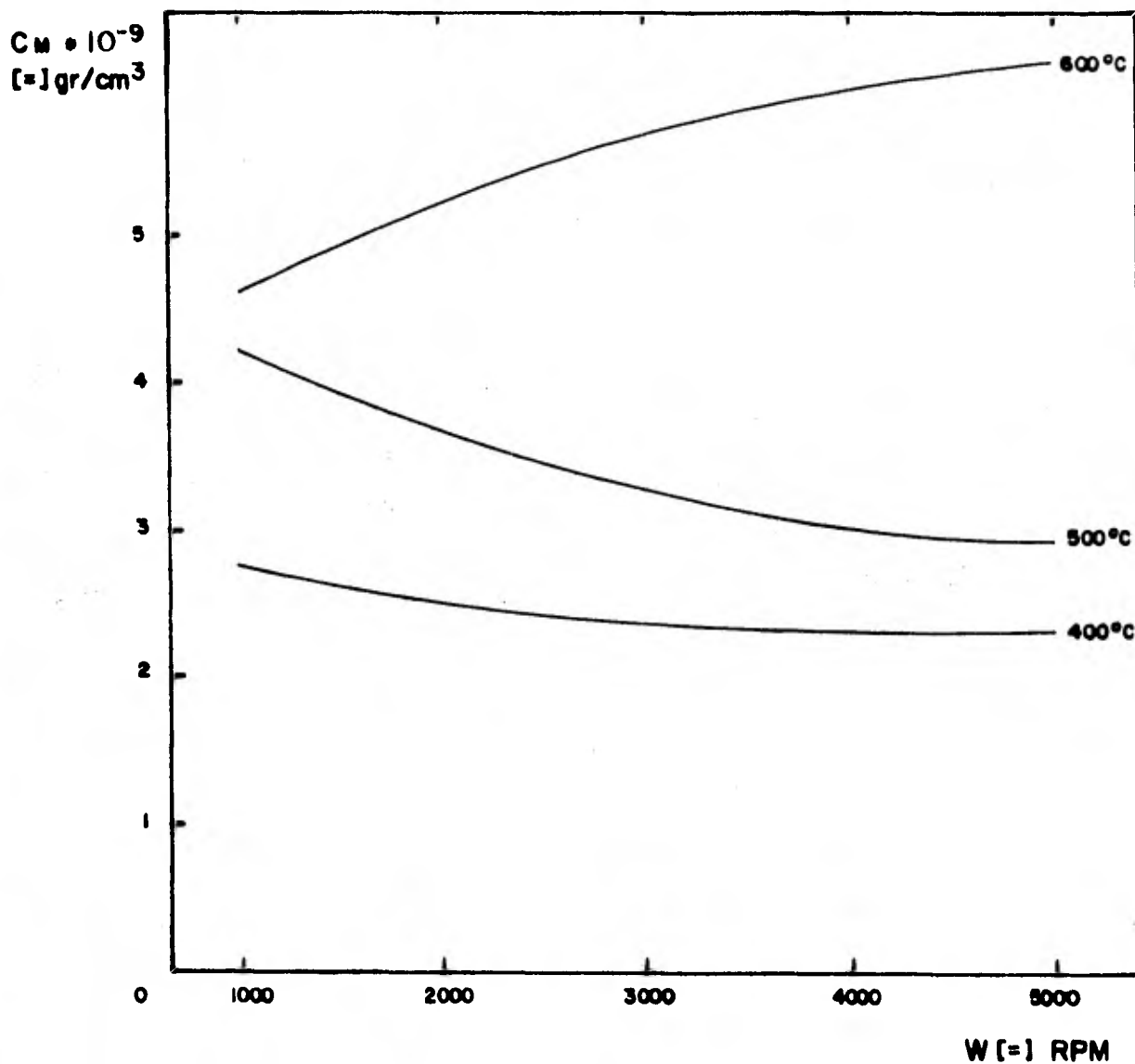


Fig. 3.11

Concentración de anhídrido maleico en función de la velocidad de rotación de la coneta a diferentes temperaturas.

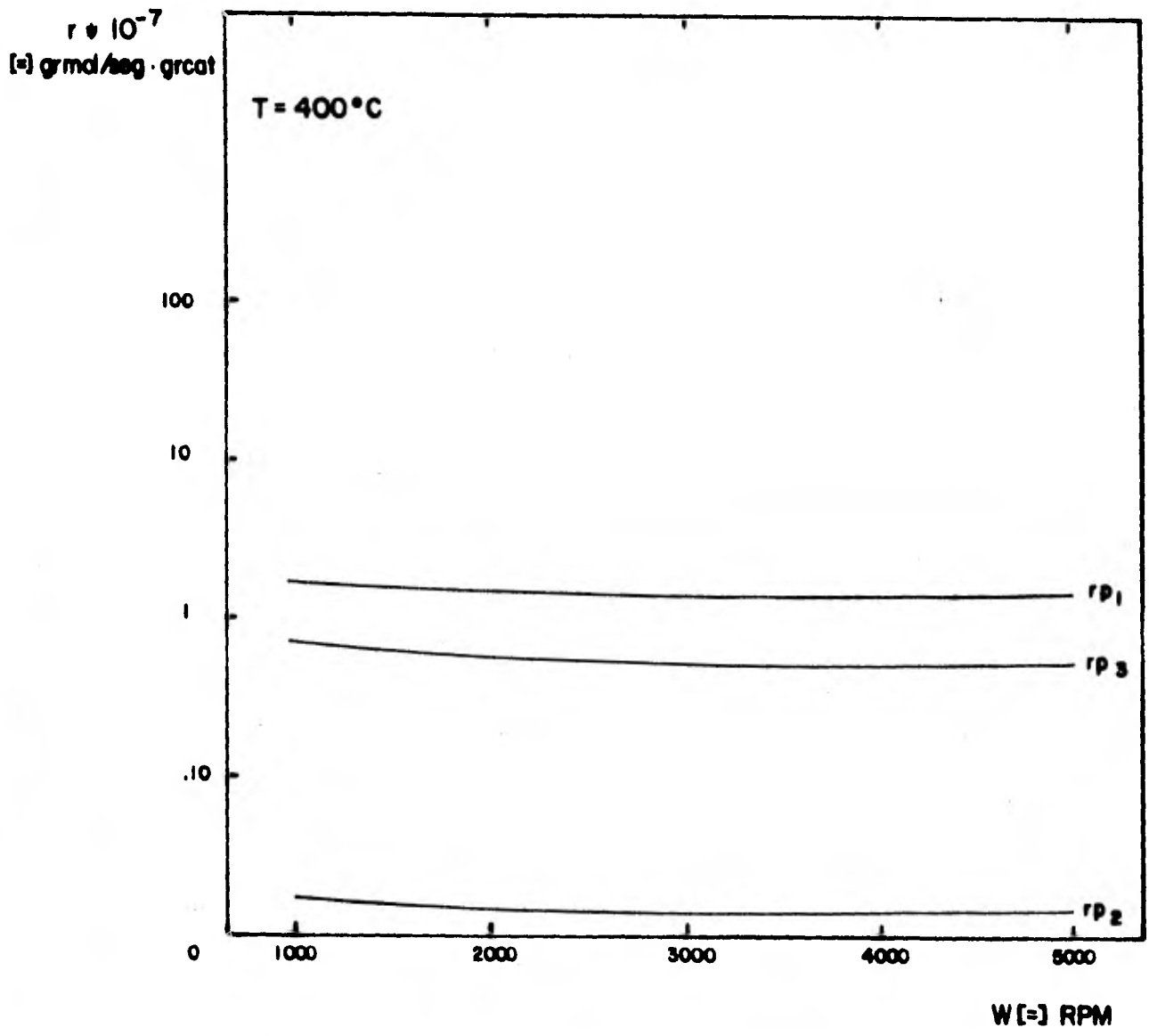


Fig. 3.12

Velocidad de reacción en función de la velocidad de rotación de la canasta.

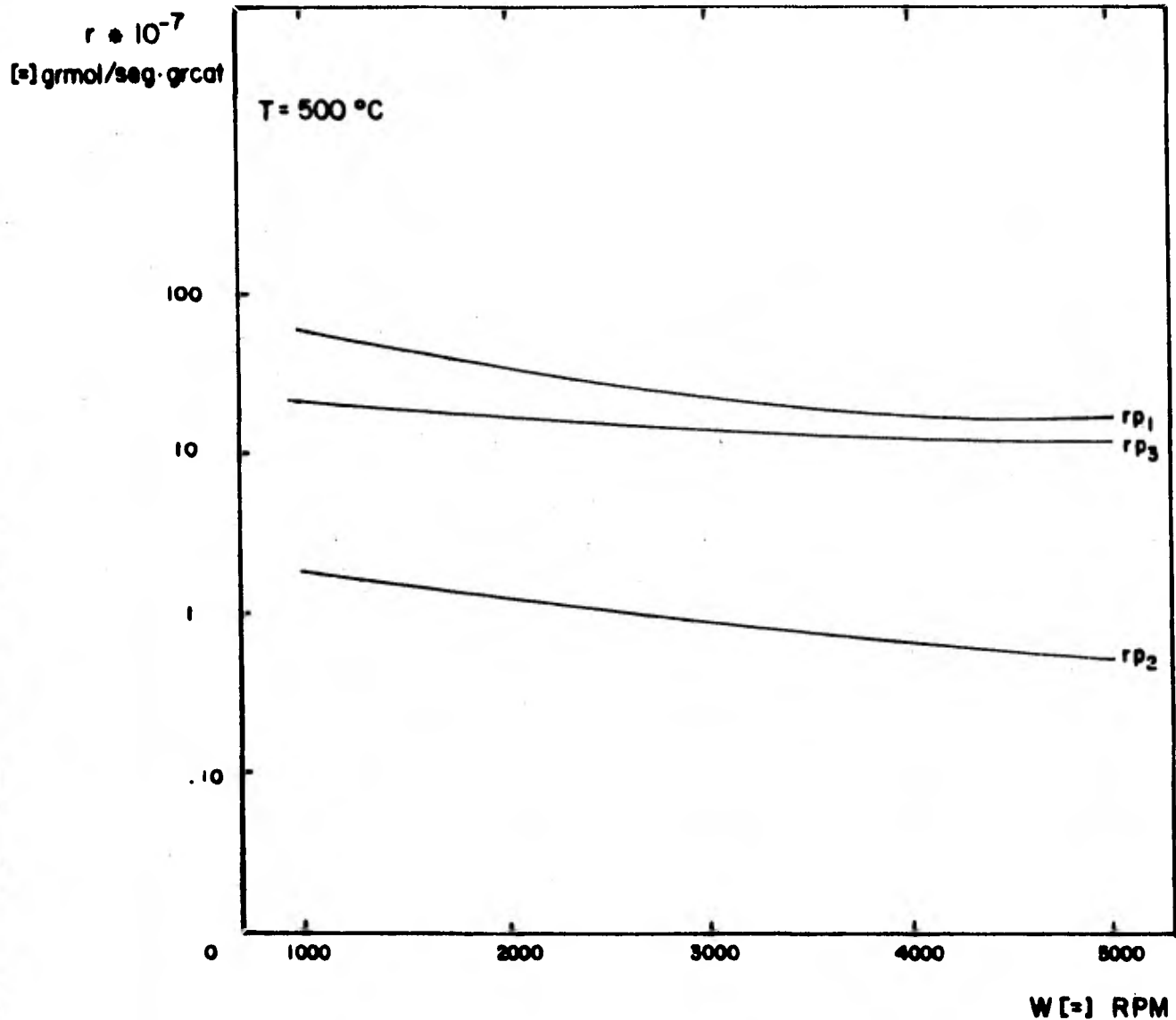


Fig. 3.13

Velocidad de reaccion en funcion de la velocidad de rotacion de la canasta.

$r \cdot 10^{-7}$
[=] grmol/seg.grcat

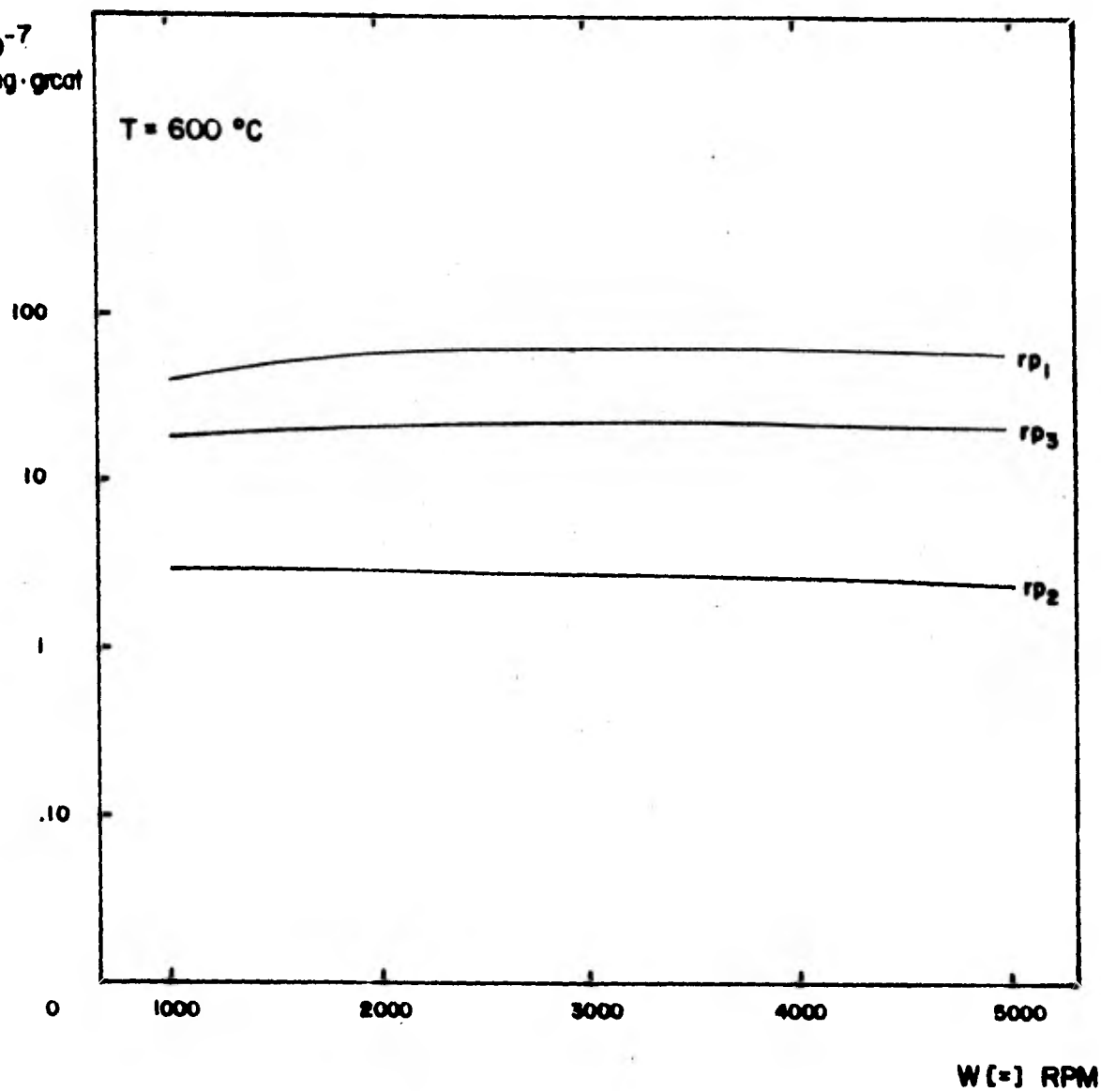


Fig. 3. 14

Velocidad de reacción en función de la velocidad de rotación de la canasta .

En la gráfica 3.9 se indican las constantes de velocidad en función de la temperatura; dentro del rango de trabajo (400 a 600 °C) inicialmente los valores son muy bajos y semejantes - - siendo K_2 mayor que las otras constantes, a partir de aproximadamente 460°C los valores de K_1 y K_3 aumentan más rápidamente que la constante de la reacción 2.

En la gráfica 3.10 la concentración de benceno en la superficie disminuye a medida que la temperatura aumenta. Si la velocidad del reactor es mayor disminuyen los fenómenos de interfase permitiendo un mejor mezclado y un menor gradiente de temperatura y la concentración de benceno en la superficie tiende a volverse constante.

La concentración de anhídrido maléico (fig. 3.11) se ve afectada por las constantes de velocidad K_1 y K_2 a bajas temperaturas los valores de esas constantes son semejantes pero a medida que la temperatura aumenta K_2 es muy pequeña y no tiene así - - ningún efecto.

Las gráficas 3.12, 3.13 y 3.14 representan la velocidad de -- reacción en el reactor a las distintas condiciones de operación En todos los casos la tendencia de las curvas es semejante a la de la primera reacción (r_1) y tienden a un valor constante en - altas velocidades. Las curvas de 400 a 500°C muestran una tendencia inicial de disminuir, las de 600°C tiende a aumentar para luego estabilizarse

3.4 EVALUACION DE LOS GRADIENTES DE TEMPERATURA

Para determinar el calor generado por una reacción es necesario conocer el calor de reacción:

$$\Delta H = \Delta H_o + \int C_p \, dT \quad 3.19a$$

de ec. 3.3

$$\Delta H = \Delta H_o + \int_T^{T_s} (a + bT + cT^2 + dT^3) \, dT \quad 3.19b$$

$$\Delta H = \Delta H_o + a(T_s - T_o) + \frac{b(T_s^2 - T_o^2)}{2} + \frac{c(T_s^3 - T_o^3)}{3} + \frac{d(T_s^4 - T_o^4)}{4} \quad 3.19c$$

T_o 298°C

H Calor de reacción a temperatura de operación

H_o Entalpía de la reacción a condiciones estandar

Este es el calor generado por cada molécula que interviene en la reacción y para encontrar el calor generado es necesario un balance de entalpía

$$\Delta H_r = H \text{ Productos} - H \text{ Reactivos}$$

Como la temperatura en la superficie va a estar variando, también va a estar variando en función de ella los valores de ---

entalpía; (son de los cálculos que el programa debe evaluar a -- cada temperatura considerada) a continuación se muestran los -- valores utilizados para la reacción que se está considerando; -- promediando para cada reacción los valores de las constantes de capacidad calorífica y es así como se introducen en el programa.

	Ho	a	b	c	d
C_6H_6	19 820	- 8.101	1.133×10^{-1}	-7.206×10^{-5}	1.703×10^{-8}
$C_4H_2O_3$	- 95 300	- 3.123	8.323×10^{-2}	-5.217×10^{-5}	1.156×10^{-8}
C O	- 26 400	7.373	$- 0.307 \times 10^{-2}$	6.662×10^{-6}	$-3.037 \cdot 10^{-9}$
C O ₂	- 94 051.8	4.728	1.754×10^{-2}	-1.338×10^{-5}	4.097×10^{-9}
H ₂ O	57 797.9	7.701	4.595×10^{-4}	2.521×10^{-6}	-0.859×10^{-9}

Tomando en cuenta el número de moléculas de cada compuesto que intervienen en la reacción:

	Ho	a	b	c	d
Reac.1	-351 183.6	5.629	-0.0148	1.534×10^{-6}	4.048×10^{-9}
Reac.2	-394 033.5	21.6	-0.05383	3.2915×10^{-5}	-5.211×10^{-9}
Reac.3	-554 617.1	27.229	-0.06851	3.4449×10^{-5}	-1.163×10^{-9}

Estos datos son los que se introducen al programa en donde se -- calcula el calor de reacción por medio de una subrutina.

y obtenemos el calor generado por cada reacción:

$$QR1 = r_1 (-\Delta H_1) = K_1 C_{Bs} (-\Delta H_1) \quad 3.20$$

$$QR2 = r_2 (-\Delta H_2) = K_2 C_M (-\Delta H_2) \quad 3.21$$

$$QR3 = r_3 (-\Delta H_3) = K_3 C_{Bs} (-\Delta H_3) \quad 3.22$$

y el calor total generado es:

$$Q_g = QR1 + QR2 + QR3 \quad 3.23$$

este calor está calculado a distintos valores de (θ) y en el punto que interacciona con el calor removido al reactor que está siendo calculado al mismo tiempo.

$$Q = h a_m (t_s - T_B) = h a_m T_B \theta \quad 3.24$$

Los puntos donde estos calores interaccionan son los puntos estables de operación ó sea a partir de ellos se determina la temperatura de la superficie catalítica, el gradiente que hay entre el fluido y la superficie catalítica.

A continuación se muestran una serie de gráficas, representativas de la forma en que estas curvas se manifiestan para la reacción a la vez que se analizan.

Q, Q_g [=] Cal/seg

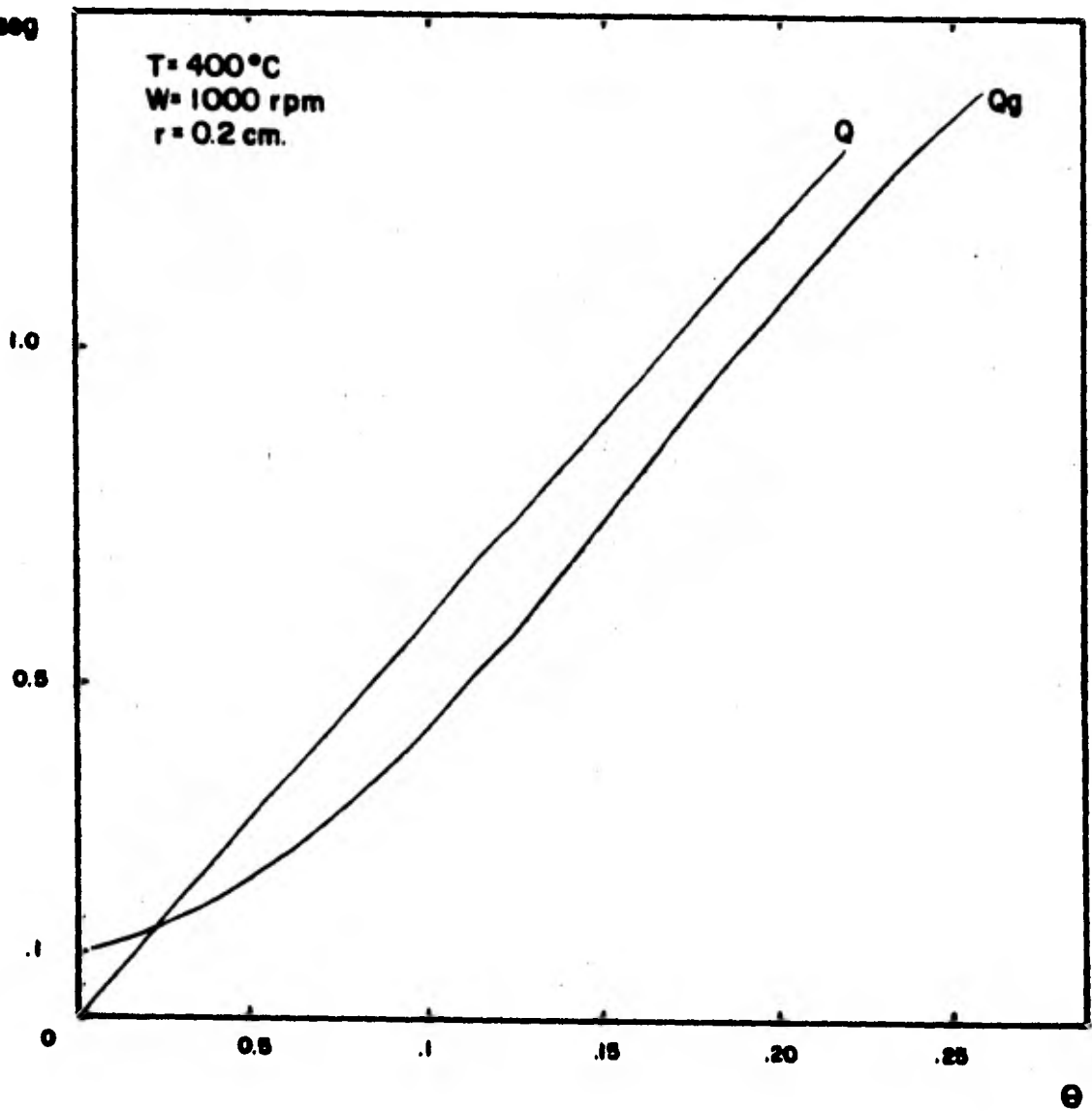


Fig. 3.15

Gradiente de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico .

$Q, Q_g [=] \text{Cal/seg}$

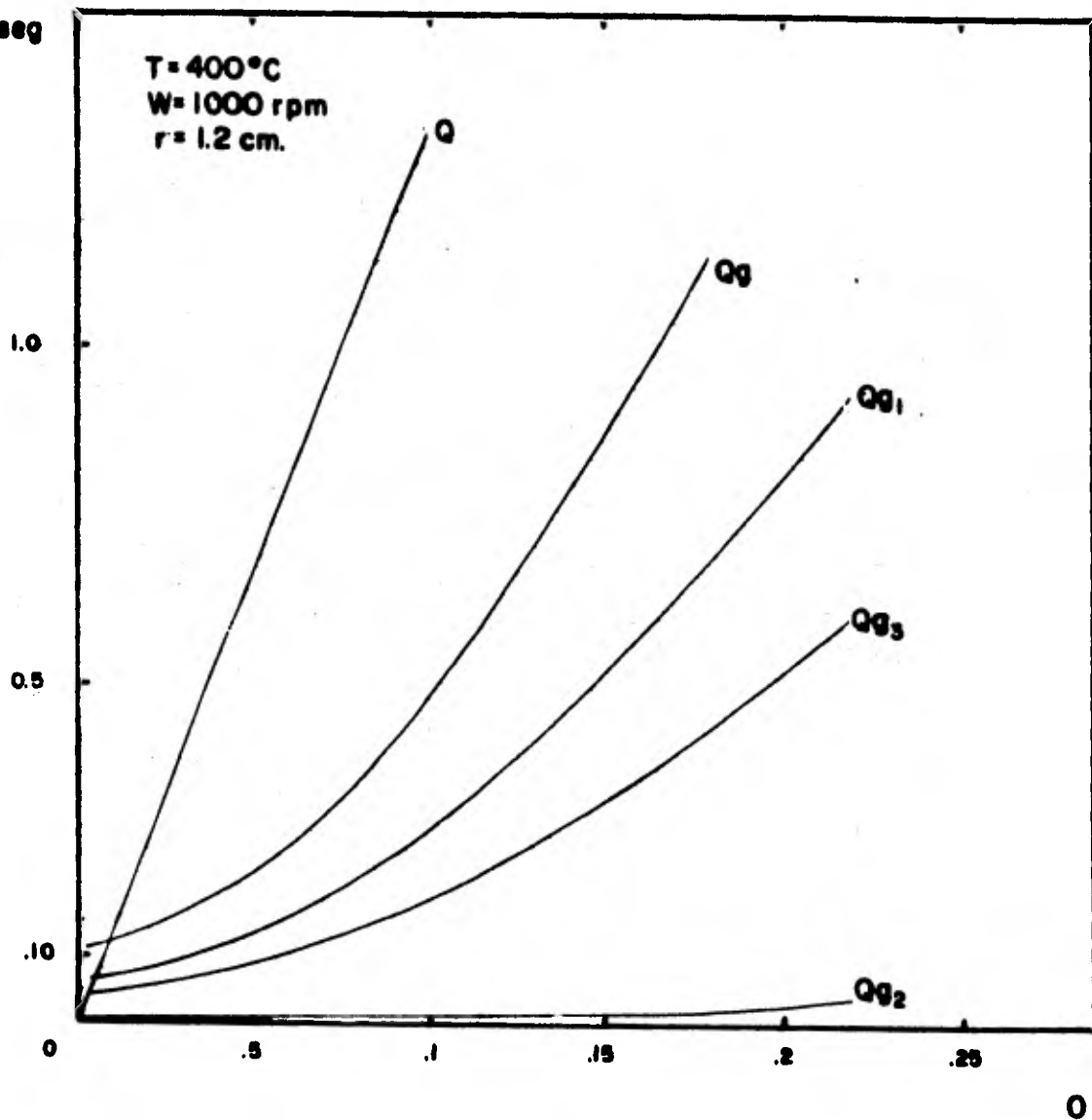


Fig. 3.16

Gradiente de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico .

$Q, Q_g [=]$ Cal/seg

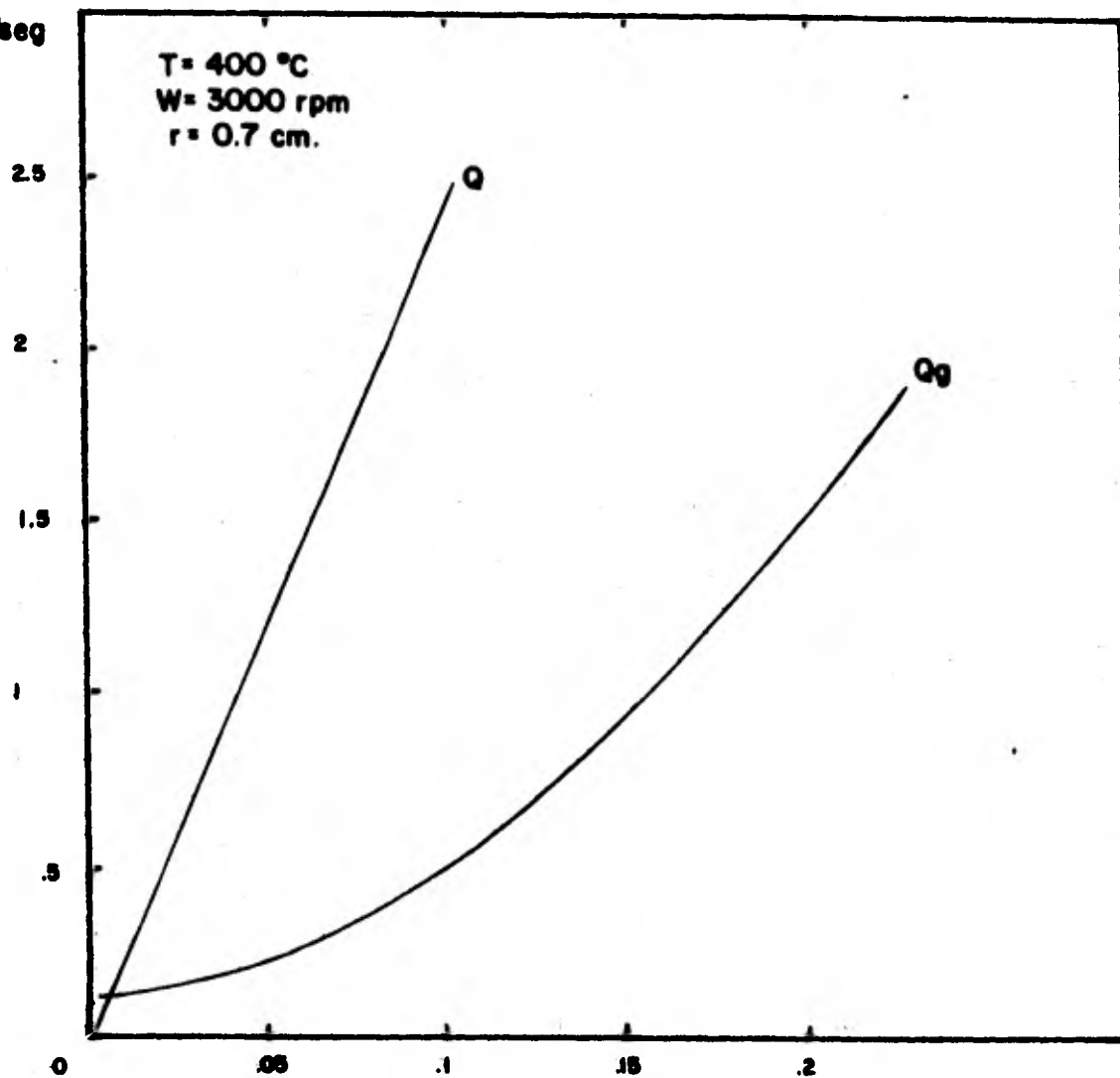


Fig. 3.17

Gradiente de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico.

Q, Q_g [=] Cal/seg

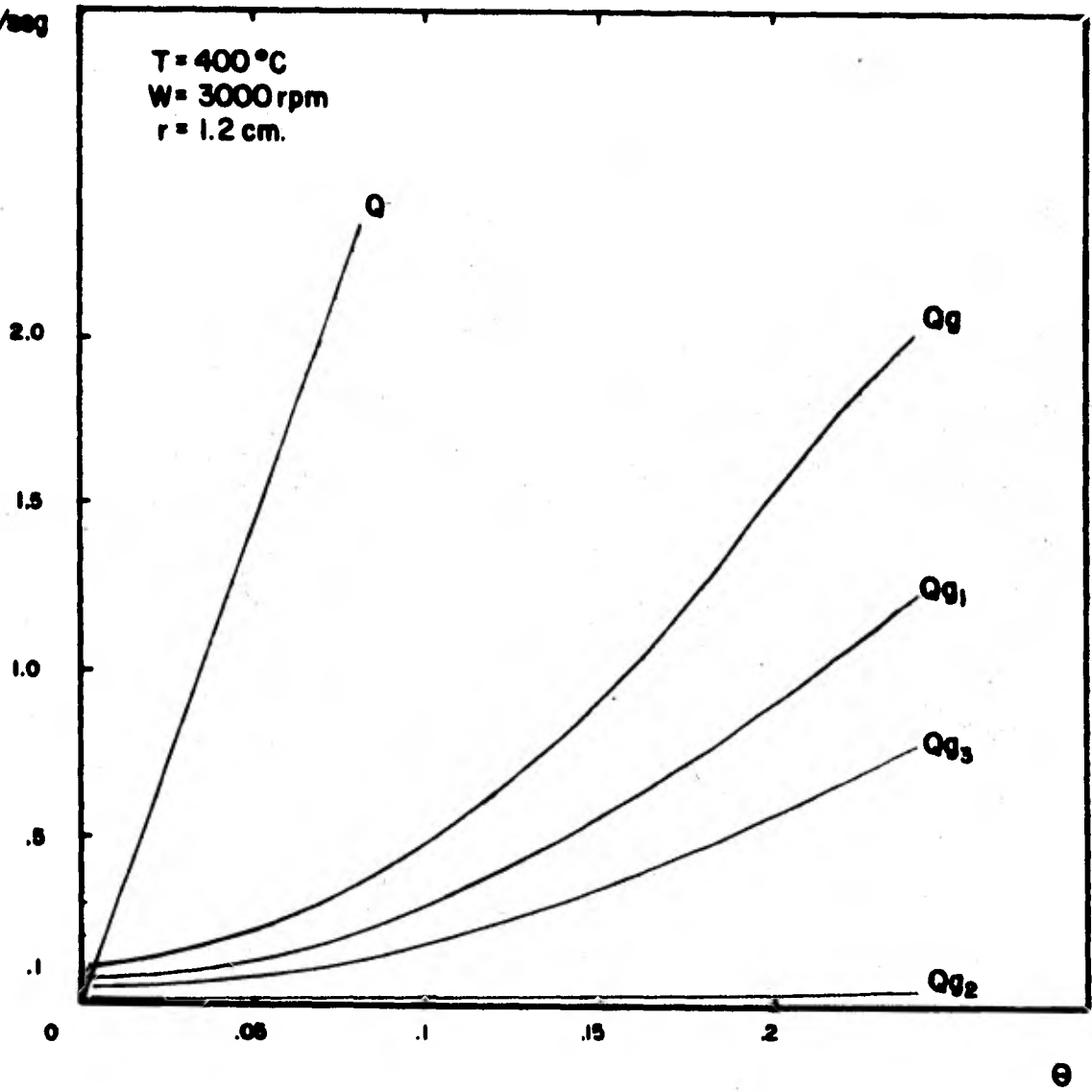


Fig. 3.18

Gradiente de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico.

Q, Q_g [=] Cal/seg

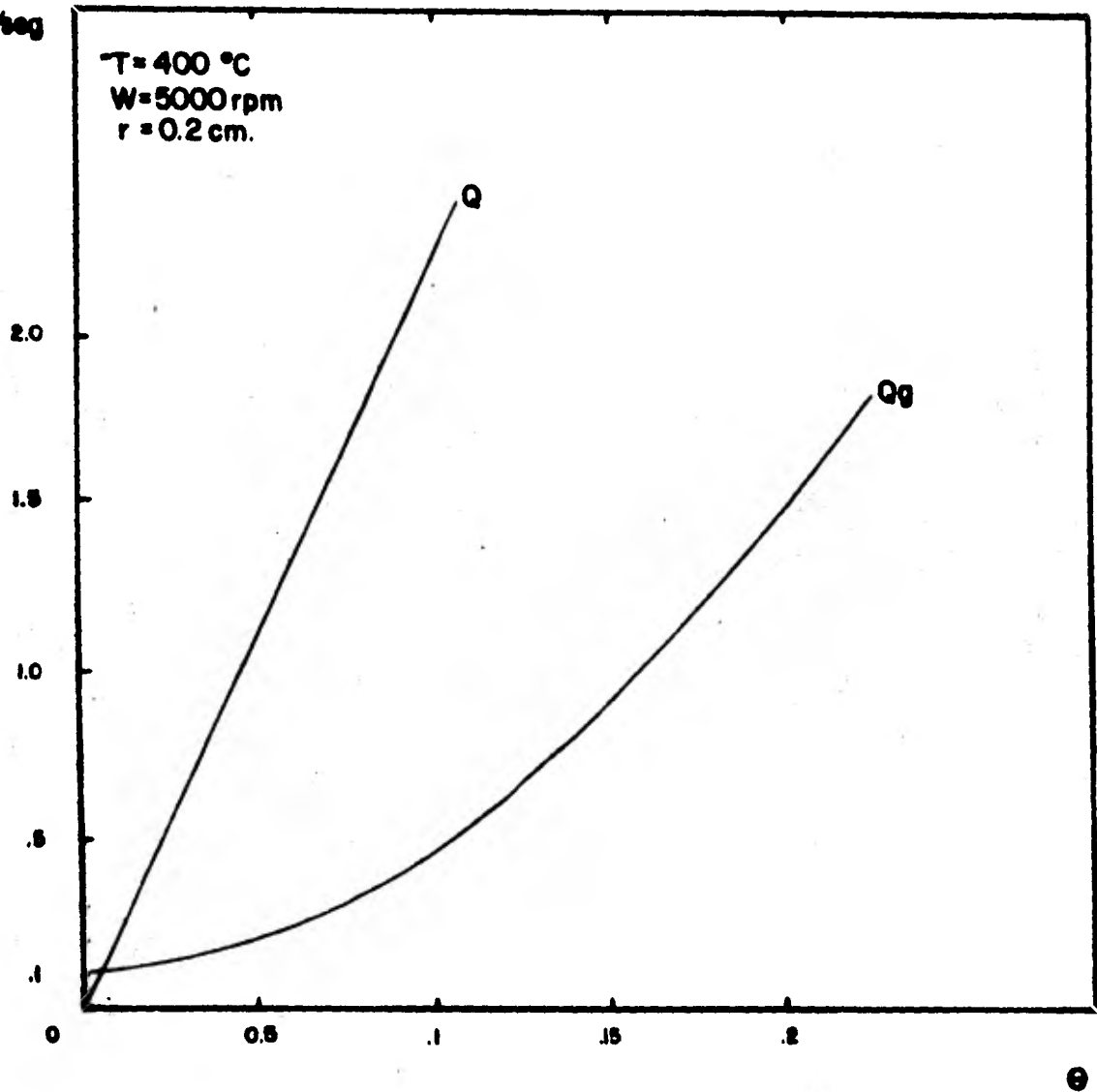


Fig. 3.19

Gradiente de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico.

$Q, Q_g [=] \text{Cal/seg}$

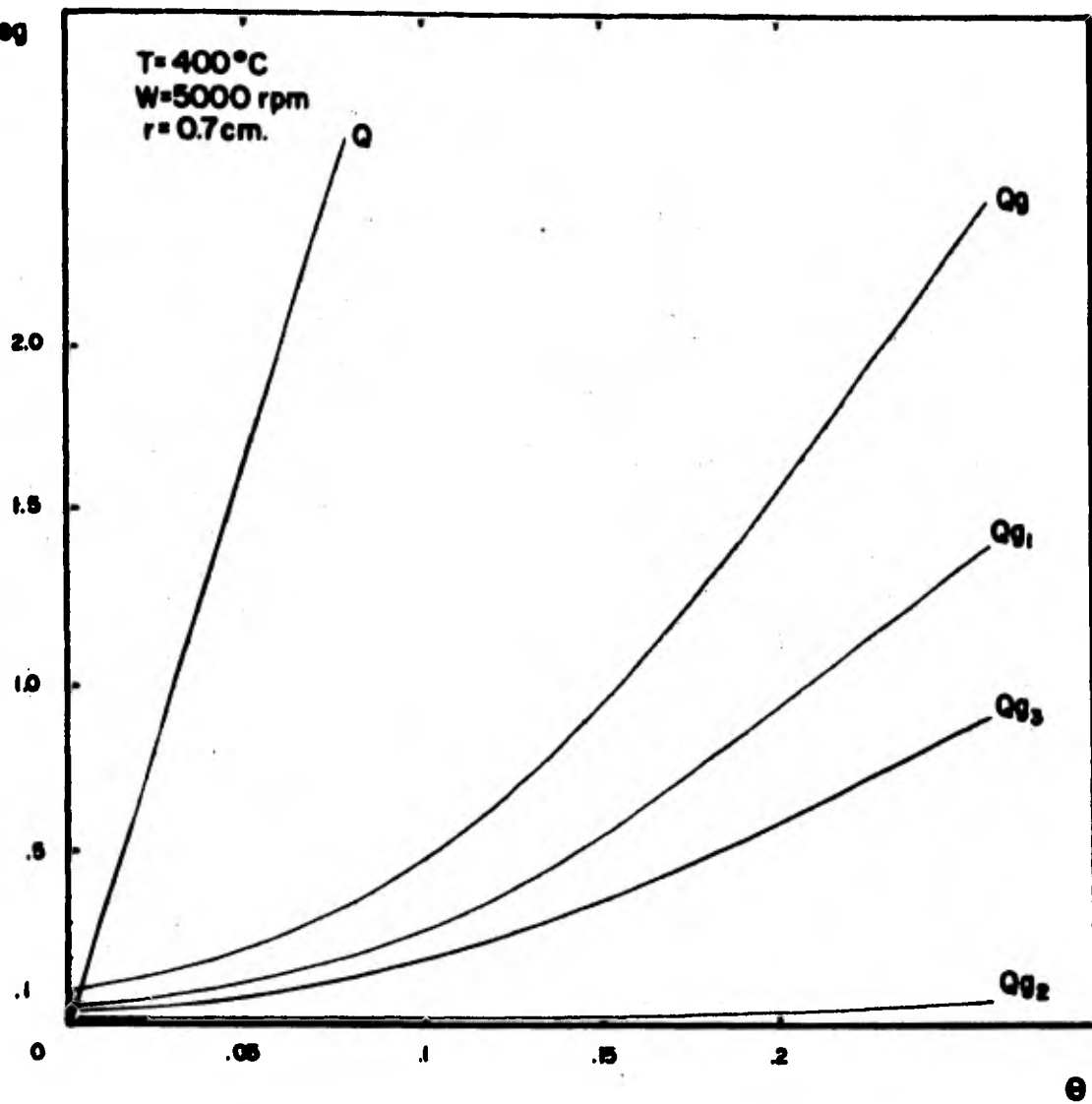


Fig. 3.20

Gradiente de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico.

Q, Q_g [°] Cal/seg

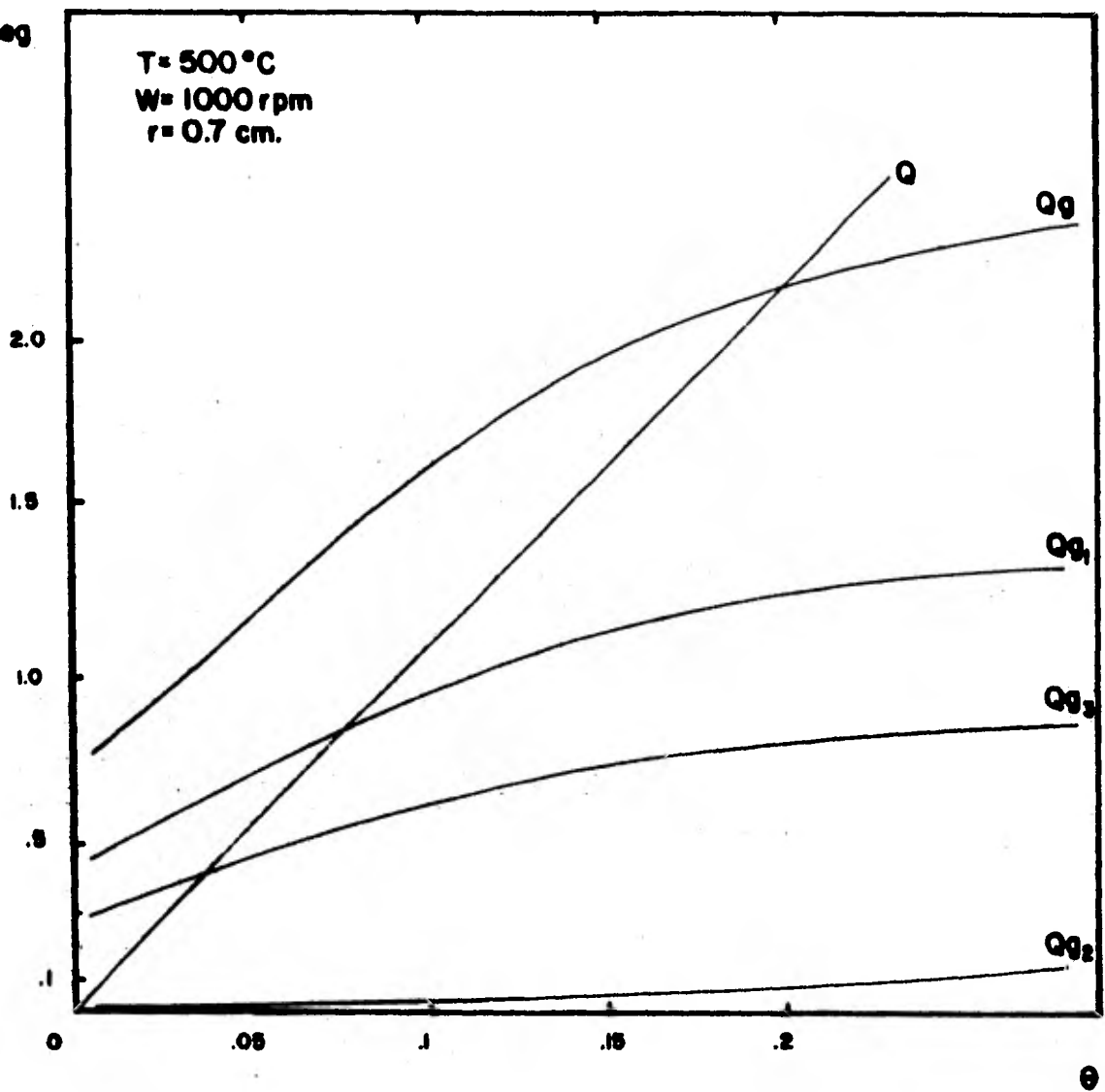


Fig. 3. 21

Gradiente de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico.

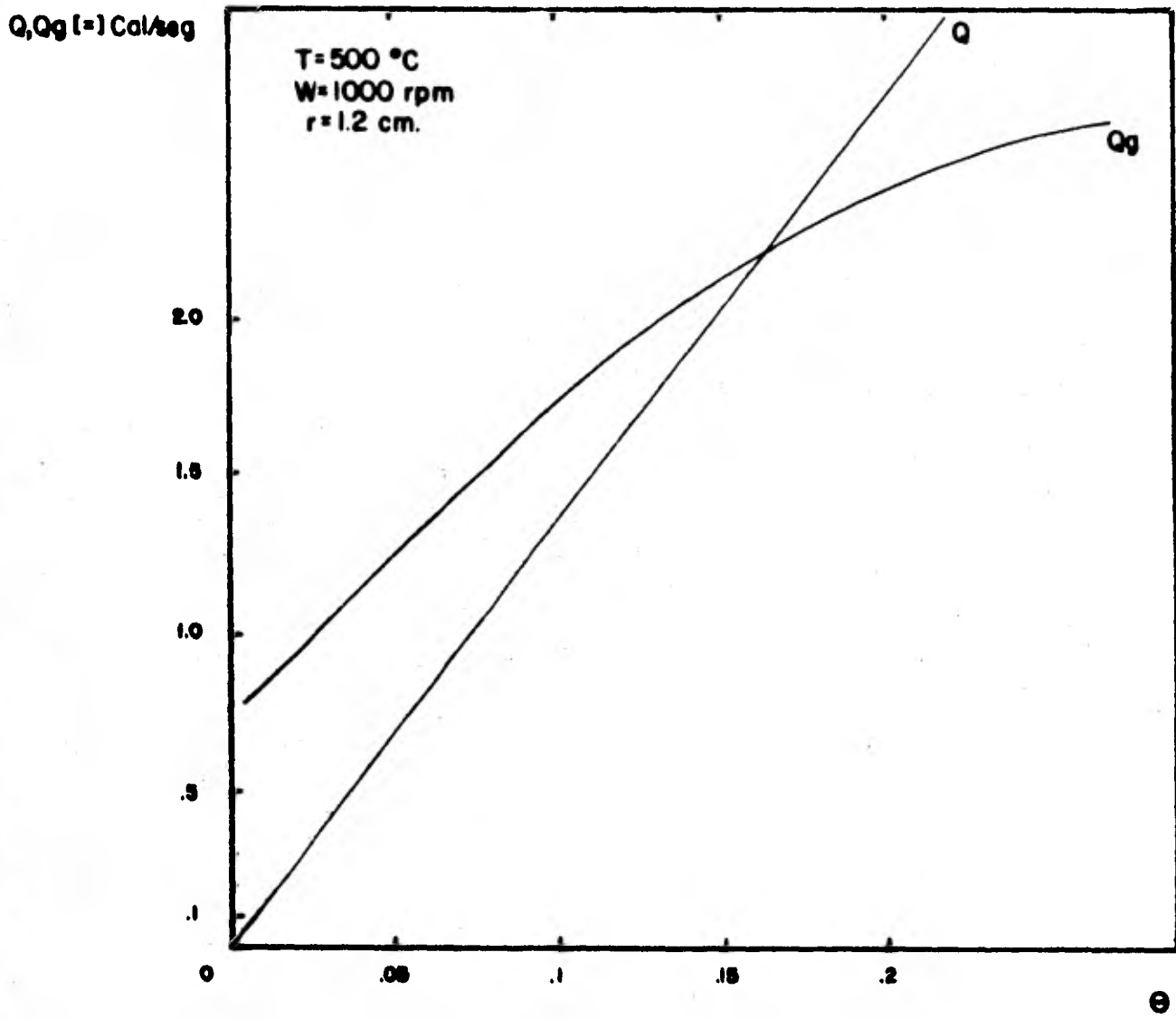


Fig. 3.22

Gradiente de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico.

$Q, Q_g (=)$ Cal/seg

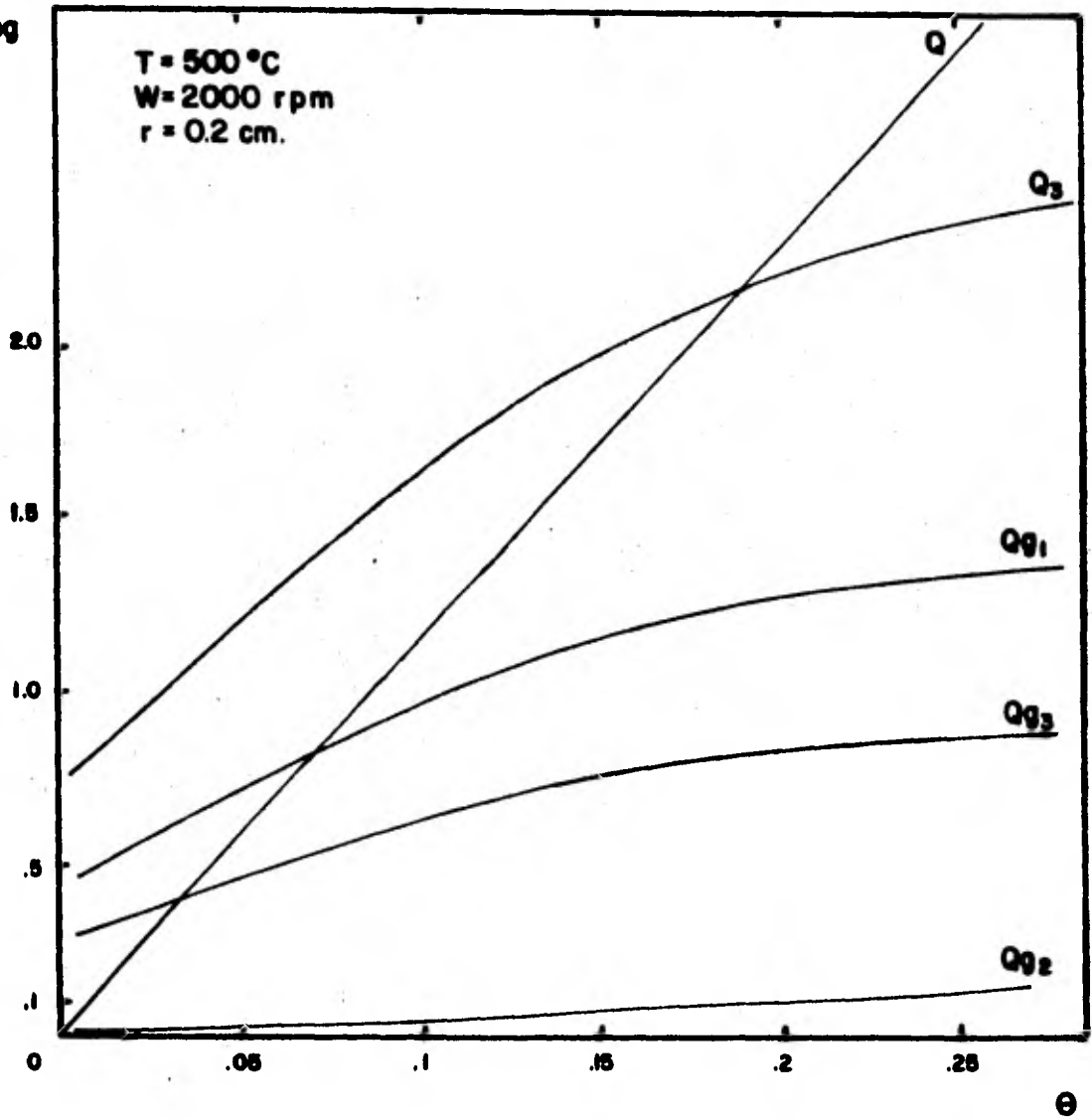


Fig. 3.23

Gradiente de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico.

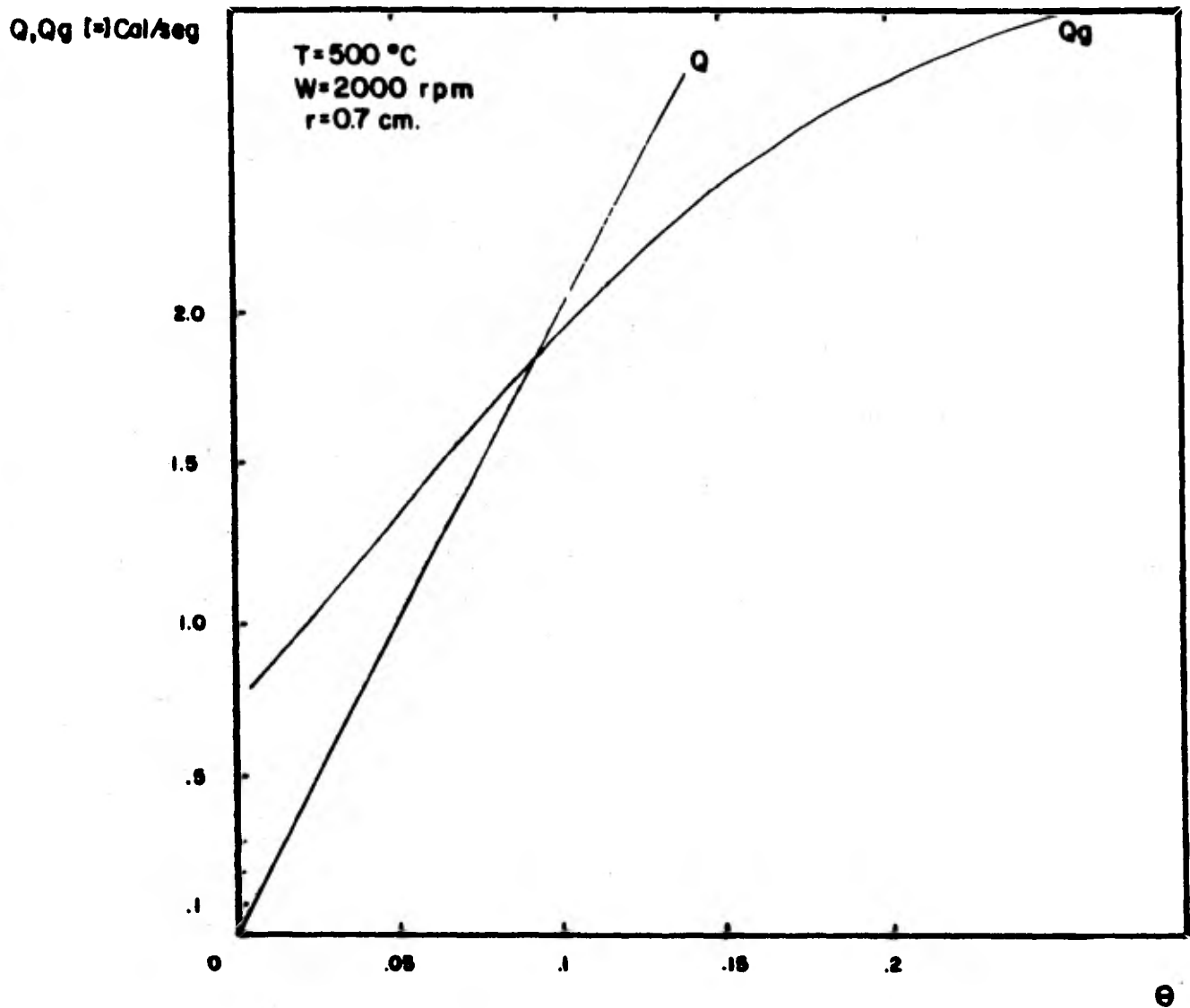


Fig. 3.24

Gradiente de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico.

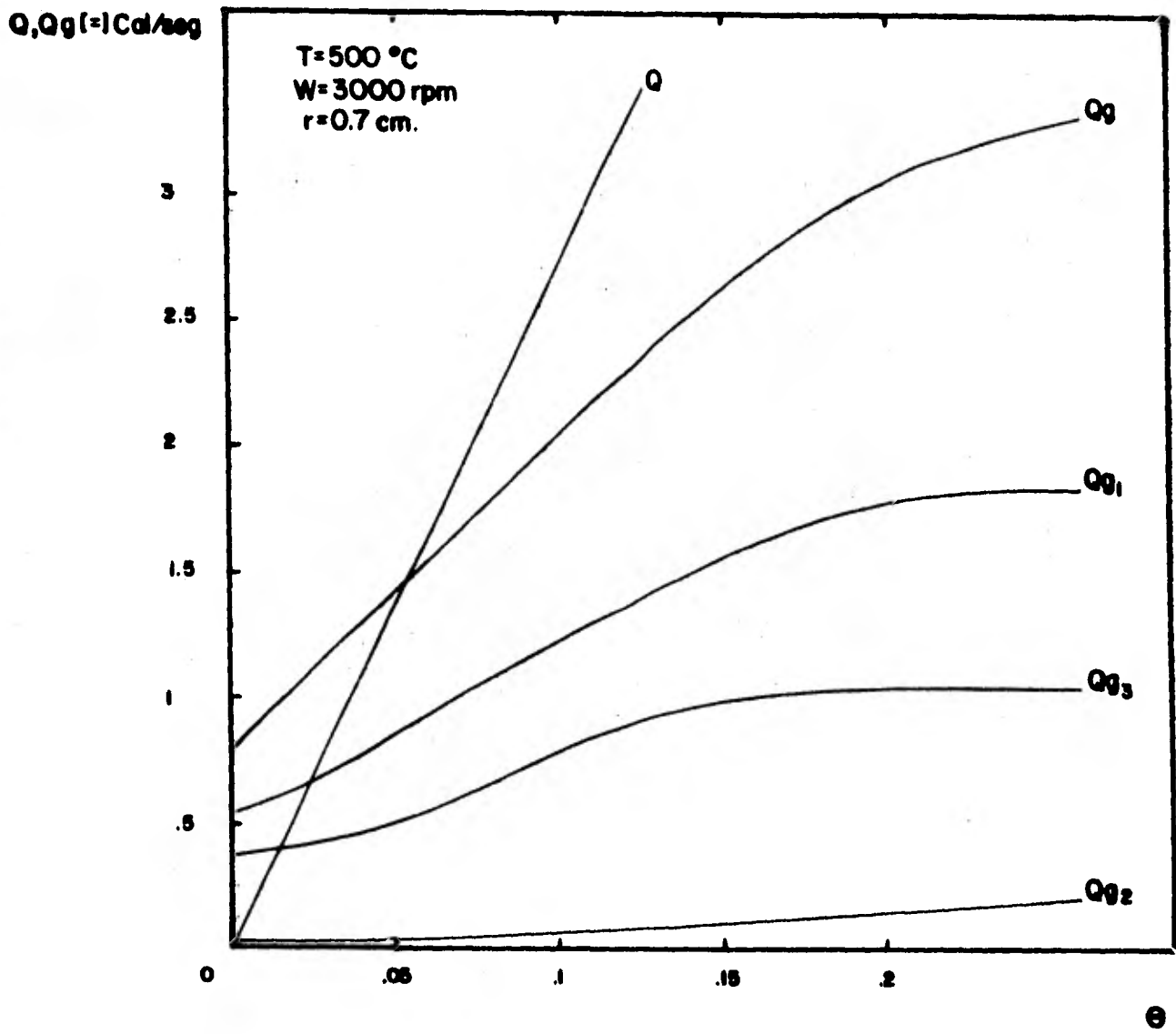


Fig. 3.25

Gradiente de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico.

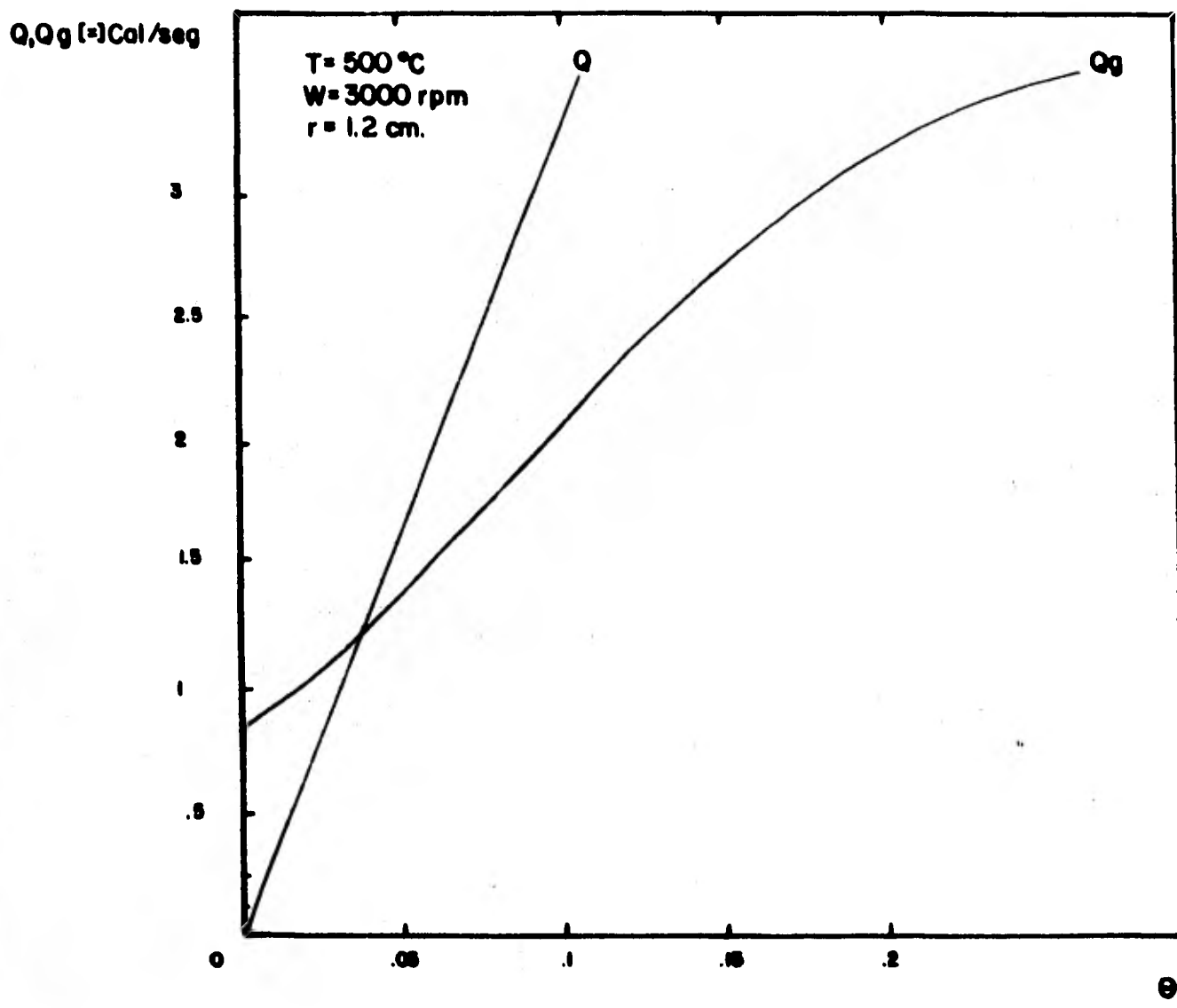


Fig. 3.26

Gradiente de temperaturas entre el fluido global de la superficie del gránulo catalítico.

$Q, Q_g [^{\circ}] \text{ Cal/seg}$

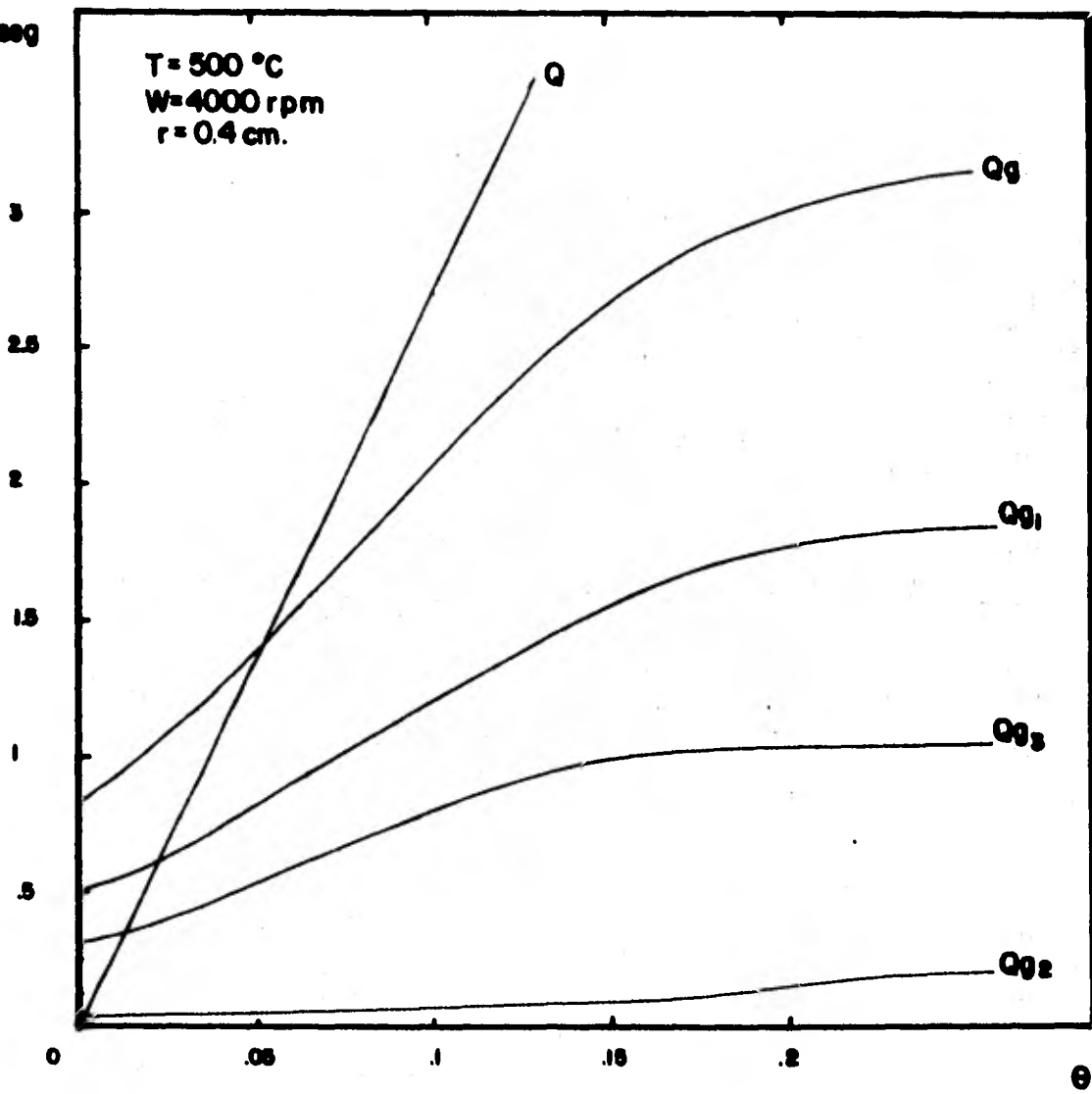


Fig. 3.27

Gradiente de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico.

$Q, Q_g [=]$ Cal/seg

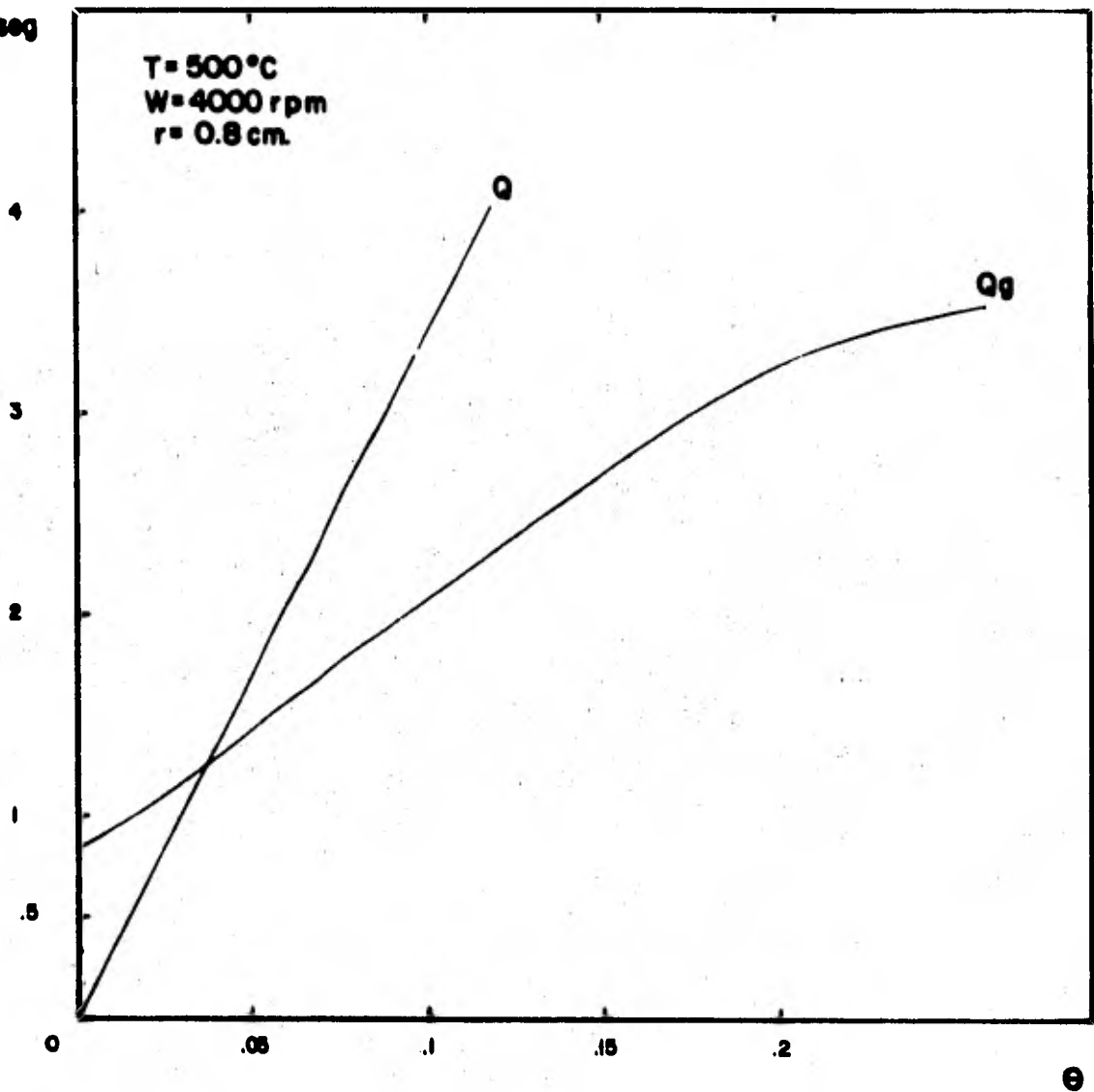


Fig. 3.28

Gradiente de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico.

Q, Q_g [—] Cal/seg

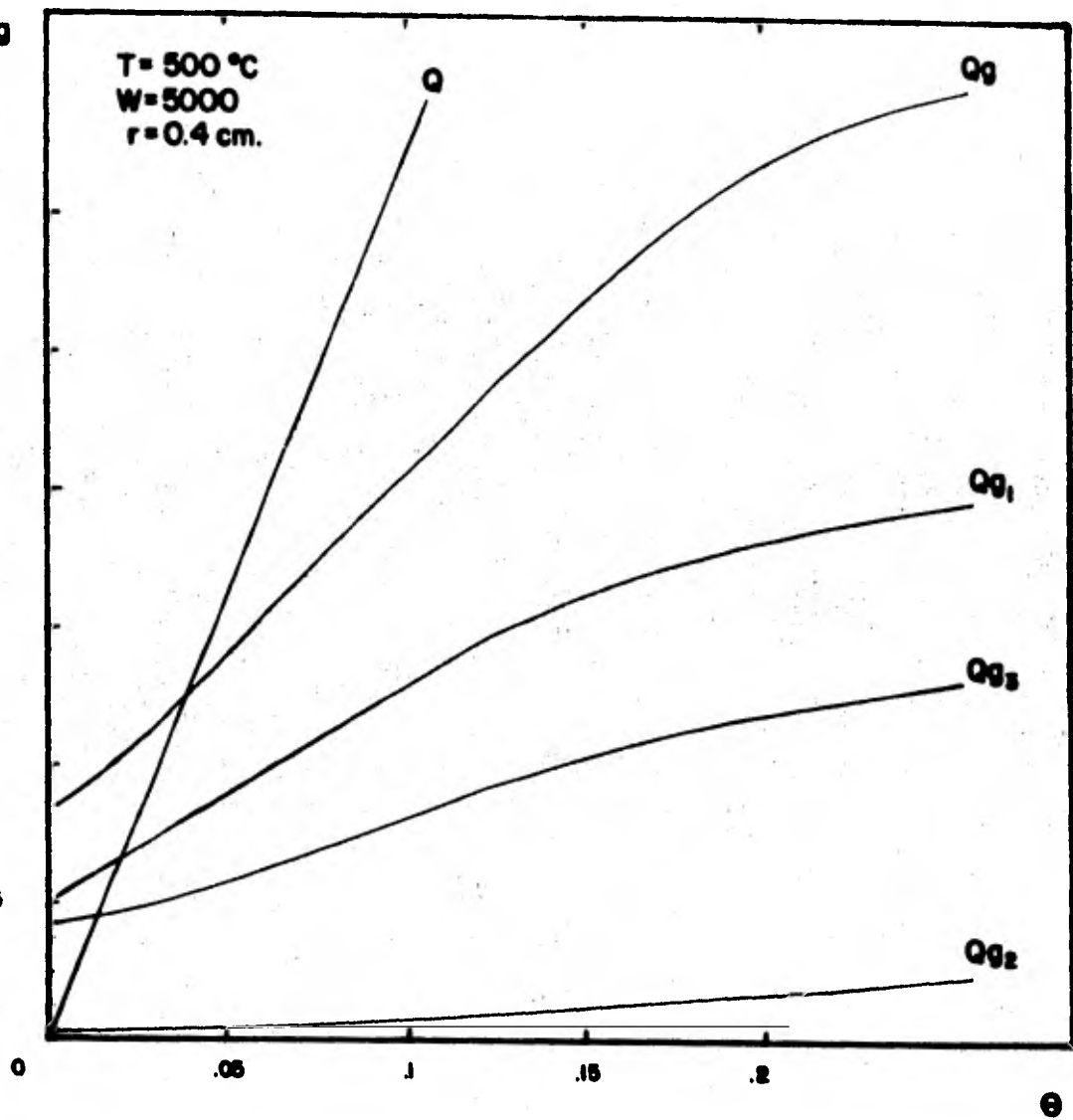


Fig. 3. 29

Gradiente de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico.

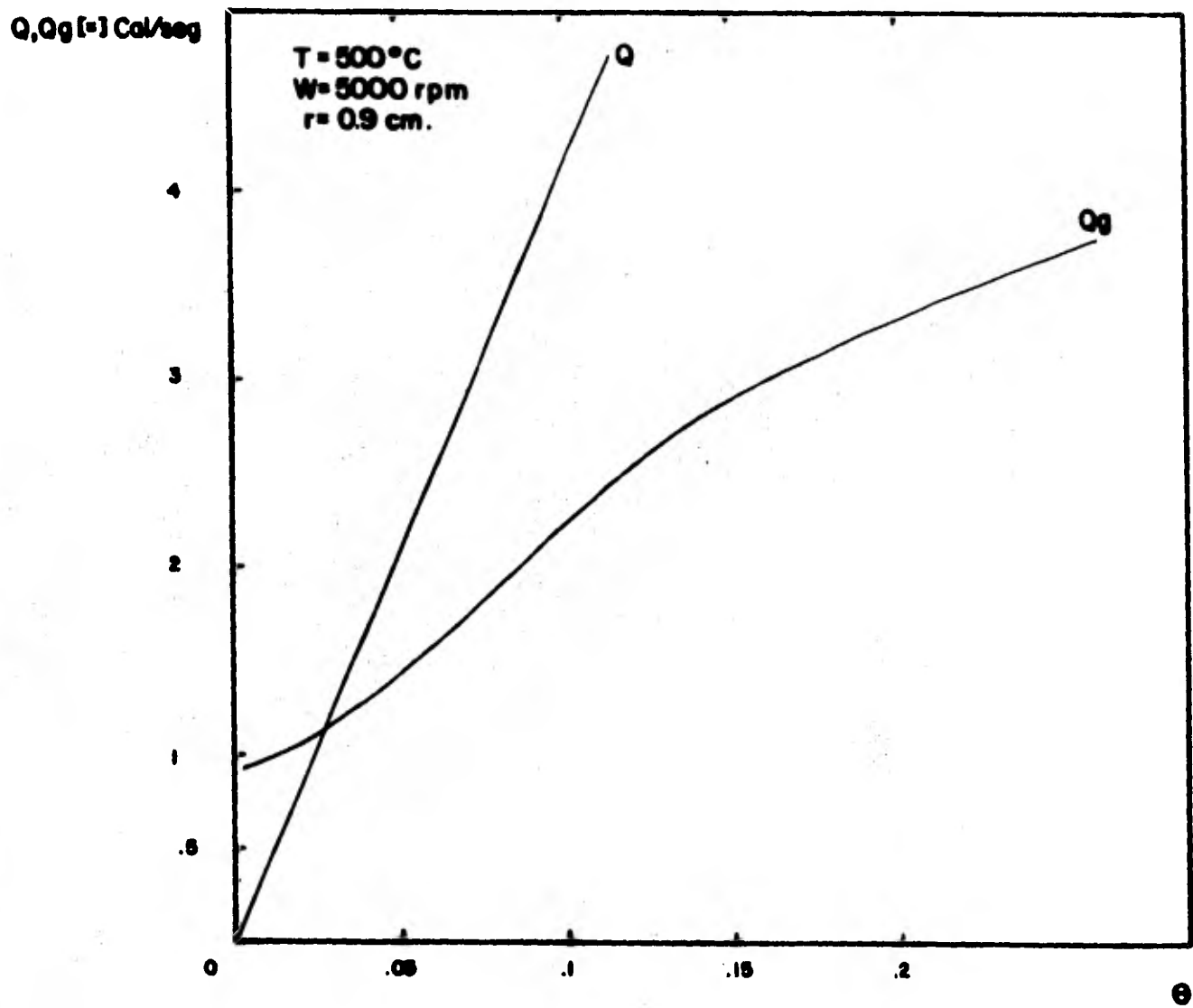


Fig. 3.30

Gradiente de temperatura entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico.

Q, Q_g (-) Cal/seg

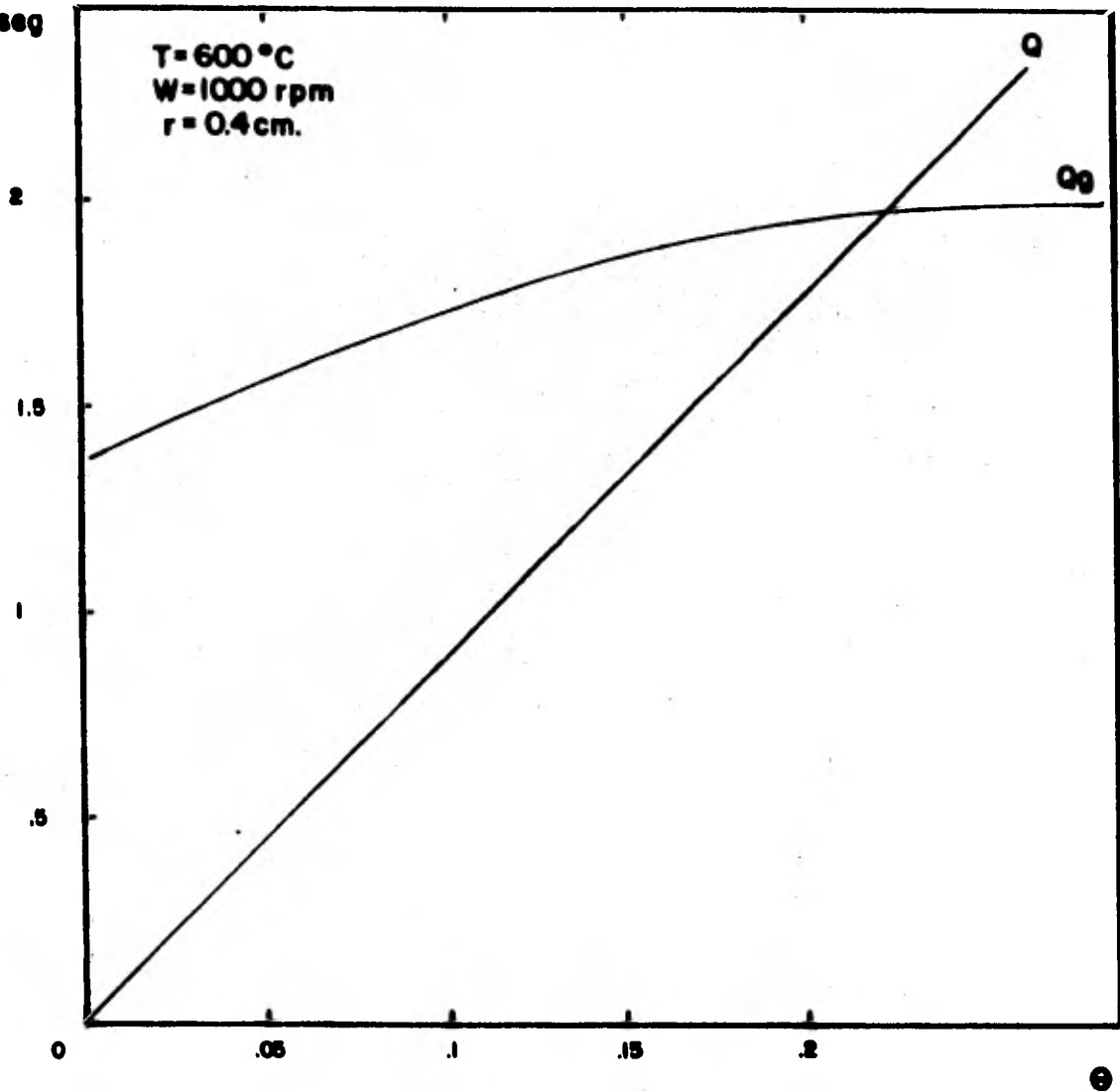


Fig. 3.31

Gradiente de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico.

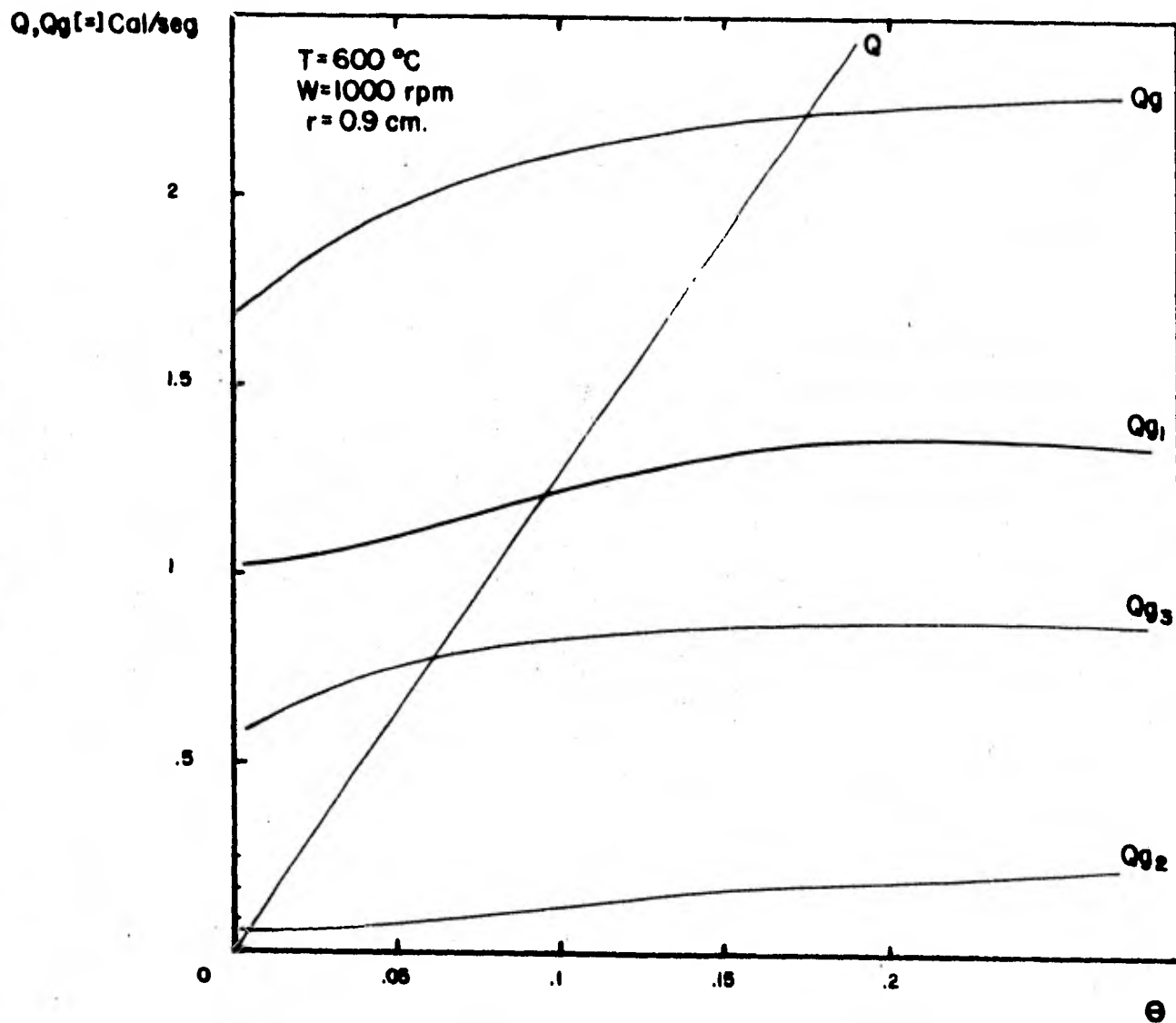


Fig. 3.32

Gradiente de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico.

$Q, Q_g [=] \text{ Cal/seg}$

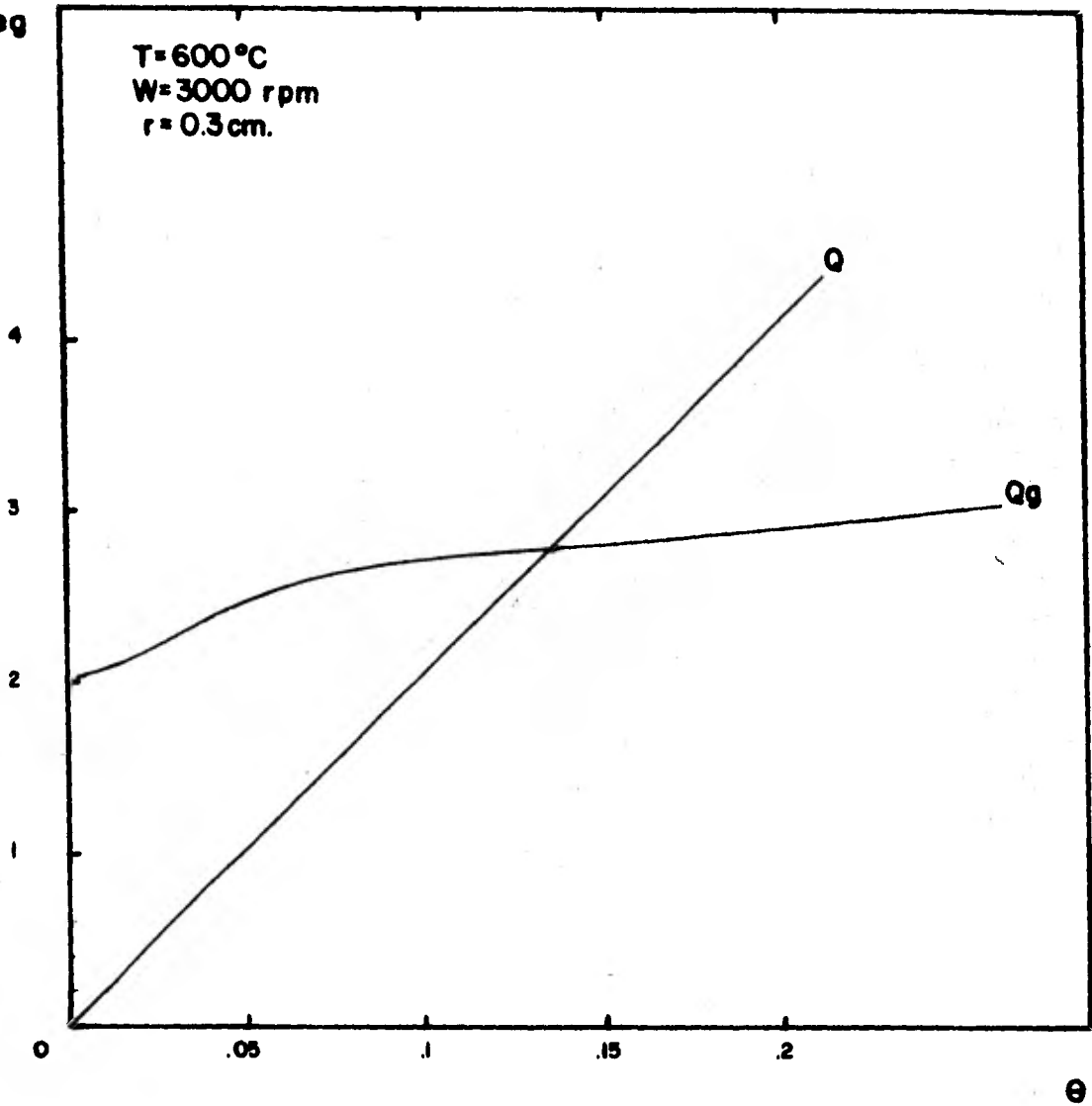


Fig. 3.33

Gradiente de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico.

$Q, Q_g (=) \text{ Cal/seg}$

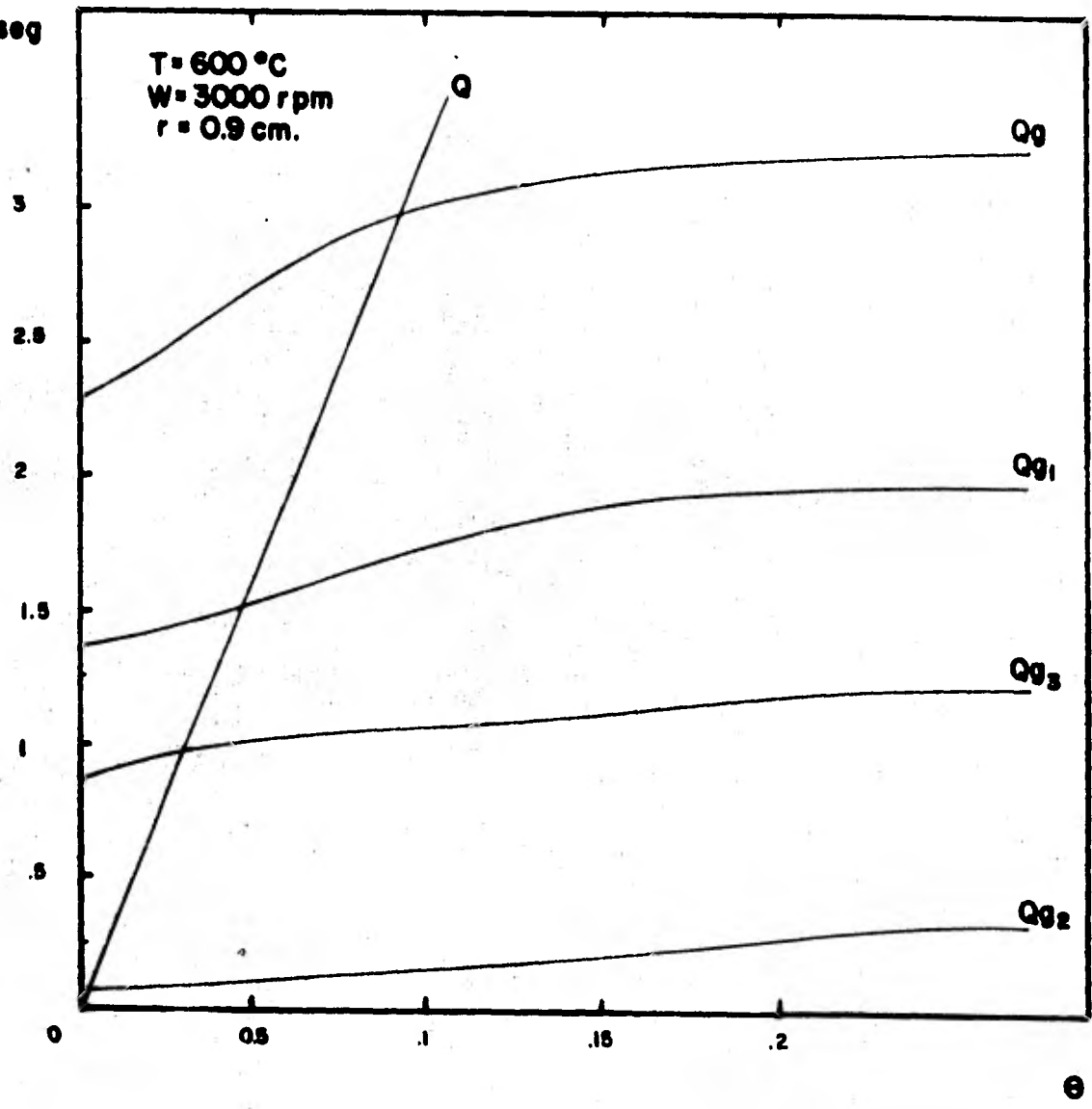


Fig. 3. 34

Gradiente de temperaturas entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico.

$Q, Q_g (=) \text{ Cal/seg}$

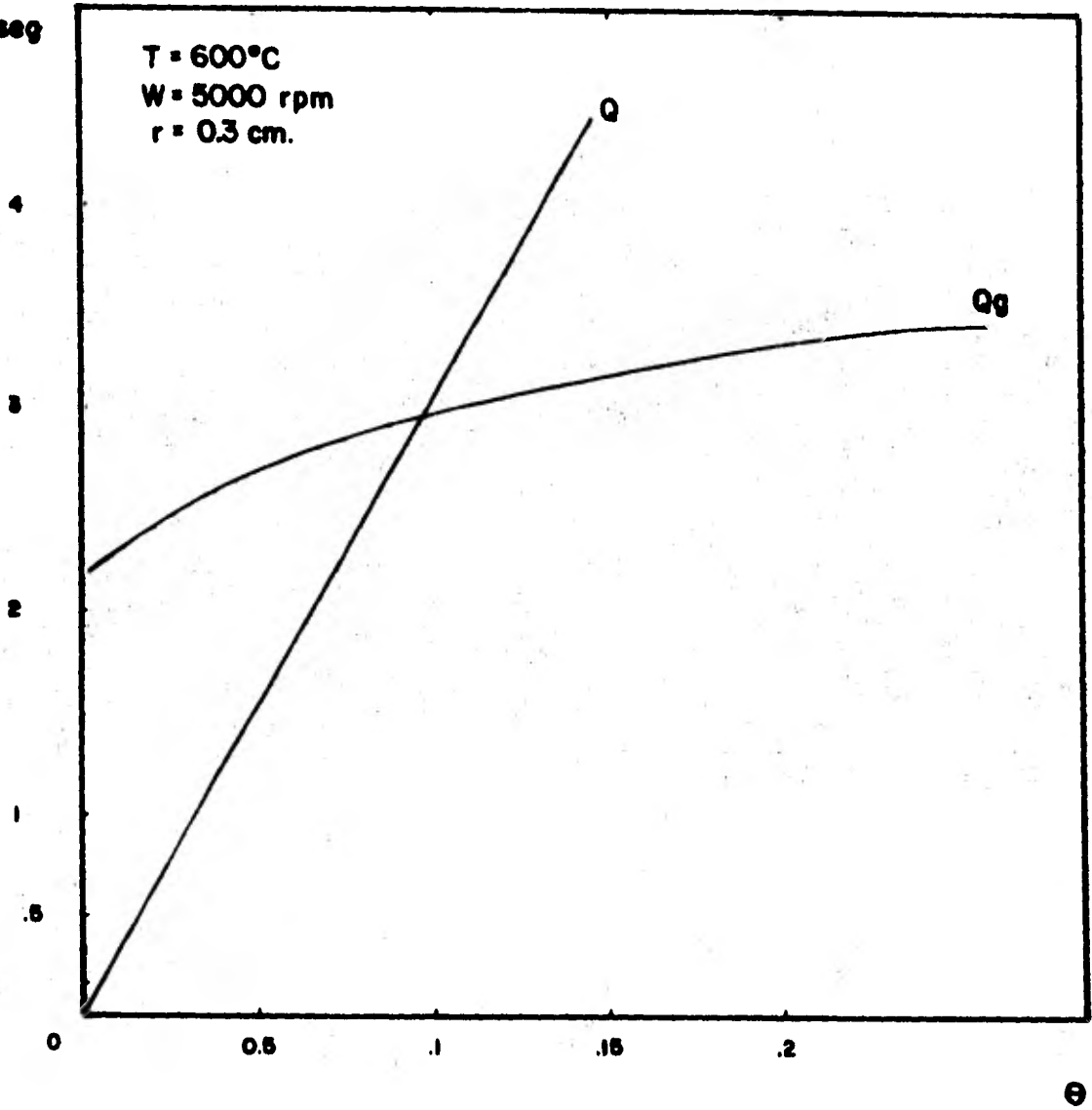


Fig. 3.35

Gradiente de temperaturas entre el fluido global y la superficie del grnulo catalítico.

$Q, Q_g [=] \text{ Cal/seg}$

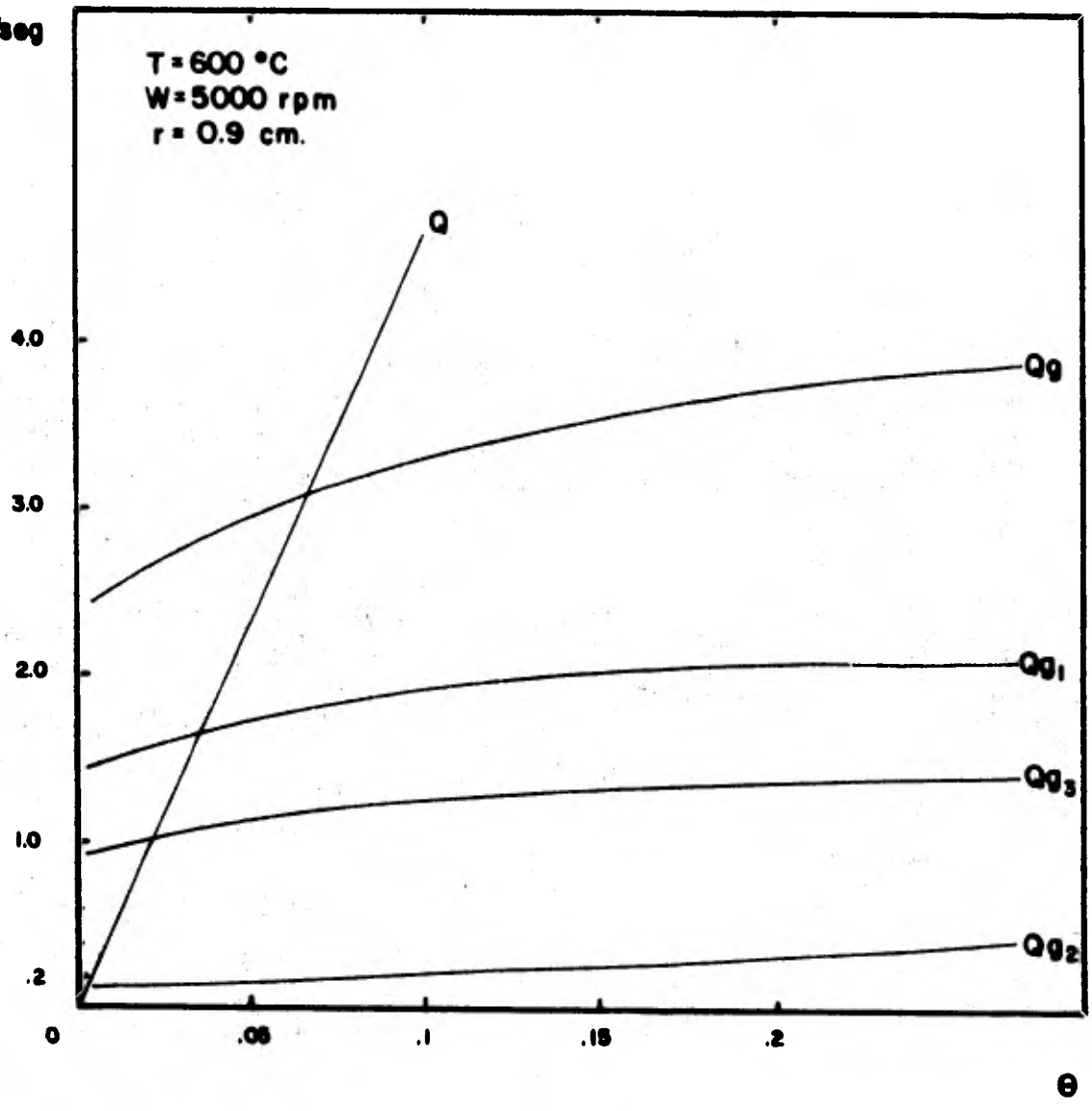


Fig. 3.36

Gradiente de temperatura entre el fluido global y la superficie del gránulo catalítico.

De la Fig. 3.15 a la 3.36 se presenta la forma en que la curva de calor generado es interceptada por la de calor removido, los puntos estables de operación, en algunas de ellas también se -- muestran las curvas de calor para cada una de las reacciones ó -- sea su contribución individual al calor generado, para poder -- apreciar el origen de esta curva.

Las escalas no son iguales para resaltar el punto de intersec-- ción entre las curvas.

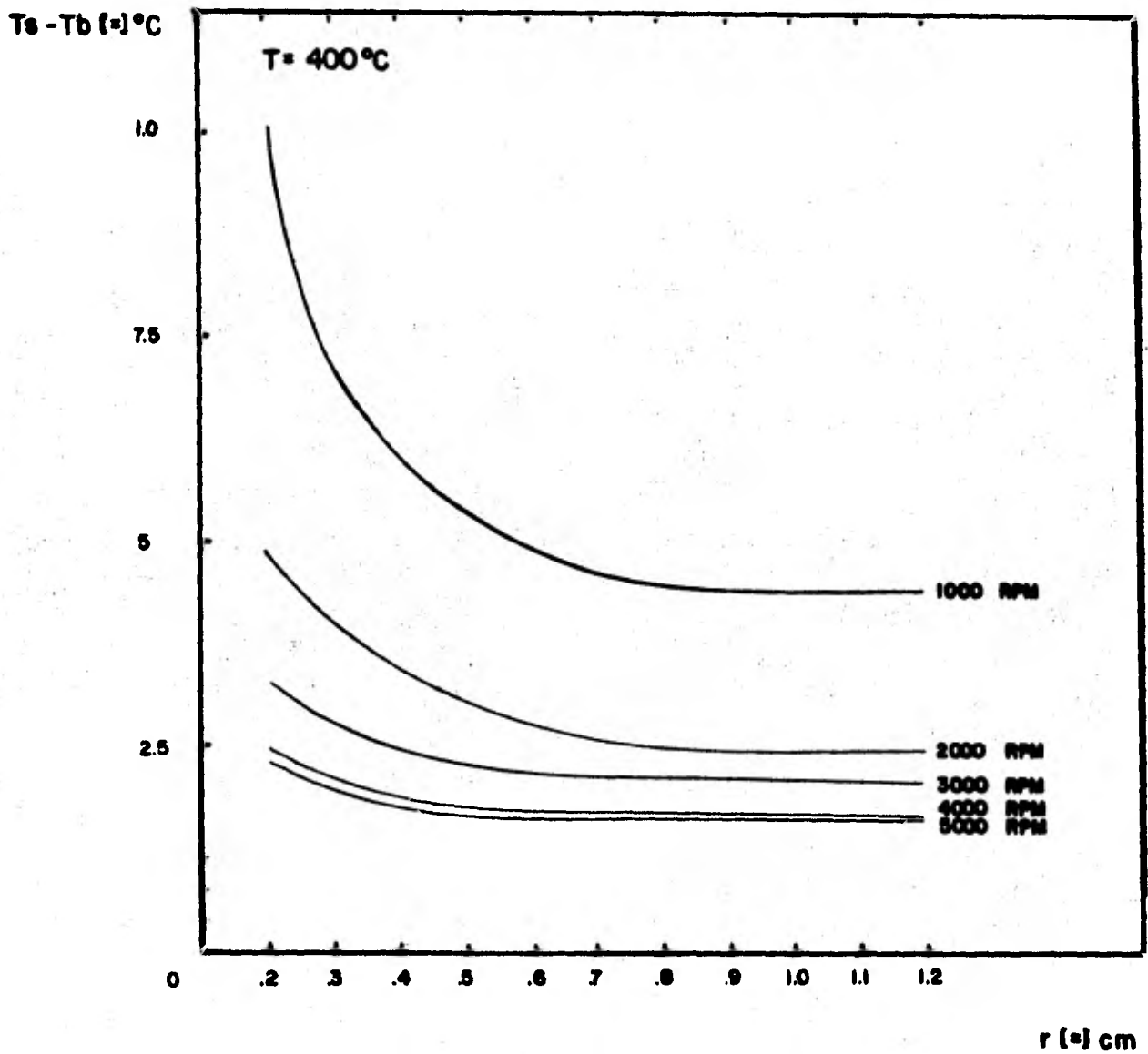


Fig. 3. 37

Gradiente de temperaturas entre la superficie catalítica y el fluido en función de la posición radial de la pastilla a distintas velocidades de rotación de la canasta .

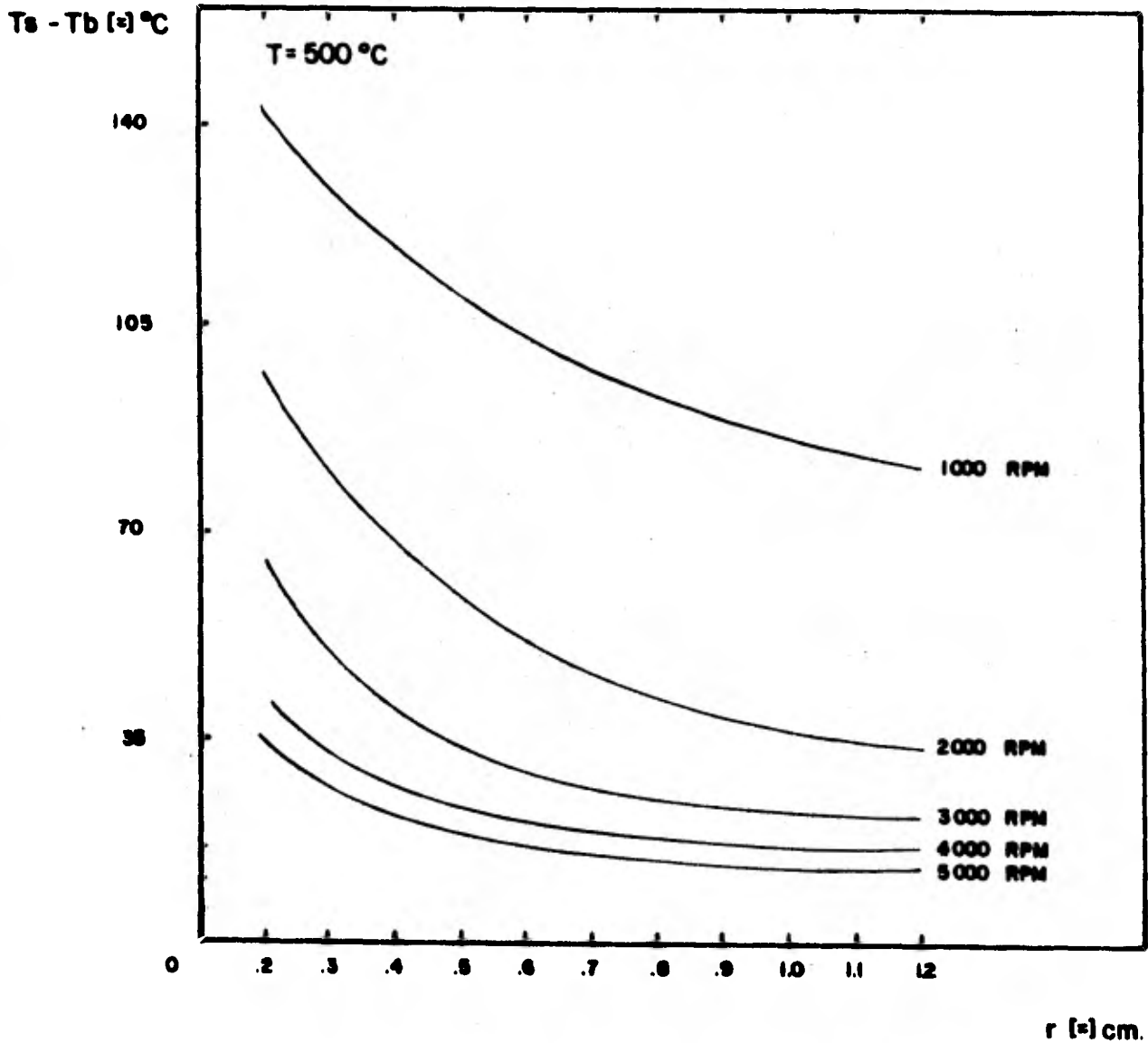


Fig. 3.38

Gradiente de temperaturas entre la superficie catalítica y el fluido en función de la posición radial de la pastilla a distintas velocidades de rotación de la canasta.

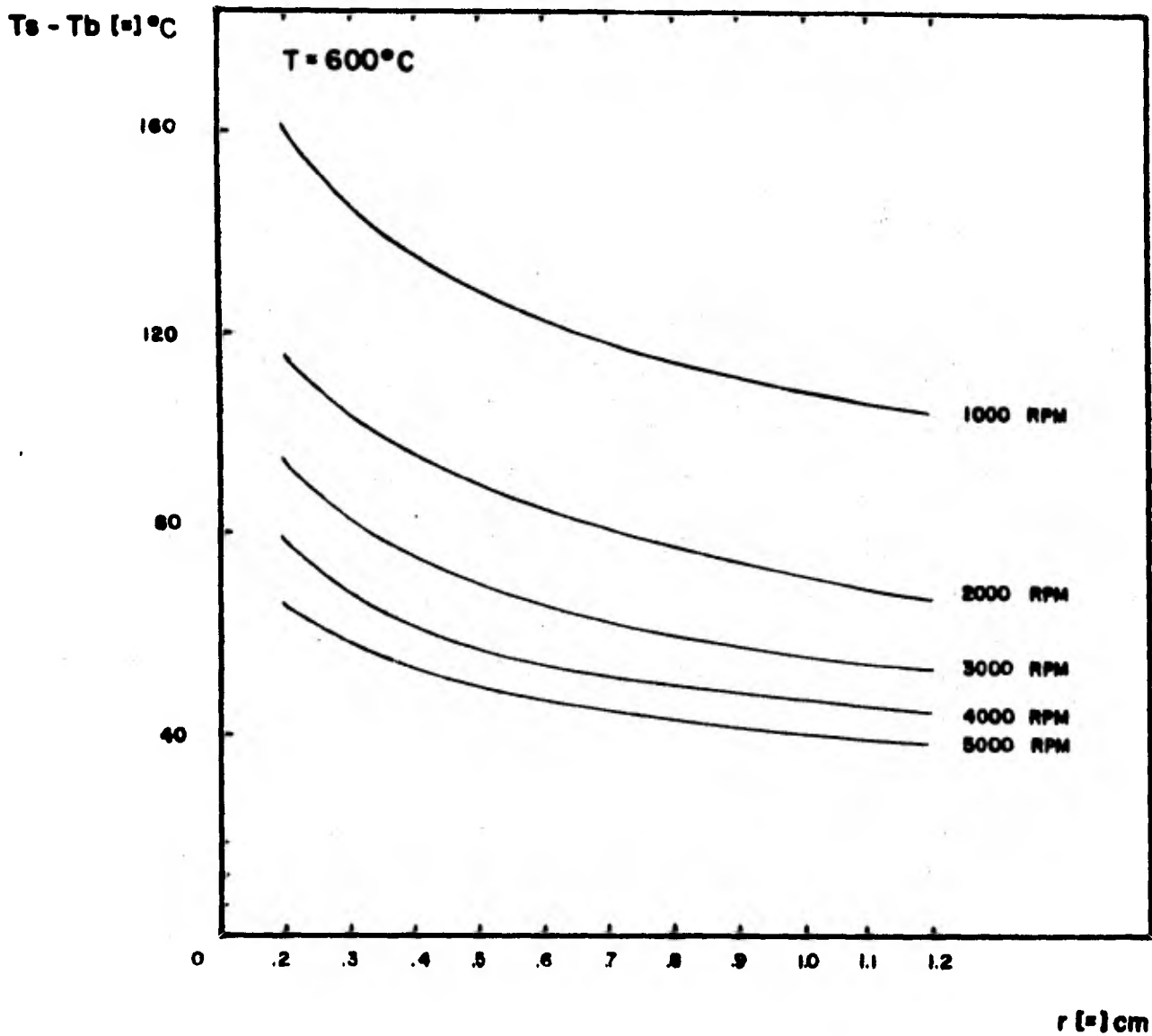


Fig. 3.39

Gradiente de temperaturas entre la superficie catalítica y el fluido en función de la posición radial de la pastilla a distintas velocidades de la canasta.

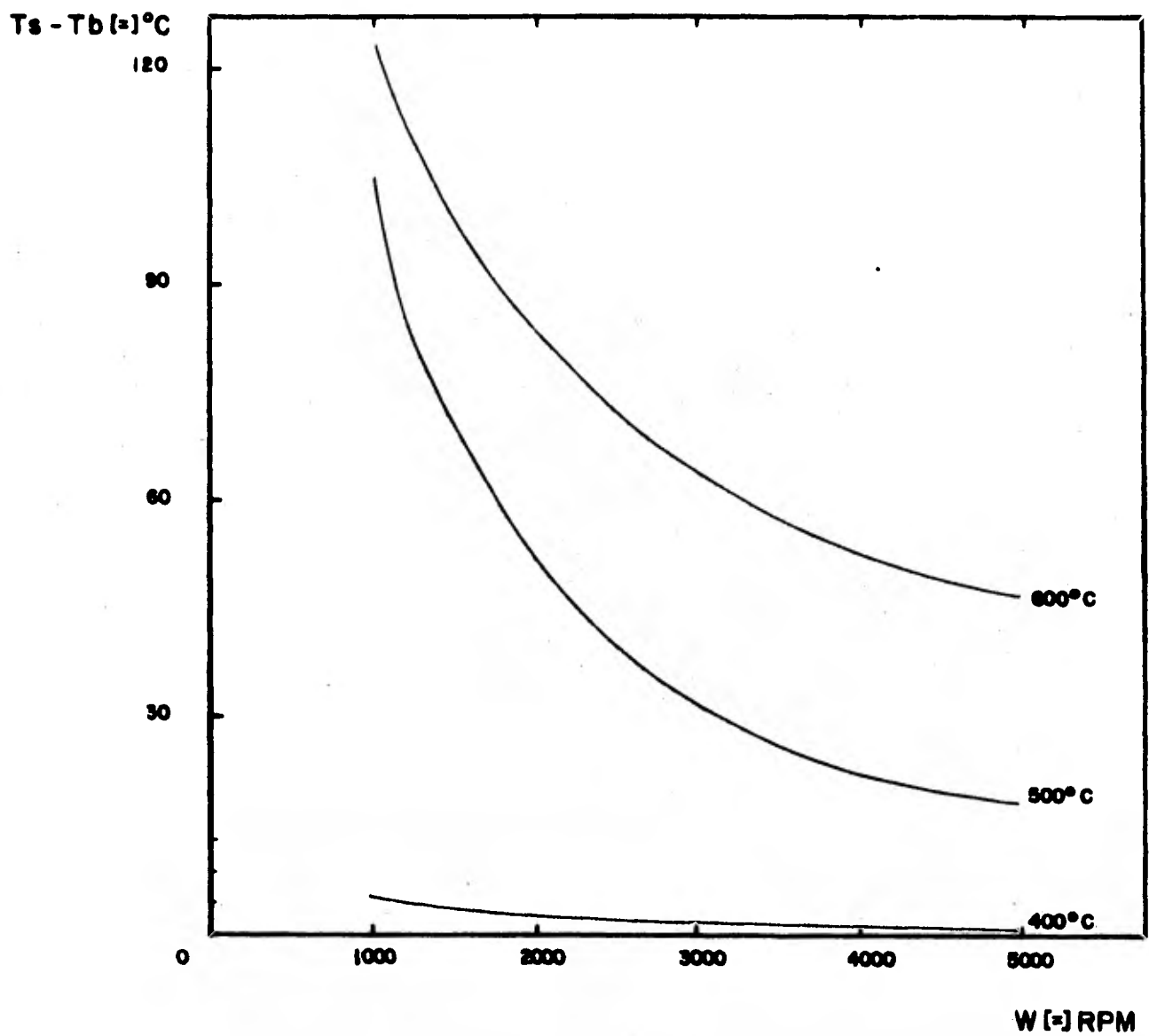


Fig. 3.40

Gradiente de temperaturas entre la superficie catalítica y el fluido en función de la velocidad de rotación de la canasta a distintas temperaturas .

Esta última serie de gráficas (fig. 3.37, 3.38 y 3.39), nos - - indican el gradiente de temperatura a través de la posición radial a una temperatura de chaqueta y las diferentes revoluciones por minuto a las que se consideró el reactor. A mayor distancia radial el gradiente disminuye lo mismo que a mayor velocidad, analizando más detenidamente podemos decir que a medida que la posición radial aumenta, en un principio el decremento del gradiente es considerable pero pronto tiende a estabilizarse, considerando ahora la velocidad del reactor la diferencia entre las velocidades más pequeñas es considerable en tanto que a mayor velocidad los gradientes son casi iguales.

Lo que se dijo en el párrafo anterior acerca de que a mayor velocidad del reactor el gradiente de temperatura disminuye tendiendo a un valor constante puede también ser observado en la gráfica (fig. 3.40) donde están los valores promedio a una temperatura y velocidad dada viéndolo desde el punto de la temperatura entre mayor es la temperatura mayor es el gradiente y también es más grande su decremento proporcional a la temperatura como se ve a 400°C la curva es casi recta.

3.5 CONCLUSIONES DEL EJEMPLO

- a.- El coeficiente de transferencia de masa aumenta en función de la posición radial y la velocidad.
- b.- En un rango de velocidad de 1000 - 5000rpm el valor de los coeficientes de transferencia de masa se incrementa hasta en un 300%
- c.- El aumento de los coeficientes de transferencia - - hace disminuir el gradiente de temperatura entre el lecho catalítico y el fluido (interfase)
- d.- Para encontrar el punto ó condiciones de operación del reactor, hay que considerar también la conversión obtenida: como se vio, los gradientes son menores a la menor temperatura pero la conversión es casi nula.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES GENERALES.

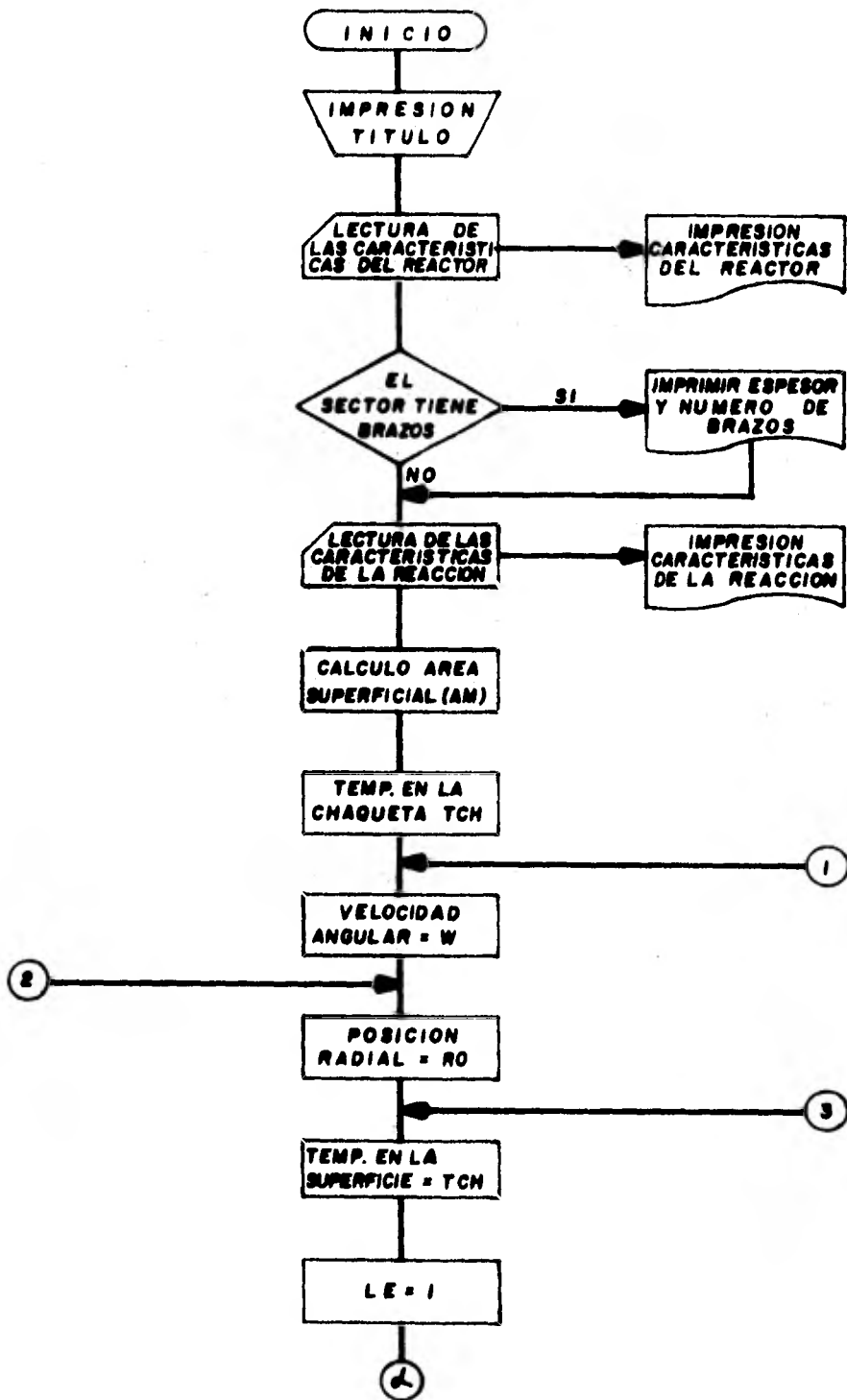
El conocimiento del fenómeno de interfase nos permite encontrar las condiciones de operación donde los gradientes de temperatura sean menores y no tengan una influencia tan determinante en el proceso.

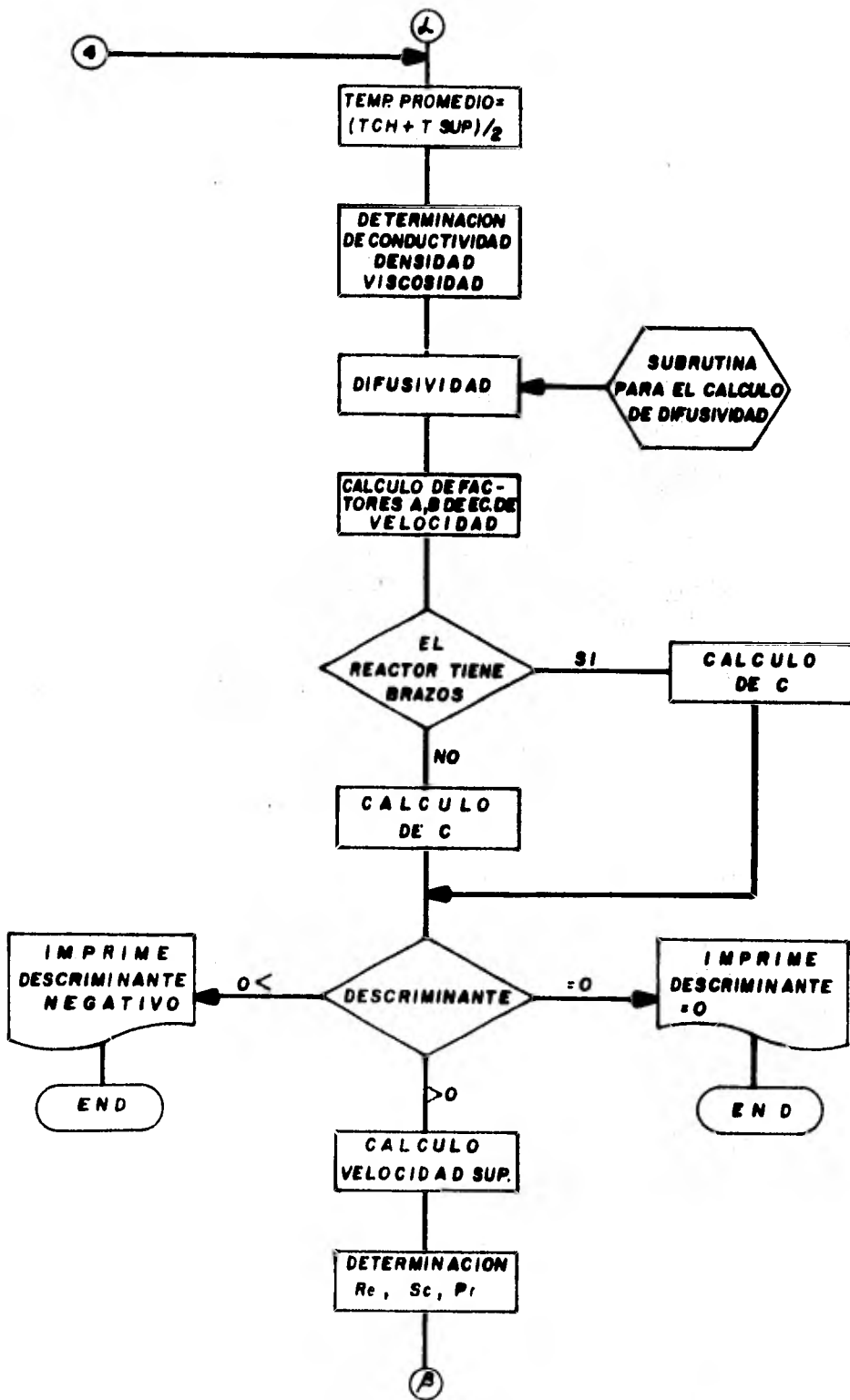
Siendo este un estudio teórico, para poder evaluar sus limitaciones y alcances es necesario, puesto que el modelo está basado en correlaciones empíricas que representan desviaciones del comportamiento real, llevar a cabo un trabajo experimental para distintas reacciones y que de tal manera pueda servir de punto de comparación.

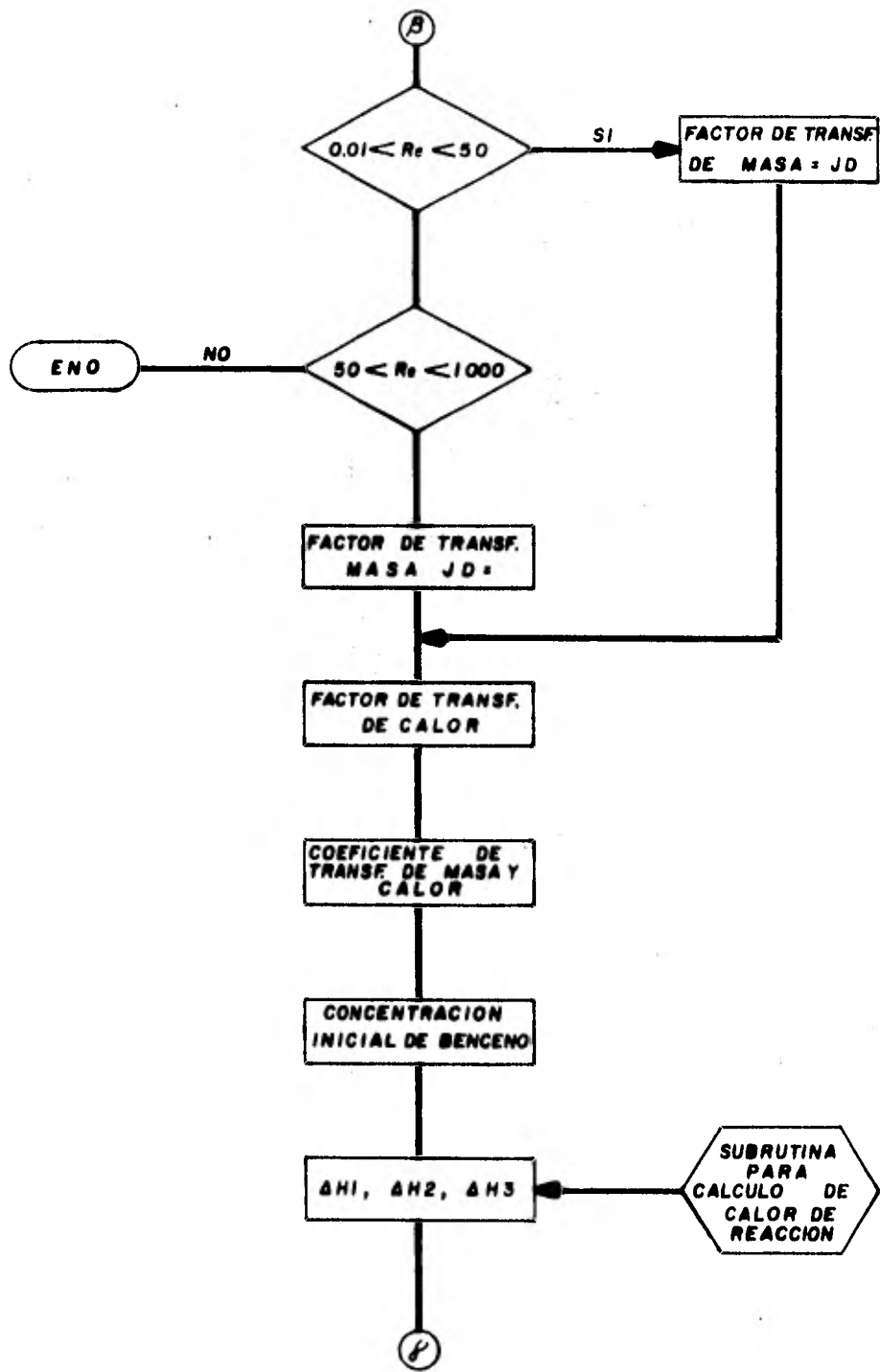
El programa es lo suficiente flexible para ser utilizado en reacciones diferentes a la que sirvió de ejemplo y para los dos tipos de reactor, basta con cambiar algunas indicaciones que están marcadas dentro del programa, como son datos y cinética química.

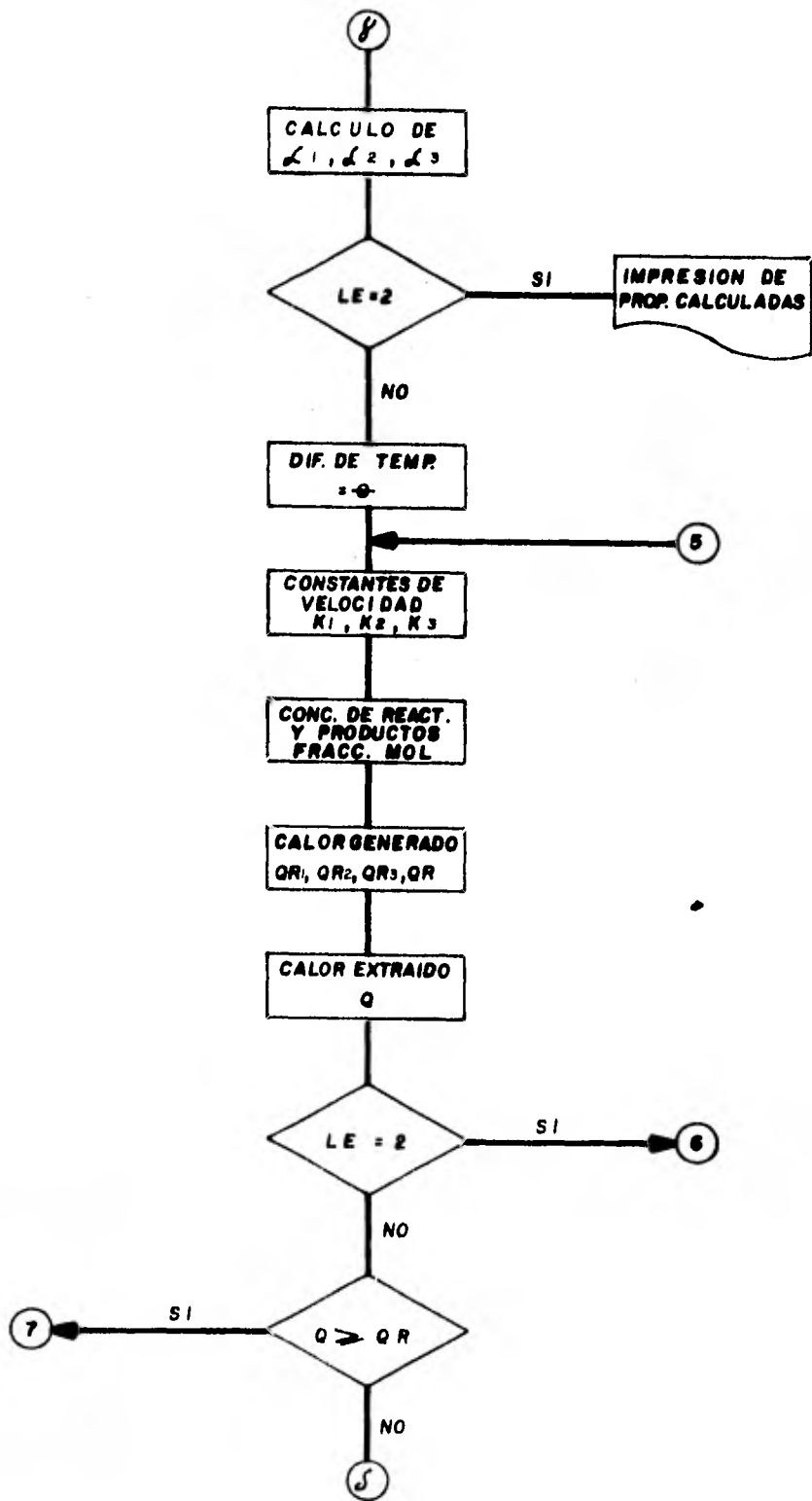
APENDICE A

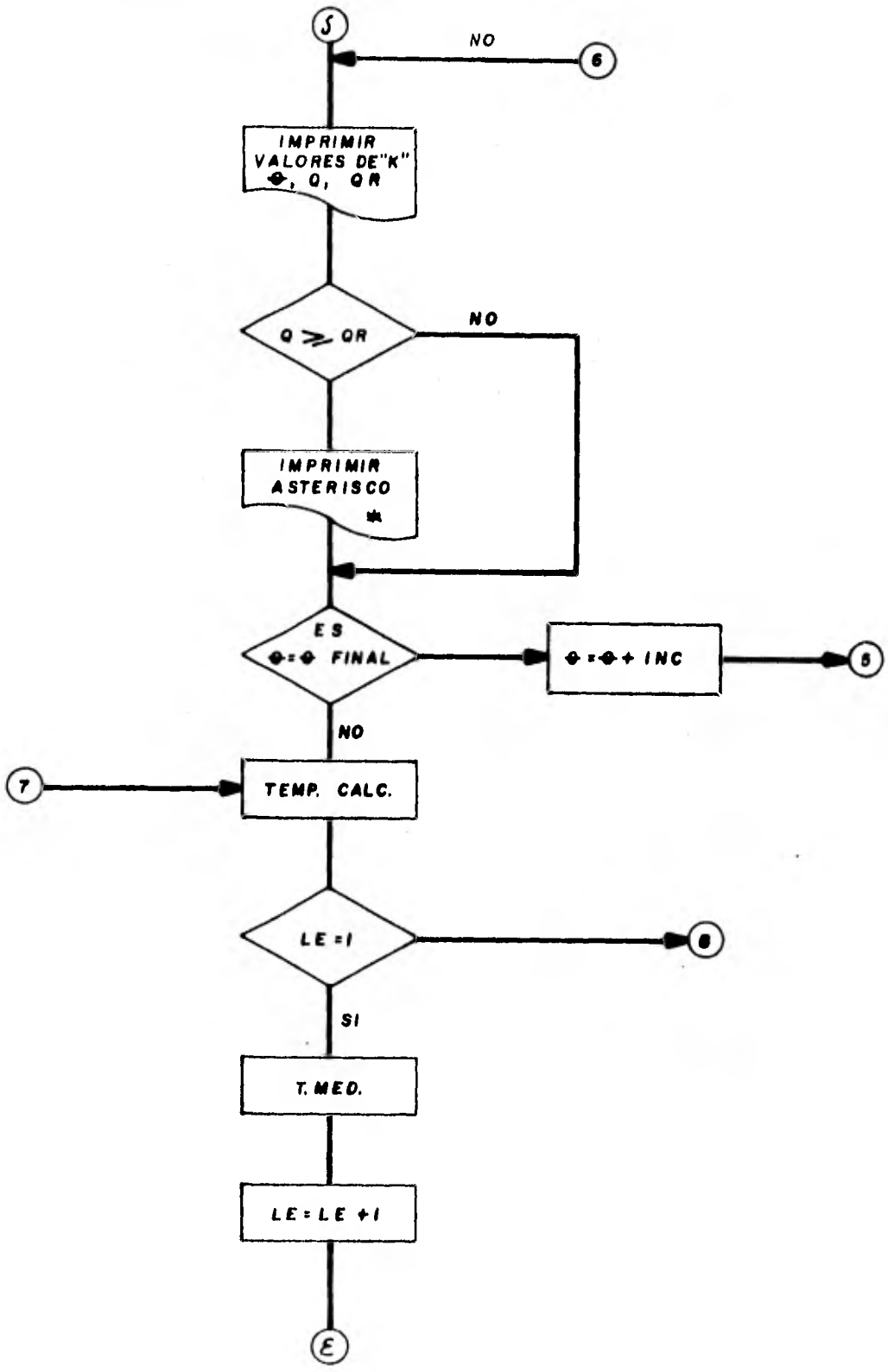
DIAGRAMA DE BLOQUES

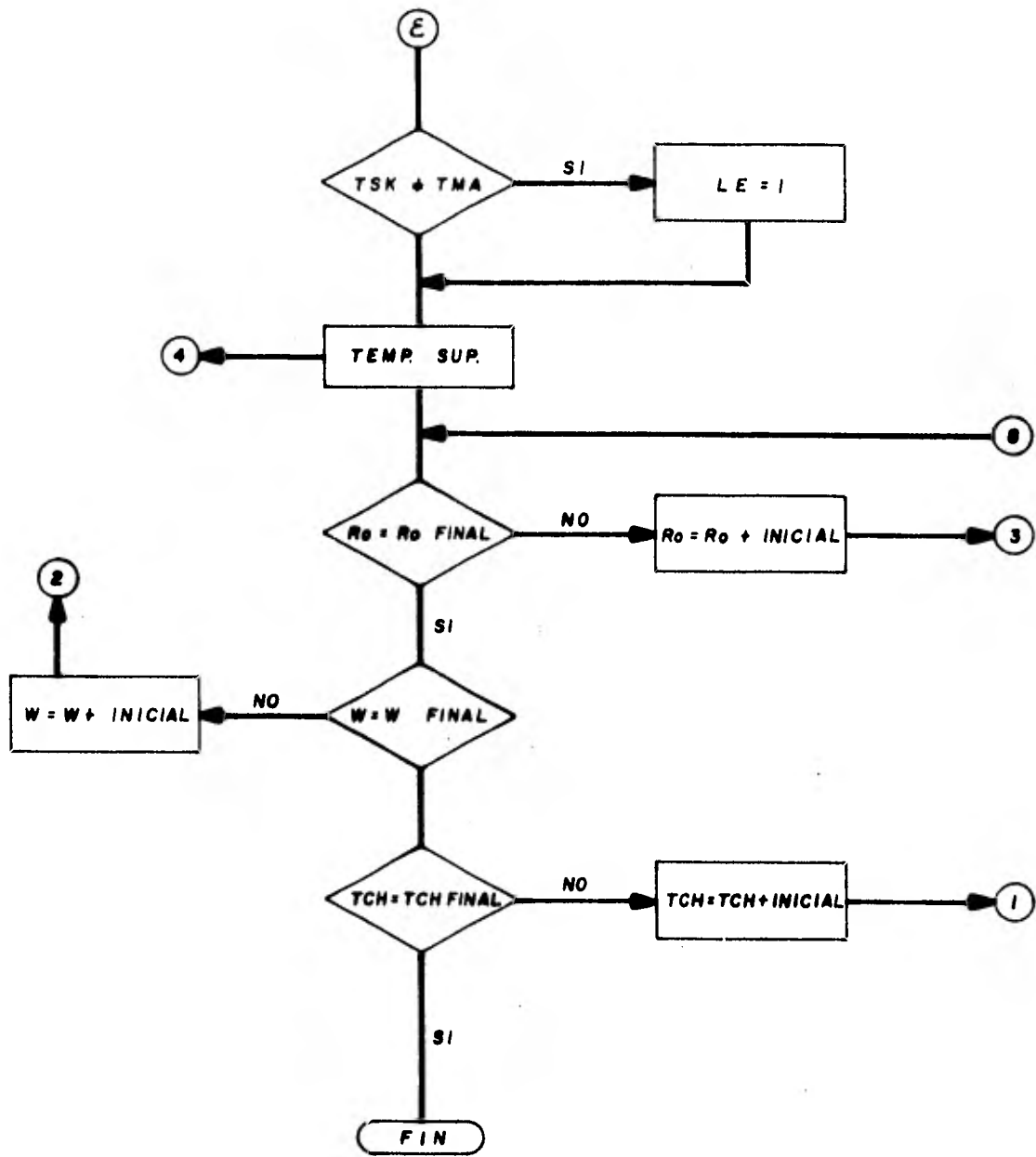












F O R T R A N C O M P I L A T I O N M A R K

C
C
C * EVALUACION DE LA DIFERENCIA DE TEMPERATURA ENTRE LA SUPERFICIE *
C * CATALITICA Y EL FLUIDO EN UN REACTOR DE CANASTA DE LABORATORIO *
C * EN DIFERENTES POSICIONES RADIALES, TEMPERATURAS Y VELOCIDADES *
C
C
C OPCION 1; REACTOR DE CANASTA CILINDRICA (BRISK ET AL)
C OPCION 2; REACTOR CON CANASTILLAS (CARBERRY)
C AM = AREA
C CB = CONCENTRACION DE BENCENO A LA ENTRADA (FRACCION MOL)
C CBO = CONCENTRACION DE BENCENO A LA ENTRADA (MOL/CM3)
C CG = PESO DEL CATALIZADOR (GMS)
C COND= CONDUCTIVIDAD (CAL/SEG-(°C/CM)
C CTE = CONSTANTE EN FUNCION DEL TIPO DE REACTOR
C CH1 = CALOR DE LA REACCION 1 (CAL/MOL)
C DH2 = CALOR DE LA REACCION 2 (CAL/MOL)
C DH3 = CALOR DE LA REACCION 3 (CAL/MOL)
C DIAM= DIAMETRO DE LA PASTILLA CATALITICA (CM)
C DIF = DIFUSIVIDAD (CM2/SEG)
C DENS= DENSIDAD (GM/CM3)
C E1 = ENERGIA DE ACTIVACION PARA LA REACCION 1
C E2 = ENERGIA DE ACTIVACION PARA LA REACCION 2
C E3 = ENERGIA DE ACTIVACION PARA LA REACCION 3
C FCBT= CONVERSION DE BENCENO
C FCM = CONVERSION DE ANHIDRIDO MALEICO
C HM = COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR
C I = VELOCIDAD ANGULAR (REV/MIN)
C JD = FACTOR DE TRANSFERENCIA DE MASA
C JH = FACTOR DE TRANSFERENCIA DE CALOR
C KM = COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA
C N = NUMERO DE BRAZOS
C NPR = NUMERO DE PASTILLAS RADIALES
C OMEG= INTEGRACION DE COLISION
C PM = PESO MOLECULAR (GM)
C POR = POROSIDAD DEL LECHO
C PR = NUMERO DE PRANDTL
C RE = NUMERO DE REYNOLDS
C RO = POSICION RADIAL (CM)

C SC = NUMERO DE SCHMIDT
 C SIGM= CONSTANTE DE LENNARD JONES
 C TCH = TEMPERATURA DEL BULTO ('C)
 C TMF = TEMPERATURA PROMEDIO ('F)
 C TMK = TEMPERATURA PROMEDIO ('K)
 C TMR = TEMPERATURA PROMEDIO ('R)
 C TSK = TEMPERATURA EN LA SUPERFICIE CATALITICA ('K)
 C TCHK= TEMPERATURA DEL BULTO ('K)
 C TSUP= TEMPERATURA EN LA SUPERFICIE CATALITICA ('C)
 C UB = ESPESOR DEL BRAZO (CM)
 C V = GASTO VOLUMETRICO
 C VEL = VELOCIDAD DE LA PARTICULA EN LA SUPERFICIE CATALITICA
 C (CM/SEG)
 C VISC= VISCOSIDAD (POISE)
 C W = VELOCIDAD ANGULAR (RAD/SEG)
 C A,B,C = FACTORES DE LA ECUACION DE VELOCIDAD
 C AH,BH,CH = FACTORES DE LA ECUACION DE CAPACIDAD CALORIFICA
 C K1,K2,K3 = CONSTANTES DE VELOCIDAD DE LA ECUACION
 C

DIMENSION OM(50)

C
 C CCP(DH0,AH,BH,CH,DH)=DH)+AH*T1+BH*T2+CH*T3+DH*T4
 C IMPRESION TITULO
 C WRITE(6,2)
 2 FORMAT(5X,100(" ")/5X,10(" ")," DETERMINACION DEL CALOR GENERADO Y
 *CALOR TRANSFERIDO EN UN REACTOR DE CANASTA ",10(" ")/5X,100(" ")
 *)
 C
 C LECTURA DE LAS CARACTERISTICAS DEL REACTOR
 C READ(5,10) DIAM,POR,CTE,SUPC,VOL,DL,CG,NPR,CAR,N,UB
 C
 C LECTURA DE LAS CARACTERISTICAS DE LA REACCION
 C
 C READ(5,12)PM,CP
 C READ(5,14)E1,E2,E3,A1,A2,A3
 C READ(5,16)V,CB
 C READ(5,18)(OM(JO),JO=1,30)

```

READ(5,20)PMA,PMB,SGA,SGB,EKA,EKB,PT
10 FORMAT(F6.4,F5.3,F6.4,F10.2,F6.2,F5.3,F6.2,I3,F3.1,I3,F5.2)
12 FORMAT(F6.3,F6.4)
14 FORMAT(3F8.2,E10.4,F10.4,E10.4)
16 FORMAT(F6.2,F6.4)
18 FORMAT(10F8.5)
20 FORMAT(2F6.2,2F6.3,2F8.2,F6.2)

```

C

C IMPRESION DE LOS DATOS

```
WRITE(6,22) DIAM,POR,CTE,SUPC,VOL,DL,CG,NPR,V
```

```
IF (CAR.EQ.1) WRITE(6,24) CAR,N,UB
```

```

22 FORMAT (///,5X,"CARACTERISTICAS DEL REACTOR",//,
*15X,"DIAMETRO DE PARTICULA",18X,"= ",4X,F7.5,3X,"CM",//,
*15X,"POROSIDAD DEL LECHO",20X,"= ",4X,F6.4,4X,//,
*15X,"CONSTANTE DE ARREGLO",19X,"= ",4X,F6.4,4X,//,
*15X,"AREA DE LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR = ",F8.2,6X,
"CM2/CM-CAT",//,
*15X,"VOLUMEN DEL REACTOR",20X,"= ",2X,F6.2,6X,"CM3",//,
*15X,"DENSIDAD DEL LECHO",21X,"= ",4X,F6.4,4X,"CM3/GM-CAT",//,
*15X,"PESO DEL CATALIZADOR EN EL REACTOR",5X,"=",2X,F7.3,5X
"GM",//,
*15X,"NUMERO DE PASTILLAS RADIALES",11X,"= ",5X,13,//,
*15X,"GASTO VOLUMETRICO",22X,"= ",F8.2,6X,"CM3/SEG",//,
*)

```

```

24 FORMAT (15X,"NUMERO DE BRAZOS DEL REACTOR",11X,"= ",13,//,
*15X,"ESPESOR DEL BRAZO",12X,"= ",F7.4,//,
*)

```

```
WRITE(6,26) A1,E1,A2,E2,A3,E3
```

```

26 FORMAT(//,10X,"CARACTERISTICAS DE LA REACCION",///,
*15X,"FACTORES DE ARRHENIUS",15X,"ENERGIA DE ACTIVACION",///,
*25X,"A1 = ",4X,E10.4,15X,"E1 = ",F8.2,3X,"CAL/GM-MOL",//,
*25X,"A2 = ",4X,F10.4,15X,"E2 = ",F8.2,3X,"CAL/GM-MOL",//,
*25X,"A3 = ",4X,E10.4,15X,"E3 = ",F8.2,3X,"CAL/GM-MOL",//,
*)

```

```
AM=6*(1-POR)/(DIAM*DL)
```

```
DO 130 K=400,600,100
```

```
TCR=K
```

```
TSCP=TCH
```

```

TCHK=TCH+273.0
DO 120 I=1000,5000,1000
W=I*0.10472
DO 118 M=20,120,10
RO=M*1E-2
TMED=TCH
LE=1
28 CONTINUE
TMK=TMED+273.0
TSK=TSUP+273.0
TMF=1.8*TMED+32
TMR=TMF+460.0
T1 =TMK-298.0
T2 =(TMK**2-298.0**2)/2
T3 =(TMK**3-298.0**3)/3
T4 =(TMK**4-298.0**4)/4

C
C DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES FISICAS
C
C DETERMINACION DE LA CONDUCTIVIDAD
COND=((TMED-371.11)*2.0567E-03+1.2528)*1.0E-04
C
C DETERMINACION DE LA DENCIDAD
DENS=PM/(82*TMK)
C
C DETERMINACION DE LA DIFUSIVIDAD
DIF=ADIF(OM,PMA,PMB,EKA,EKB,SGA,SGB,TKM,PT)
C
C DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD
VISC=15.53/((0.555*TMR+120)*100)*(TMR/860)**1.5
C
C DETERMINACION DE LA VELOCIDAD
A=1.75/DIAM*DENS*(1-POR)/POR**3
B=150*VISC*(1-POR)**2/(DIAM**2*POR**3)
IF(CAR.EQ.1.0) C=2*DENS*(2*3.1416/N-UB/RO)/UB
C=-2*DENS*W**2*RO*CTE
IF(B**2-4*A*C) 30,32,38
30 WRITE(6,34)

```

```

32 WRITE(6,36)
34 FORMAT(10X,"DISCRIMINANTE NEGATIVO")
36 FORMAT(10X,"DISCRIMINANTE CERO")
   GO TO 120
38 CONTINUE
   VEL=(-B+(B**2-4*A*C)**0.5)/(2*A)
C
C
C   DETERMINACION DEL NUMERO DE PRANDTL
   PR=CP*VISC/COND
C
C   DETERMINACION DEL NUMERO DE SCHMIDT
   SC=VISC/(DENS*DIF)
C
C   DETERMINACION DEL NUMERO DE REYNOLDS
   RE=VEL*DENS*DIAM/6*(1-POR)*VISC)
C
C   DETERMINACION DE LOS FACTORES DE TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR
   IF(RE.GT.0.01.AND.RE.LT.50)AJD=0.84*(RE**(-0.51))
   IF(RE.GT.50.AND.RE.LT.1000)AJD=0.57*(RE**(-0.41))
   IF(RE.GT.1000)GO TO 115
C
C   DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR
   AKM=AJD*VEL/(SC**(2.0/3.0))
   BJH=1.07*AJD
   BHM=BJH*VEL*DENS*CP/(PR**(2.0/3.0))
C
C   DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE LA ENTRADA
   CH0=CB*298/(22400*TCHK)
   DH1=CCP(-351183.6,5.629,-0.01468,1.534E-06,4.048E-09)
   DH2=CCP(-394033.5,21.06,0.05383,3.2915E-05,-5.211E-09)
   DH3=CCP(-554617.1,27.229,-0.06851,3.4449E-05,-1.163E-09)
C
C   CALCULO DE ALFA
   ALF1=E1/(TCHK*1.98)
   ALF2=E2/(TCHK*1.98)
   ALF3=E3/(TCHK*1.98)
   IF(LE.EQ.1) GO TO 52

```

```

C
C IMPRESION DE LAS PROPIEDADES CALCULADAS
WRITE(6,40) I,W,TCHK,RO,TKM
40 FORMAT(//,40X,"VELOCIDAD ANGULAR",8X,"= ",14,7X,"RPM",//,65X,
*" = ",F8.3,3X,"RAD/SEG",//,
*4"X,"TEMPERATURA DE CHAQUETA = ",F6.1,5X,"'K",//,
*4"X,"POSICION RADIAL",10X,"= ",1X,F8.4,2X,"CM",//,
*4"X,"TEMPERATURA PROMEDIO",5X,"= ",F7.2,4X,"'K",//,
*)
WRITE(6,42) CP,PM,VISC,COND,DENS,DIF
42 FORMAT(//,10X,"CONDICIONES DEL FLUIDO A TEMPERATURA PROMEDIO",///,
*15X,"CAPACIDAD CALORIFICA",2X,"= ",F10.4,8X,"CAL/GM",//,
*15X,"PESO MOLECULAR",8X,"= ",F9.3,9X,"GM",//,
*15X,"VISCOSIDAD",12X,"= ",3X,E12.5,3X,"POISE",//,
*15X,"CONDUCTIVIDAD",9X,"= ",3X,E12.5,3X,"CAL/SEG('C/CM)",//,
*15X,"DENSIDAD",14X,"= ",F12.6,6X,"GM/CM3",//,
*15X,"DIFUSIVIDAD",11X,"= ",F12.6,6X,"CM2/SEG",//,
*)
WRITE(6,44) A,B,C,VEL
44 FORMAT(//,32X,"ECUACION DE VELOCIDAD",///,32X,F8.5,"U2",2X,"+",2X,
*E12.6,"U",2X,F12.6,2X,"= D",///,52X,"U =",F8.4,//,
*)
WRITE(6,46) PR,SC,RE
46 FORMAT(//,10X,"NUMEROS ADIMENSIONALES",//,
*15X,"NUMERO DE PRANDTL = ",F8.3,//,
*15X,"NUMERO DE SCHMIDT = ",F8.3,//,
*15X,"NUMERO DE REYNOLDS = ",F8.3,//,
*)
WRITE(6,48) ALF1,DH1,ALF2,DH2,ALF3,DH3,CB,CBO
48 FORMAT(//,10X,"VARIABLES DE LA REACCION",///,2X,
*"VALORES DE ALFA",10X,"CALOR DE REACCION",//,10X,
*"REACCION 1",4X,"ALFA 1 =",2X,F6.2,4X,"DH1 =",2X,F10.2,3X,
*"CAL/MOL",//,
*10X,"REACCION 2",4X,"ALFA 2 =",2X,F6.2,4X,"DH2 =",2X,F10.2,3X,
*"CAL/MOL",//,10X,"REACCION 3",4X,"ALFA 3 =",2X,F6.2,4X,
*"DH2 =",2X,F10.2,3X,"CAL/MOL",//,
*/,10X,"CONCENTRACION DE BENCENO INICIAL =",4X,F6.4,10X,
*"FRACCION MOL",//,45X,"=",3X,E12.5,5X,"MOL/CM3",//,
*)

```

```

WRITE(6,50) AJO,BJH,AKM,BHM
50 FORMAT(//,2X"DETERMINACION DE COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MAS
*A Y CALOR",///,
*15X,"FACTOR DE TRANSFERENCIA DE MASA          JD =",2X,F10.6,//,
*15X,"FACTOR DE TRANSFERENCIA DE CALOR        JH =",2X,F10.6,//,
*15X,"COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA    KM =",2X,F10.6,
*3X,"CM/SEG",//,
*15X,"COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR  HM =",2X,F10.6,
*3X,"CAL/SEG-CM2-'C",///,
*6,"TETA",5X,"K1",7X,"K2",7X,"K3",7X,"CBS".6X,"CM",4X,"CBT",1X,
*"FCM",5X,"QR1",6X,"QR2",6X,"QR3",6X,"QR",8X,"Q",/,
*)

```

```
52 CONTINUE
```

```

DO 110 J=5,50,5
VI=J/1000.0

```

```
C
```

```
C CALCULO DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD
```

```

UK1=A1*EXP(-ALF1/(VI+1))*82*TCHK*(VI+1)/3600.0
UK2=A2*EXP(-ALF2/(VI+1))*82*TCHK*(VI+1)/3600.0
UK3=A3*EXP(-ALF3/(VI+1))*82*TCHK*(VI+1)/3600.0

```

```
C
```

```
C DETERMINACION DE PUNTOS ESTABLES A PARTIR DE TETA
```

```
C
```

```
C CONCENTRACION DE BENCENO EN LA SUPERFICIE CATALITICA
```

```

CBS=CBO/((UK1+UK3)/(AKM*AM)+CG/V*(UK1+UK3)+1)
CBF=(UK1+UK3+AKM*AM)*CBS/(AKM*AM)
FCBT=(CBO-CBF)/CBO

```

```
C
```

```
C CONCENTRACION DE ANHIDRIDO MALEICO
```

```
C
```

```

CM=UK1*CBS/(UK2+V/CG)
FCM=CM/CBO

```

```
C
```

```
C CALCULO DEL CALOR GENERADO
```

```

QR1=UK1*CBS*(-DH1)
QR2=UK2*CM*(-DH2)
QR3=UK3*CBS*(-DH3)
QR=QR1+QR2+QR3

```

```
C
```

C CALCULO DEL CALOR LIBERADO

$Q=BHM*AM*TCHK*VI$

IF(LE.EQ.2) GO TO 54

IF(Q.GE.QR) GO TO 112

54 CONTINUE

IF(LE.EQ.1) GO TO 60

C

C IMPRESION DE LOS VALORES QUE INTERACCIONAN CON TETA

WRITE(6,56) VI,UK2,UK3,CBS,CM,FCBT,FCM,QR1,QR2,QR3,QR,Q

56 FORMAT(5X,F6.4,1X,5(E8.3,1X),2(F4.2,1X),5(E8.3,1X)

*)

IF(Q.GE.QR) WRITE(6,58)

58 FORMAT(1H+,3X,"*")

60 CONTINUE

110 CONTINUE

112 CONTINUE

$TSTW=V1*K$

C

C CORRECCION POR TEMPERATURA

$TV1=TATW+273$

IF(LE.LT.2) GO TO 114

GO TO 116

114 $TMA=TV1+K$

$TMED=(TMA-273+K)/2$

$LE=LE+1$

IF(TSK.NE.TMA)LE=1

$TSUP= TSTW+K$

GO TO 28

115 CONTINUE

116 CONTINUE

118 CONTINUE

120 CONTINUE

130 CONTINUE

CALL EXIT

END

N O M E N C L A T U R A

A	Factor pre-exponencial de Arrhenius
A	Factor de velocidad
am	Area superficial (cm^2/gcat)
av	Area superficial externa (cm^2/cm^3)
a_r	Aceleración radial (cm/seg^2)
a_0	Aceleración tangencial (cm/seg^2)
C	Constante
Ci	Concentración (gm/cm^3)
Cs	Concentración en la superficie (gm/cm^3)
Cp	Capacidad calorífica ($\text{cal}/\text{gm}-^\circ\text{C}$)
D	Difusividad (cm^2/seg)
Dp	Diámetro de partícula (cm)
E	Energía de activación (cal/gmol)
F	Flujo másico del reativo
F_0	Fuerza tangencial (dina)
G	Velocidad másica
h	Coefficiente de transferencia de calor ($\text{cal}/\text{seg}-\text{cm}^2-^\circ\text{C}$)
jd	Factor de transferencia de masa
jh	Factor de transferencia de calor
k	Conductividad ($\text{cal}/\text{seg}-\text{cm}^2-(^\circ\text{C}/\text{cm})$)
k	Constante de velocidad ($\text{gmol}/\text{gcat-atm}$)
km	Coefficiente de transferencia de masa (cm/seg)
l	Longitud (cm)
l_a	Longitud del brazo (cm)

l_d	Espesor del brazo (cm)
l_z	Ancho del brazo (cm)
m	Masa (gm)
n	Orden de reacción
n	Número de brazos del reactor
P	Presión (atm)
PM	Peso Molecular (gm)
Pr	Número de Prandatl
P_0	Presión Tangencial (dina/cm^2)
Q	Calor removido (cal/seg)
Qg	Calor Generado (cal/seg)
R	Constante de los gases ideales (1.98)
Re	Número de Reynolds
r	Posición radial (cm)
rp	Velocidad de reacción (gmol/seg-gcat)
S	Esfericidad
Sc	Número de Schmidt
T	Toque (dina-cm), T_t Toque Total
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$, $^{\circ}\text{K}$, $^{\circ}\text{F}$, $^{\circ}\text{R}$)
T_b	Temperatura del Fluido ($^{\circ}\text{K}$)
T_s	Temperatura en la superficie catalítica ($^{\circ}\text{K}$)
t	Tiempo (seg)
U	Velocidad en la superficie catalítica (cm/seg)
V	Volumen del reactor (cm^3)
v	Gasto volumétrico (cm^3/seg)

W	Fracción masa del reactivo
w	Peso del catalizador en el reactor (gcat)
w	Velocidad angular (rad/seg)
x	Fracción mol
α	Factor de Ec. de Arrhenius
β	Factor pre-exponencial
ϵ_A	Factor de Lennard Jonnes
ϵ	Porosidad
μ	Viscosidad (gm/cm-seg) , (poise)
ρ	Densidad del fluido (gm/cm ³)
θ	Relación de Temperatura
θ	Coordinada cilíndrica
σ	Factor de Lennard Jonnes
Ω	Integral de Colisión
ΔP	Caída de Presión
ΔH	Calor de Reacción

B I B L I O G R A F I A

- 1.- ACETIS J. and Thodos, V52, N12, pg. 1003, Dic 1960
- 2.- BENNET C. O., AICHE, J. 1967, 12, 390
- 3.- BENNET C.O., Cutlp M. B., and Yand C. C., Chem. Engr.
1972, 22, 2255
- 4.- BERTY J. M., Mambrick J. O., Malone T. R. and Ullock D. S.
AICH Meeting, Ney Oleans, La. 1969
- 5.- BOER J. H. and Borg
pg. 919
- 6.- BRISK M. L., Day R. L., and Jonnes M. J. B., Trans. Inst.
Chem. Engr. 1968, 46, T3
- 7.- CARBERRY J. J. Ing. Eng. Chem. 1964 56 (11) 39
- 8.- CARBERRY J. J., Tajbl and D. G. Simons, J. B. Ind. Eng.
Chem. 1966 5, 171
- 9.- CHILTON T. H. and Colburn A. D. Ind. Eng. Chem. 26 (1183)
1934

- 10.- ERGUN S. Chem. Engng. Progr. 1952, 48, 89
- 11.- GELAIN C. Chimie et Ind. Genie Chim. 1969, 102, 984
- 12.- GARANIN V. I., Kurchi U. M. and Minachef Kh. M., Kinet Catal. 1967, 8, 605
- 13.- HARRISON D. P., Hall J. W. and Rase H. F., Ind. Eng. - Chem. 57 (1) 18 (1965)
- 14.- HOUGEN O. A., Ind. Engng. 1961, 53, 509
- 15.- LIVJERG H. and Villadsen J., Chem. Engng. Sci. 1971, 26, 1975
- 16.- MAYMO J. A. and Smith J. M., AICHE J. 12, 845 (1966)
- 17.- MEARS D. E., Ind. Eng. Chem. Process Develop 1971, 10, 541
- 18.- PEREIRA J. R. and Calderbank P. H., Chem. Eng. Sci., 1975 V30, 167
- 19.- RAMIREZ J. F. and Calderbank P. H., Chem. Eng. J. (1977) V14, p49

- 20.- RELYA D. L. and Pelmutter D. D., Ind. Eng. Chem. Progress Design Develop 1968, 7, 261
- 21.- WEERMAN Vern W. Jr., AIChE J. V20, N5, sep 1974, p833
- 22.- BLANCO Alvarez J. y Linarte R., "Diseño de Reactores Químicos", primera edición, edt. Trillas, 1978
- 23.- CARBERRY J. James, "Chemical and Catalytic Reacción", primera edición, Edt. MacGraw Hill, 1976
- 24 CRANE Company, "Flow of Fluids", quinceava Edición, 1976
- 25.- Hill G. Jr., "Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design", segunda edición, edt. John Wiley and Sons, 1977
- 26.- HUGEN O. A. K. M. Watson "Chemical Process Principle - - (Part. Three) Kinetics and Catalysis" ed. Wilen and Sons- 1954
- 27.- LEVENSPIEL Octava, "Chemical Reaction Engineering", segunda edición, edt. John Wiley and Sons Inc., 1972
- 28.- Norberto Alejandro Flores Coto "Montaje y Prueba de un sistema experimental para el estudio de catálisis heterogénea

gas-sol" Tesis (Fac. Química U.N.A.M., 1975).

- 29.- PERRY and Chilton, Chemical Engineer's Handbook, quinta edición, 1973, Mc Graw Hill
- 30.- REID and Praunitz, "Properties of Gases and Liquids", tercera edición, edt.
- 31.- SHERWOOD and Satterfield, "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", MIT Press Cambridge, Mass. 1970
32. SMITH J. M., "Chemical and Catalytic Reaction Engineering" segunda edición, edt. Mc Graw Hill 1970