

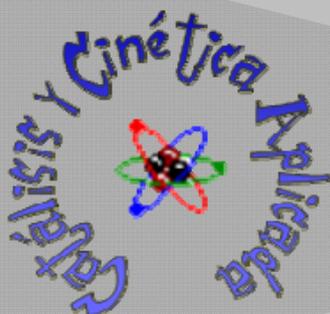
UNIVERSITAT DE BARCELONA

AMPLIACIÓN DE REACTORES QUÍMICOS

APUNTES

FIDEL CUNILL. MONTSERRAT IBORRA.

JAVIER TEJERO



2010

ERO

BIBLIOGRAFIA

1. ATKINSON, B. *Reactores bioquímicos*. Barcelona [etc.] : Reverté, cop. 1986.
2. BAILEY, JAMES E. (JAMES EDWIN), 1944-. ; OLLIS, DAVID F. *Biochemical engineering fundamentals*. 2nd ed. New York : McGraw-Hill, cop. 1986.
3. CARBERRY, JAMES J. *Chemical and catalytic reaction engineering*. New York [etc.] : McGraw-Hill, 1976. Ed. posteriors al CCUC.
4. CARBERRY, JAMES J. ; VARMA, ARVIND, Eds. *Chemical reaction and reactor engineering*. New York : Dekker, 1987.
5. DORAISWAMY, L. K. (LAXMANGUDI KHRISNAMURTHY) ; SHARMA, M. M. *Heterogeneous reactions : analysis, examples and reactor design*. New York : Wiley, 1984.
6. FOGLER, H. SCOTT. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. 3a ed. México : Pearson Educación, 2001.
7. FROMENT, GILBERT F. ; KENNETH B. *Chemical reactor analysis and design*. 2nd ed. New York : Wiley, 1990.
8. GIANETTO, AGOSTINO ; SILVESTON, PETER L., Eds. *Multiphase chemical reactors : theory, design, scale-up*. Washington : Hemisphere, cop. 1985.
9. KUNII, DAIZO ; LEVENSPIEL, OCTAVE. *Fluidization engineering*. Malabar (Fla.) : Krieger, 1969.
10. LEVENSPIEL, OCTAVE. *Ingeniería de las reacciones químicas*. 3a ed. México : Wiley, 2004.
11. LEVENSPIEL, OCTAVE. *El omnilibro de los reactores químicos*. Barcelona : Reverté, 1986. (Reimp. 2002).
12. NIelsen, JENS HOIRIS ; VILLADSEN, JOHN. *Bioreaction engineering principles*. New York etc.] : Plenum Press, cop. 1994.
13. ORHON, DERIN ; ARTAN, NAZIK. *Modelling of activated sludge systems*. Lancaster (Pa.) : Technomic, cop. 1994. SANTAMARÍA, J.M. Y COL. *Ingeniería de reactores* Madrid : Síntesis, 1999
14. SMITH, J.M. *Chemical engineering kinetics*. 3rd ed. Aukland Madrid: McGraw-Hill, 1981
15. TRAMBOUZE, P. ET AL. *Chemical reactors : design, engineering, operation*. Paris : Technip, 1988.
16. WESTERTERP, K.R. ET AL. *Chemical reactor design and operation*. Chichester: Wiley, 1984.

INDICE

1. REACTORES CATALITICOS DE LECHO FLUIDIZADO

- 1.1 Hidrodinámica de la fluidización
 - 1.1.1 Velocidad mínima de fluidización
 - 1.1.2 Velocidad de arrastre
 - 1.1.3 Expansión del lecho fluidizado
 - 1.1.4 Diámetro de burbuja
 - 1.1.5. Diseño del distribuidor de gas
- 1.2. Modelo de burbujeo de Kunii-Levenspiel
- 1.3. Diseño de reactores catalíticos de lecho fluidizado
- 1.4. Diseño de reactores catalíticos de lecho móvil.

Problemas

2. REACTORES PARA REACCIONES GAS-SÓLIDO NO CATALÍTICAS

- 2.1 Reactores de lecho móvil.
 - 2.1.1 Flujo en pistón de sólidos con partículas de un sólo tamaño y composición uniforme del gas.
 - 2.1.2 Flujo en pistón de sólidos con partículas consistentes de tamaños diferentes y composición uniforme del gas.
 - 2.1.3 Flujo en pistón de las partículas sólidas y gas en flujo en pistón de composición variable.
- 2.2 Reactores de lecho fluidizado
 - 2.2.1 Flujo de mezcla perfecta con partículas de un sólo tamaño y composición uniforme del gas.
 - 2.2.2 Flujo de mezcla perfecta con partículas de diversos tamaños y composición uniforme del gas.
 - 2.2.3 Lecho fluidizado con arrastre de finos
 - 2.2.4. Composición del gas variable.
- 2.3 Reactores de lecho fijo: operación semicontinua
- 2.4 Reactores para reacciones instantáneas
 - 2.4.1 Cargas de sólidos: lecho de relleno y lecho fluidizado sin cortacircuito de gas en forma de grandes burbujas
 - 2.4.2 Flujo en pistón de gases y sólidos en contracorriente: lecho móvil
 - 2.4.3 Flujo en pistón de gases y sólidos en cocorriente y corriente cruzada: lecho móvil

Problemas

3. REACTORES PARA REACCIONES FLUIDO-FLUIDO

- 3.1 Diseño de columnas de relleno
 - 3.1.1 Hidrodinámica columnas de relleno
 - 3.1.2 Coeficientes de transferencia de materia en columnas de relleno.
 - 3.1.3 Diseño de columnas de relleno para regímenes A,B,C o D: reacciones rápidas
- 3.2 Diseño de columnas de borboteo para reacciones lentas.
 - 3.2.1 Modelo de flujo:MP para ambas fases
 - 3.2.2 Modelo de flujo:FP para ambas fases
 - 3.2.3. Modelo de flujo: gas en FP y líquido MP
 - 3.2.4. Modelo de flujo: gas en FP y líquido entre MP y FP

- 3.3 Diseño de tanques agitados considerando el flujo ideal MP en las dos fases. Reacciones lentas, regímenes E y F. Sistemas Gas-líquido y líquido-líquido.
- 3.4 Determinación de la cantidad de gas (holdup), el diámetro de burbuja, el área interfacial y β en columnas de burbujeo y tanques agitados
 - 3.4.1 Columnas de borboteo
 - 3.4.2 Tanques agitados
 - 3.4.3 Tanques agitados líquido-líquido
- 3.5 Diseño de reactores semicontinuos G-L

Problemas

4. REACTORES MULTIFASICOS GAS-LIQUIDO-SOLIDO CATALITICO

- 4.1 Diseño de reactores con el sólido en suspensión (slurry).
 - 4.1.1 Columnas de borboteo con sólidos en suspensión (slurry)
 - 4.1.2 Reactores tanque agitado
- 4.2 Diseño de reactores de lecho fijo.
 - 4.2.1. Reactor de lecho fijo y flujo en cocorriente descendente

Problemas

5. REACTORES BIOQUÍMICOS

- 5.1 Enzimas, microorganismos y procesos
 - 5.1.1 Cinética enzimática
 - 5.1.2. Cinética microbiana
- 5.2. Reactores bioquímicos.
 - 5.2.1. Características y tipos de fermentadores
- 5.3. Bioreactor tanque agitado continuo.
 - 5.3.1. Cinética de Monod sin envenenamiento. Cinética controlada por el sustrato y estado estacionario
 - 5.3.2. Influencia de la velocidad de dilución. Cálculo del lavado del bioreactor
 - 5.3.3. Condiciones óptimas de operación.
 - 5.3.4. Estimación de constantes cinéticas
 - 5.3.5. Recirculación de células
 - 5.3.6. RCTA con cinética de Monod y envenenamiento por producto
- 5.4. Fermentadores tubulares con flóculos
 - 5.4.1 Cinética controlada por el sustrato.
 - 5.4.2 Fermentador tubular con recirculación y cinética de Monod
 - 5.4.3 Fermentador tubular con envenenamiento. Cinética controlada por el producto.
 - 5.4.4 Fermentador tubular con recirculación y envenenamiento
- 5.5 Comparación de bioreactores

Problemas

1. REACTORES CATALITICOS DE LECHO FLUIDIZADO

1.1 Hidrodinámica de la fluidización

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

En la figura 1.1-1 se observan sucesivos estados del sistema gas-sólido a medida que aumenta la velocidad de paso del gas. En el estado (a), el lecho de partículas permanece estático comportándose como un lecho fijo. En el (b), el lecho está expandido con una distribución relativamente uniforme de las partículas, que, a su vez, presentan un movimiento caótico. No se observan burbujas de ningún tipo y tamaño. En el estado (c), correspondiente a velocidades del fluido mayores que en (a) y (b), el lecho se ha vuelto a expandir debido a la presencia de burbujas de fluido. En el estado (d), debido a la elevada velocidad se forman grandes burbujas que pueden llegar a ocupar todo el diámetro del reactor, y se puede iniciar ya el arrastre de las partículas. Finalmente en (e), se muestra el arrastre de las partículas fuera del reactor.

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

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

Por otro lado, dado que se comporta como un

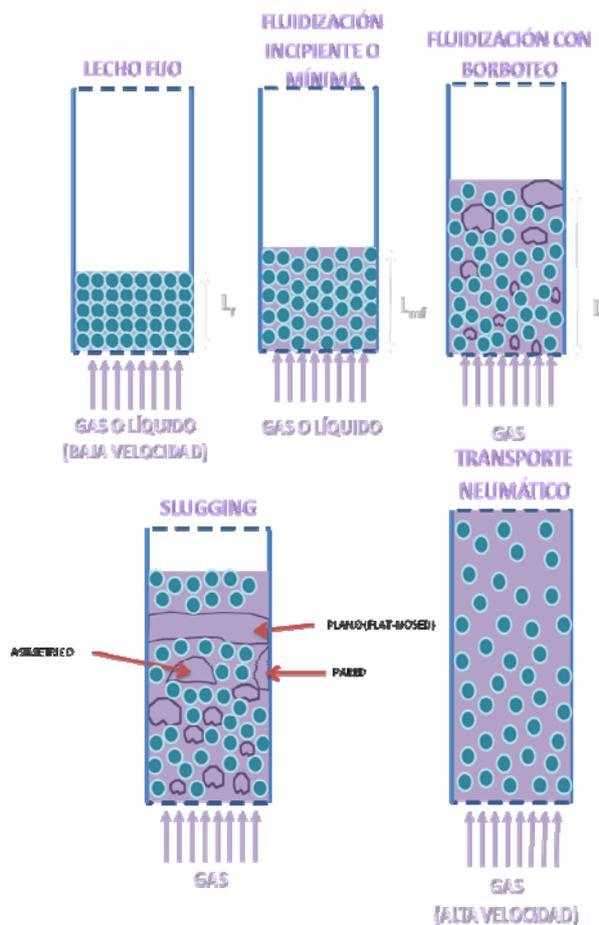


Figura 1.1-1: Varios estados de contacto entre carga sólidos y un fluido

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

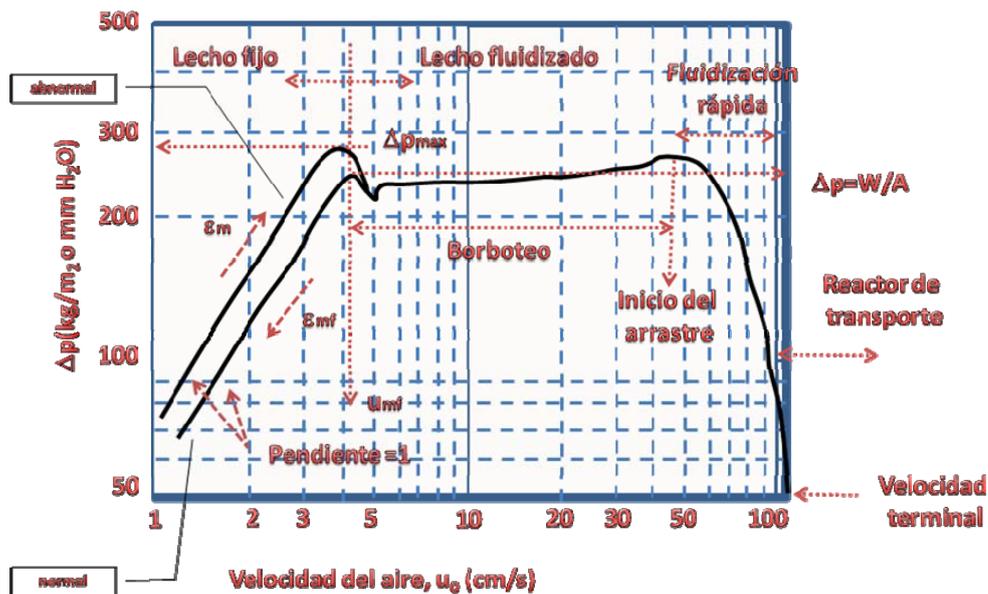


Figura 1.1-2 : Pérdida de presión a lo largo del lecho en función de la velocidad del gas.

Por lo que hace referencia a la pérdida de presión en el lecho hasta que aparece la fluidización, los lechos fluidizados con un gas presentan dos tipos de comportamiento. Puede suceder que enseguida que se alcance la velocidad mínima de fluidización aparezcan burbujas (en este caso la velocidad mínima de borboteo es igual a la mínima de fluidización) la curva de pérdida de presión es "normal" como se observa en la figura 1.1-2. Sin embargo, a veces, una vez sobrepasada la velocidad mínima de fluidización el lecho continúa expandiéndose de forma "abnormal" hasta que se alcanza la velocidad mínima de borboteo, u_{mb} , momento en el cual el lecho se colapsa pasando a ser "normal".

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

Una vez fluidizado, a medida que la velocidad del gas crece, crece también el tamaño de las burbujas por el efecto de la coalescencia de éstas pudiendo llegar a tener un diámetro tan grande como el del reactor. Estas burbujas se denominan glóbulos o "slugs" y constituyen una gran canalización de paso de gas (bypass) y conllevan grandes fluctuaciones del lecho y de la pérdida de presión. Se admite la presencia de la globalización o slugging cuando el diámetro efectivo de burbuja excede un tercio del diámetro del lecho. La hidrodinámica de los glóbulos es muy distinta a la de las burbujas pequeñas, así, por ejemplo, tienen una menor velocidad. Se pueden formar diferentes tipos de slugs (Figura 1.1-3):

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

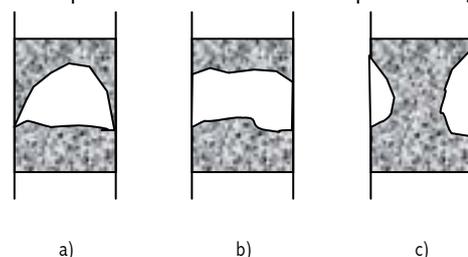


Figura 1.1-3: Diferentes tipos de "slugs"

Este fenómeno junto con el de las canalizaciones suelen originarse en los reactores de laboratorio, y es necesario tener en cuenta que el no realizar una descripción realista de la hidrodinámica puede llevar a modelizaciones que conducen al fracaso en el proceso de escalado. La canalización del gas en forma de burbujas provoca que la conversión del lecho fluidizado catalítico tenga valores inferiores a las de flujo en pistón e incluso inferiores a las de mezcla perfecta.

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

Con la siguiente Figura 1.1-4, construida por Geldart ("Types of Gas Fluidization", Powder Tech. pp.284-292 (July 1973)), se puede dilucidar el tipo de fluidización que se puede alcanzar a partir del diámetro medio equivalente de partícula (ya que normalmente se tiene una distribución de tamaños de partícula de tipo gaussiana) y las densidades del fluido y del sólido (de la densidad aparente). Es necesario señalar que el trabajo original es sólo aplicable a condiciones ambientales.

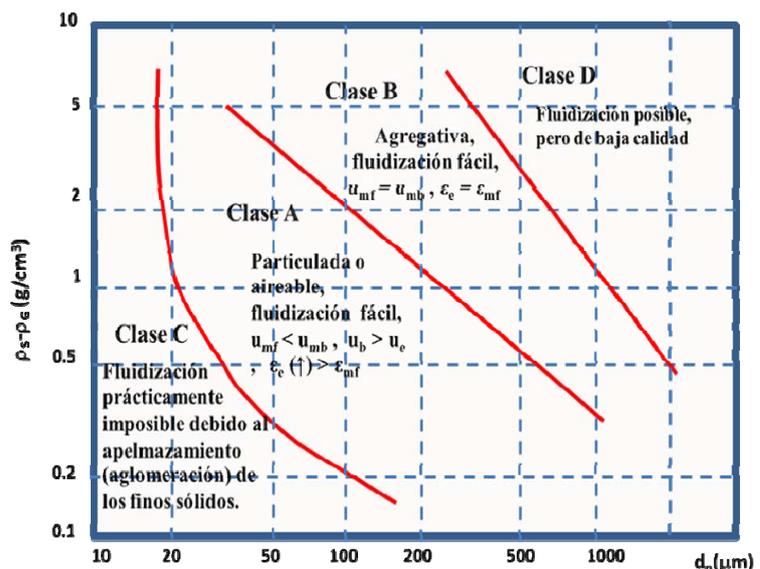


Figura 1.1-4: Clasificación de Geldart de los lechos fluidizados

Clase A: (Aireables)

Fluidización fácil: corresponde a la fluidización de partículas pequeñas (30-150 μm) y de baja densidad ($<1500 \text{ kg/m}^3$).

Tiene un comportamiento "anormal", $u_{mb} > u_{mf}$, la velocidad de las burbujas es mayor que la de la fase densa, $u_b > u_e$, y la fracción de huecos en la emulsión crece con la velocidad del fluido, $\epsilon_e > \epsilon_{mf}$. Ejemplo: el catalizador de un cracking. Los procesos en los que se trabaja en esta clase tienen un mayor coste de catalizador debido al pequeño tamaño.

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

Clase C: (Cohesivos) corresponde a polvos ($d_p < 30 \mu\text{m}$ y cualquier densidad) con gran capacidad de cohesión formando agregados que difícilmente se fluidizan y dan lugar a canalizaciones. El considerar que en un lecho fluidizado las partículas flotan y no interaccionan entre ellas es válido sólo para partículas relativamente grandes. Para partículas

suficientemente pequeñas aparecen fuerzas de Van der Waals y capilares (que pueden resultar de la condensación de vapor de agua presente en el aire de fluidización. Con una humedad inferior al 8% no aparecen) que las mantienen unidas. Ejemplo: talco, harina, cemento.

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

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

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

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

1.1.1 Velocidad mínima de fluidización

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

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

$$\frac{\Delta P}{L_m} = A' \left(\frac{\varepsilon_{pm}^2}{(1 - \varepsilon_{pm})^3} \right) \left(\frac{\mu_f u_{mf}}{d_p^2} \right) + B \left(\frac{\varepsilon_{pm}}{(1 - \varepsilon_{pm})^3} \right) \frac{\rho_f u_{mf}^2}{d_p} = (\rho_p - \rho_f) \varepsilon_{pm} g$$

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

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

ρ_p = densidad de partícula

$$\bar{d}_p = \left(\sum \frac{\Delta x_i}{\frac{d_{i-1} + d_i}{2}} \right)^{-1} \text{ de la curva acumulativa}$$

Δx_i = fracción másica entre dos tamaños

Haciendo la expresión adimensional (multiplicando por $\rho_F \cdot d_p^3 / (\mu_F^2 \cdot \epsilon_{pm})$), y si se usan los valores experimentales de los parámetros A' ($\epsilon_{pm} / (1 - \epsilon_{pm})^3$) y B ($1 / (1 - \epsilon_{pm})^3$), los cuales suelen tener respectivamente un valor cercano a 1650 y 24.5, respectivamente, se obtienen las siguientes expresiones en las que aparecen dos números adimensionales, el número de Reynolds y el de Arquímedes:

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

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

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

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

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

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

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

$\phi_s = 1$ esfera, $0 < \phi_s < 1$ otras formas

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

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

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

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

1.1.2 Velocidad de arrastre

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

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

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

de donde, en función de C_D , se tiene

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

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

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

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

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

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

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

1.1.3 Expansión del lecho fluidizado

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

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

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

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

1.1.4 Diámetro de burbuja

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

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

Para el diseño de este tipo de reactores se requiere calcular el diámetro efectivo de las burbujas y en ausencia de datos experimentales se puede tomar $d_{b,ef} = d_{te}$, o bien el que se indica en la figura 1.1.4-1.

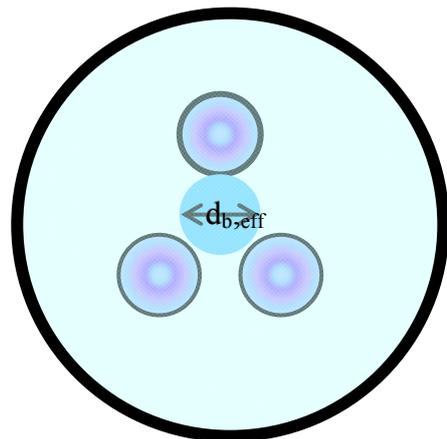


Figura 1.1.4-1: Diámetro efectivo de burbuja en la presencia de dispositivos internos verticales

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

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

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

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

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

Como se muestra en la figura 1.1.4-2 las burbujas de gas se forman en el distribuidor, formándose posteriormente una zona de crecimiento de burbujas, con burbujas pequeñas que coalescen, y una zona posterior de burbujas grandes.

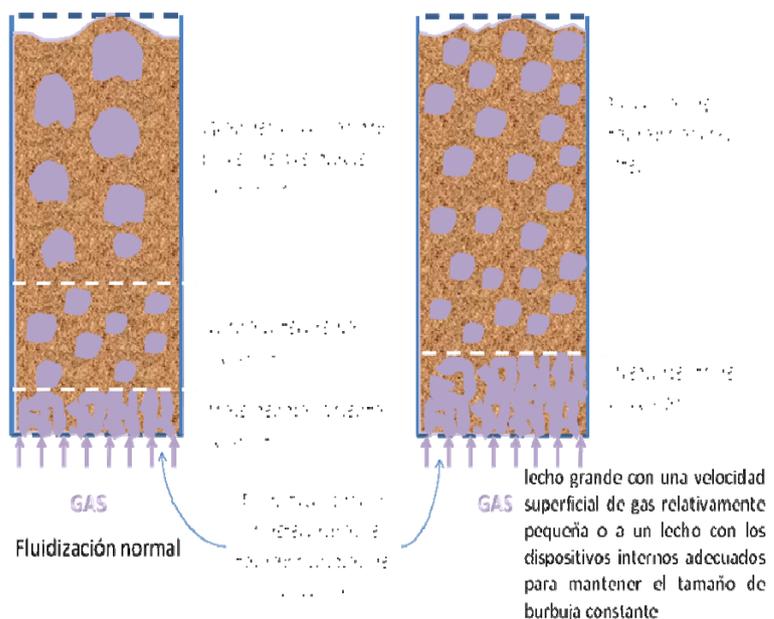


Figura 1.1.4-2: Diferentes estados de fluidización

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

$$d_b = \frac{1.5u_b}{n} \left(\frac{u_o - u_{mf}}{u_b - u_{mf}} \right) \left(\frac{1.5}{n} \right) (u_o - u_{mf}). \quad \text{Para burbujas pequeñas} \quad d_b = \frac{1.5u_b}{n} \left(\frac{u_o - u_{mf}}{u_b + 3u_{mf}} \right)$$

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

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

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

Plato poroso $d_{bo} = 0.00376 (u_o - u_{mf})^2$

Plato perforado $d_{bo} = 0.347 \left[\frac{A (u_o - u_{mf})}{n_d} \right]^{0.4}$

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

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

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

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

n_d = número perforaciones por cm^2

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

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

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

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

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

1.1.5. Diseño del distribuidor de gas

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

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

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

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

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

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

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

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

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

En la figura 1.1.5-1 se esquematizan diversos tipos de distribuidor. Desde el punto de vista de la uniformidad de fluidización el más adecuado es el plato poroso, seguido del perforado y el de rejillas. Si es necesario retirar parte de sólidos por el fondo, el acceso del gas al distribuidor es cónico. En este caso, la influencia del ángulo es considerable, siendo recomendable un valor próximo a los 50°. El plato puede ser plano (es lo ideal) o cóncavo o convexo si consideraciones de orden mecánico lo aconsejan. Sin embargo, estos dos últimos tipos provocan erosión del plato y circulación preferente del gas.

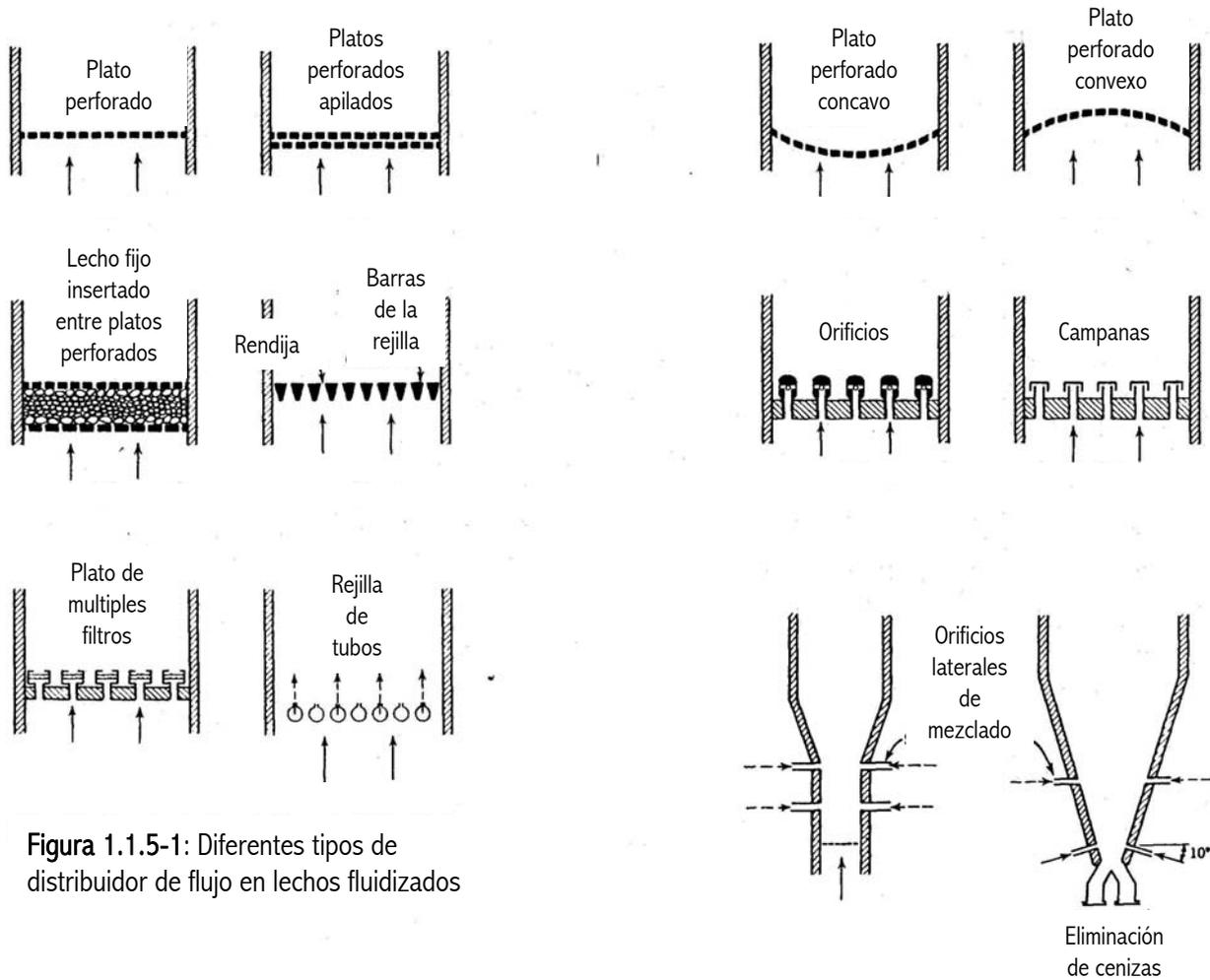


Figura 1.1.5-1: Diferentes tipos de distribuidor de flujo en lechos fluidizados

1.2. Modelo de burbujeo de Kunii-Levenspiel

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

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

Los modelos más simples son los fundamentados en el flujo ideal de una sola fase en la que se considera que todo el volumen del reactor tiene una concentración uniforme de catalizador. No dan buenos resultados, presentándose grandes desviaciones entre las previsiones y los resultados experimentales. Como máximo se puede obtener previsiones cercanas a las de flujo en pistón y como mínimo pueden presentarse previsiones incluso más bajas que las correspondientes al flujo ideal de mezcla perfecta, en particular para tamaños elevados de las burbujas. Los modelos de flujo no ideal con un solo parámetro tampoco suelen dar resultados satisfactorios, ya que son incapaces de predecir conversiones por debajo de la de mezcla perfecta.

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

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

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

En el modelo del lecho de borboteo se supone:

1. Las burbujas son del mismo tamaño y están distribuidas uniformemente en el lecho
2. El flujo de gas en las proximidades de las burbujas ascendentes se ajusta al modelo de Davidson (ver figura 1.2-1), en el que cada burbuja arrastra consigo una estela de sólidos, creando una circulación de sólidos ascendente detrás de la burbuja y descendente en la emulsión.
3. El gas de la burbuja permanece mucho en la misma, penetrando solo una pequeña distancia en la emulsión. La región de penetración se denomina nube.
4. La emulsión se mantiene en condiciones de fluidización mínima (es decir, la velocidad relativa del gas y del sólido permanecen invariables). Se suele considerar cierta esta última afirmación, pero es necesario recordar que hay casos en los que no lo es, como, por ejemplo, en la fluidización del grupo A y en la operación a elevada presión.

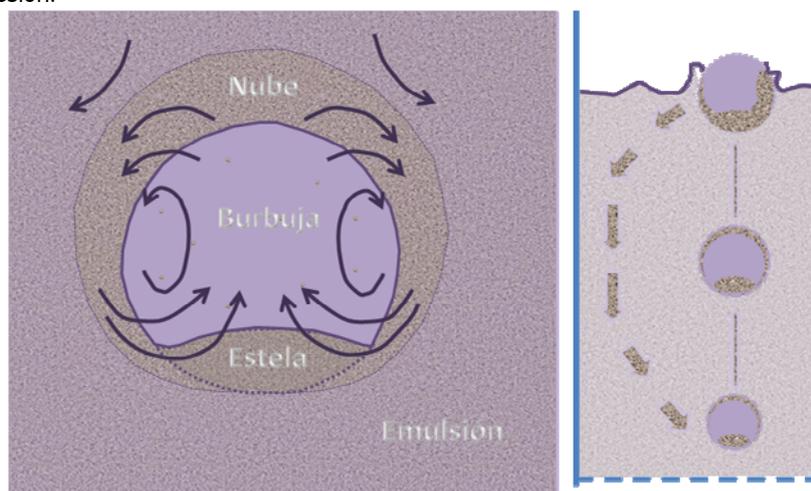


Figura 1.2-1: Modelo de Davison

En general, los lechos fluidizados catalíticos usan tamaños de partícula pequeños por lo que requieren bajas velocidades de flujo del gas, condiciones en las que se pueden formar burbujas de tamaño relativamente constante y distribuidas uniformemente, las cuales además tienen una velocidad bastante más grande que la emulsión, es decir, son "rápidas" ($u_{br} \gg u_0$, o $u_b \gg 5 u_{mf}$), y se suelen ajustar al modelo de Davidson. En el resto del capítulo se considerará que el régimen de burbujas pertenece a este último caso.

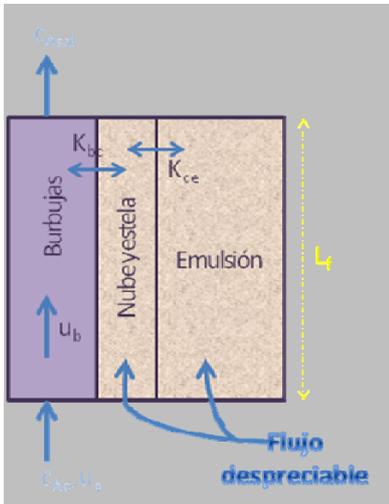


Figura 1.2-2: Modelo de Flujo y transferencia

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

$$\frac{q_G}{A} = u_{mf} + \frac{q_b}{A} = u_0$$

La expresión anterior corresponde a una situación ideal (teoría de las dos fases) que suele sobrestimar el caudal de gas en la fase burbujas. Si la velocidad del gas es suficientemente grande, $u_0/u_{mf} > 3$, la velocidad del gas en la emulsión es despreciable frente a la de las burbujas, por lo que se puede considerar que el flujo de gas a través del lecho se produce solo por las burbujas y, por tanto, que la conversión total del gas se corresponde con el de las burbujas (Figura 1.2-2).

La pérdida de presión necesaria en el lecho hace que el gas se expanda (disminuye su densidad) al ascender. Por tanto, el caudal y la velocidad aumentan con la altura. Puesto que u_{mf} es muy poco sensible a la densidad, resulta un aumento en la velocidad de flujo de la fase de burbujas con la altura. Esto se tiene que tener en cuenta sólo para lechos muy altos, de material muy denso, o cuando se opera a presión subatmosférica. Es despreciable para $u_0 \gg u_{mf}$.

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

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

Cuando hay presentes muchas burbujas, esta velocidad se ve afectada por otros factores. Por un lado, cuanto mayor es el número de burbujas menor es el efecto del rozamiento que afecta a cada una de ellas, y las burbujas presentan un efecto de arrastre colectivo. Y como el número de burbujas aumenta con la velocidad total del gas u_0 , la velocidad de ascenso de la burbuja debe de aumentar al hacerlo dicha magnitud. Por otro lado, la viscosidad del gas, y el tamaño y densidad del sólido también deberían de afectar a la velocidad de ascenso. Estos últimos factores afectan también a la velocidad mínima de fluidización, de modo que esta velocidad podría ser representativa de la influencia de conjunto mencionado. Así, se puede concretar en que un aumento de la velocidad mínima de fluidización tiende a reducir la velocidad de ascenso de las burbujas. Extendiendo a sistemas gas-sólido los resultados que había obtenido en sistemas líquido-sólido, Davidson propuso que la velocidad de ascenso de un conjunto de burbujas se podría estimar mediante la relación

$$u_b = u_{br} + (u_0 - u_{mf})$$

La relación es empírica pero da bastante buenos resultados.

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

ocupada por las burbujas sin contar las estelas

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

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

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

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

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



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

$$\text{Entonces se tiene,} \quad A (1 - \delta - \alpha\delta) u_s \rho_{se} = \alpha \delta u_b A \rho_{se}$$

Siendo A el área transversal y ρ_{se} la densidad aparente de sólido en la fase emulsión y estela. Aislado la velocidad de sólidos se obtiene,

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

El balance de materia del gas es

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.3. Diseño de reactores catalíticos de lecho fluidizado

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

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

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

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

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

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

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

➤ Balance del gas reactivo A en la burbuja:

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

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

- Balance de A en el conjunto nube y estela:
(Entrada de A a nube y estela) = (Reacción de A en nube y estela) + (Transporte fase emulsión)

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

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

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

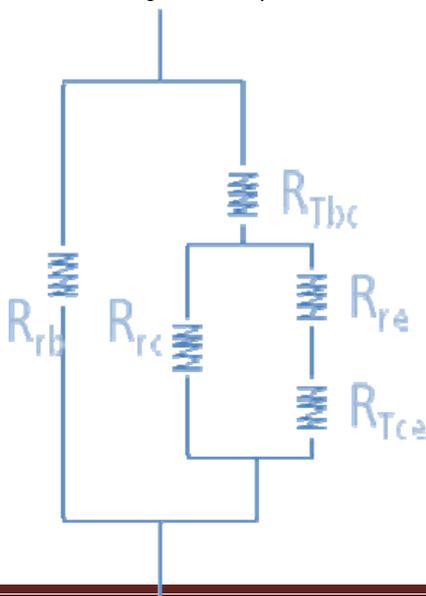
Eliminando las concentraciones de interfase entre las expresiones anteriores se obtiene

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$(\text{Sólido en el lecho fijo}) = (\text{Sólido en el lecho fluidizado})$$

$$A \rho_p L_r (1 - \varepsilon_r) = A \rho_p L_{fluid} (1 - \varepsilon_f)$$

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

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

utilizando unidades

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

es decir,

$$\varepsilon_f = \delta \cdot 1 + (1 - \delta) \cdot \varepsilon_{mf}$$

operando se obtiene

$$1 - \varepsilon_f = (1 - \varepsilon_{mf}) (1 - \delta)$$

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

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

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

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

Si ahora se tiene en cuenta la relación

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

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

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

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

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

El tamaño de burbuja es el parámetro principal del modelo de Kunii-Levenspiel. En la figura 1.2-3 muestra que valores elevados de d_b proporcionan conversiones pequeñas debido al gran bypass de las burbujas. Como se observa las conversiones pueden ser incluso inferiores a las obtenidas en un reactor de mezcla completa. En los reactores industriales debido al gran caudal se suelen formar lechos con grandes burbujas con un elevado bypass y un comportamiento deficiente. Para reducir y controlar el tamaño de las burbujas es conveniente para estos reactores introducir accesorios internos.

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

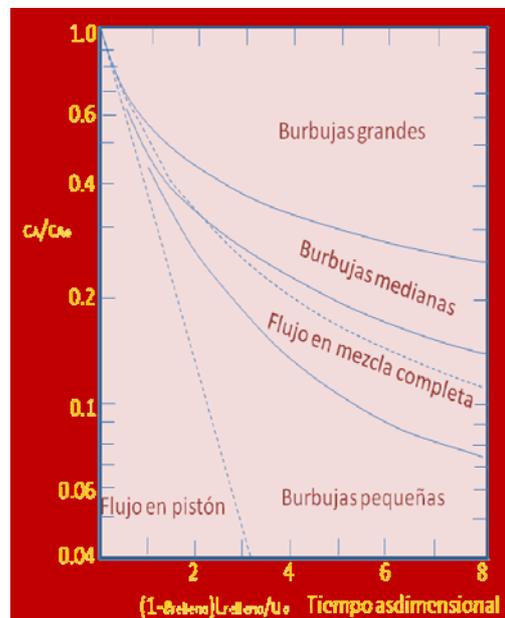


Figura 1.2-3 : Conversión según el tamaño de burbuja.

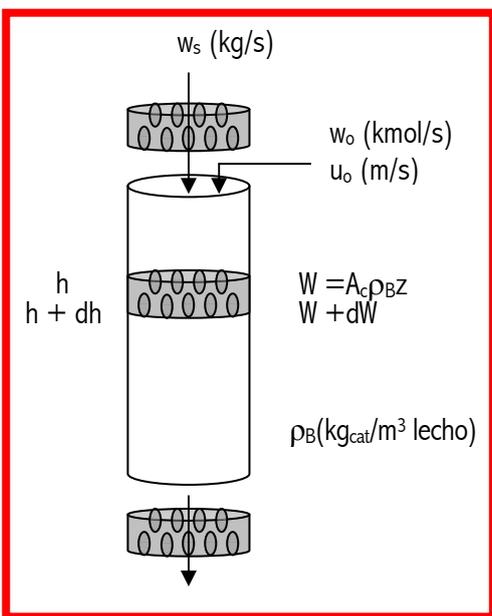
1.4 Diseño de reactores catalíticos de lecho móvil.

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

operar es poco frecuente.

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

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



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

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

$$0 = w_{A0} dX_A + r_A dW_{cat}$$

$$w_{A0} \frac{dX_A}{dW_{cat}} = -r_A = a(t) [-r_A(t=0)]$$

$$k \cdot f(c_i)$$

La velocidad de reacción depende de la actividad del catalizador y ésta del tiempo de contacto entre el sólido y el gas. Por tanto, es necesario relacionar el tiempo de contacto con la cantidad y caudal de catalizador. Para un reactor de lecho móvil en cocorriente si el sólido circula con un caudal w_s a una distancia h del reactor, admitiendo flujo en pistón, la permanencia del sólido en el reactor, y, por tanto, el tiempo de contacto entre gas y sólido igual al de la permanencia del sólido en el reactor, se determina de la relación $t = W_{cat}/w_s = W/w_s$. La velocidad del sólido y la del gas son independientes, y en consecuencia los tiempos de residencia del sólido y del gas no tienen porque coincidir. Diferenciando esta última expresión y considerando una cinética de desactivación independiente de la concentración de reactivos y productos (desactivación por modificación estructural o sinterización de la superficie del catalizador debida a la exposición a condiciones extremas) se obtiene

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

$$t = \frac{W_{cat}}{w_s}$$

$$dt = \frac{dW_{cat}}{w_s} = \frac{dW}{w_s}$$

$$-\frac{da}{dW} = \frac{k_d}{w_s} \cdot a^n$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$\frac{4}{D r_B}$

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

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

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

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

Problemas

1.1 Se está utilizando un reactor de lecho fluidizado a nivel de planta piloto para estudiar una determinada reacción química. El diámetro del reactor es 91'4 cm y se tratan $28'3 \cdot 10^3$ cm³/s de un alimento gaseoso a las condiciones de operación de la reacción. El diámetro medio de las partículas es 100 μm. La altura de lecho en condiciones de fluidización es 91'4 cm. El distribuidor es una placa porosa. Determinar la cantidad (kg) de catalizador presente en el lecho.

Datos adicionales: $\phi_s = 0'7$ $\rho_F = 1'07 \cdot 10^{-3}$ g/cm³ $\rho_p = 1'3$ g/cm³ $\mu_F = 1'5 \cdot 10^{-4}$ poise (g/cm · s)

Res.: 308 kg

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

Datos: $u_{mf} = 3.2$ cm/s $\varepsilon_{mf} = \varepsilon_r = 0.5$ $D = 0.204$ cm²/s $\alpha = 0.34$

Res.: 71.9 %

1.3. Un reactante A gaseoso desaparece por reacción de primer orden $A \rightarrow R$ en un lecho fluidizado con borboteo vigoroso con una conversión del 50%. Si se duplica la cantidad de catalizador en el lecho permaneciendo las demás magnitudes constante incluyéndose el tamaño medio de burbuja, estimase la conversión resultante.

Res.: 75 %.

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

Res.: 2.8m

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

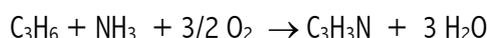
Comprobando que se puede aplicar el modelo de Kunii-Levenspiel ($d_b \ll d_{\text{reactor}}$ y borboteo rápido, $u_{br} \gg u_{mf}$)

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

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

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

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



El aliment contiene C_3H_6 i NH_3 en proporción estequiometrica y con un 20% en exceso de aire (79% molar en N_2 y 21% en O_2). La conversión a alcanzar respecto al propeno es 70%, la temperatura de trabajo 400 °C, la presión 2

bar y la fracción de días en operación 0,94. Calcular el diámetro y la altura del reactor fluidizado. Comparar con la cantidad de catalizador que haría falta si el reactor (suponer densidad constante) fuese:

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

Datos: $d_b = 0,1 \text{ m}$; $d_p = 0,05 \text{ mm}$; $\rho_p = 2500 \text{ kg m}^{-3}$; $\mu = 1,44 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-1}$; $u_{mf} = 0,002 \text{ m s}^{-1}$; $\alpha = 0,6$; $D = 0,14 \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ a $400 \text{ }^\circ\text{C}$; $\varepsilon_r = 0,5$; $\varepsilon_{mf} = 0,6$; $k = 1,0 \text{ s}^{-1}$; $u_o = 720 \text{ m h}^{-1}$; $\gamma_b = 0,004$

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

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

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

La desactivación del catalizador es independiente de la concentración de la fase gas y es de primer orden ($n=1$) y una constante de 0.72 min^{-1} . El alimento se halla diluido con nitrógeno por lo que se puede aproximar y considerar que la variación de volumen es despreciable. El reactor tiene 22 kg de catalizador que se mueven a 10 kg/min . El gasoil se alimenta a 30 mol/min con una concentración de 0.075 mol/dm^3 . Determinar la conversión que se alcanza.

Res.: 55%

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

$$r_d = k_d a^2$$

$$-r_T = k P_T a$$

$$k = 0.02 \text{ mol} / (\text{h} \cdot \text{g} \cdot \text{atm})$$

$$k_d = 1.6 \text{ h}^{-1}$$

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

Res.: 26.4%

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

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

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

1.10 La reacción elemental e isoterma en fase gas, $A \rightarrow B + C$, se lleva a cabo en un reactor catalítico de lecho móvil. El catalizador se desactiva por sinterización con una cinética de orden 2. El lecho contiene 100 kg de catalizador y su caudal se ajusta de modo que la actividad de salida sea $\frac{1}{4}$ de la de entrada. La constante de velocidad de reacción específica con catalizador fresco es $10^{-4} \text{ dm}^3/\text{g}_{\text{cata}} \cdot \text{s}$. El reactor se alimenta con un caudal de $2'22 \text{ dm}^3/\text{s}$ con reactante puro cuya concentración es $0'005 \text{ mol}/\text{dm}^3$. El tiempo de residencia del catalizador es de 5 minutos.

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

Datos: $\rho_s = 1500 \text{ kg}/\text{m}^3$

$M_A = 78'11 \text{ g}/\text{mol}$

$\mu = 2 \cdot 10^{-4} \text{ kg}/\text{m} \cdot \text{s}$

$d_p = 8 \cdot 10^{-5} \text{ m}$

Res.: 1. 75.5 % 2. 0.087 m^3

1.11 La reacción elemental $2A \rightarrow 2B$ se lleva a término en el reactor de lecho móvil con una importante pérdida de actividad del catalizador. La desactivación es de primer orden. El reactivo puro A entra en el reactor a la temperatura de 400 K, con una concentración de $2 \text{ mol}/\text{L}$ y un caudal de $4 \text{ mol}/\text{s}$. La cantidad de catalizador (100 kg) es tal que la actividad a la salida del reactor es 0'1. A 400K la constante cinética es $0'045 \text{ L}^2/\text{mol} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}_{\text{cata}}$.

1. ¿Cuál es la conversión a la salida?
2. ¿Cómo se podría llegar a una conversión del 70%?

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

1.12 El craqueo en fase gaseosa de un gasoil ligero: $\text{gasoil (g)} \rightarrow \text{productos (g)} + \text{coc (s)} (A \rightarrow B)$

Se lleva a término en un reactor de transporte que contiene un catalizador que se desactiva como a consecuencia de la formación de coque. La reacción se efectúa a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. La concentración de entrada de A es $0.2 \text{ kmol}/\text{m}^3$. Las partículas catalíticas se mueven a la velocidad media $u_s = u_g = 7.5 \text{ m}/\text{s}$. El modelo cinético es del tipo LHHW y separable respecto a la desactivación

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

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

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

con $A = 7.5 \text{ s}^{-1}$. Suponer volumen constante y despreciar la pérdida de presión y las variaciones de temperatura.

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

Res: 2. $z = (\exp[7.5/8(0'6X_A - \ln(1-X_A))] - 1) - 1$; 3. $z = 27.3 \text{ m}$; 4. $X_A = 79.8\%$

2. REACTORES PARA REACCIONES GAS-SÓLIDO NO CATALÍTICAS

Las reacciones gas-sólido no catalíticas se caracterizan porque el sólido es el reactante de referencia sobre el cual se fija la conversión a obtener. Industrialmente están muy extendidas y son muy importantes. La combustión o gasificación del carbón y la tostación de minerales son claros ejemplos de este tipo de reacciones. En la Tabla 2.1 se presentan tipos y ejemplos de las mismas, mientras que en la Figura 2.1 se presentan las tecnologías más utilizadas en la práctica.

Tabla 2.1: Tipos y ejemplos de reacciones gas-sólido no catalíticas

Tipo	Ejemplos
SÓLIDO+GAS ↔ SÓLIDO+GAS	$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$ $Fe_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Fe + 4H_2O$ $NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$ $2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2$ $2CuS + 3O_2 \rightarrow 2CuO + 2SO_2$
SÓLIDO ↔ SÓLIDO+GAS	$CO_3Ca \rightarrow CaO + CO_2$
GAS+SÓLIDO ↔ GAS	$C + O_2 \rightarrow CO_2$ $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ $Si + 2H_2 \rightarrow SiH_4$
SÓLIDO → SÓLIDO	transformaciones alotrópicas
GAS+SÓLIDO → SÓLIDO+SÓLIDO	$CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C$
LÍQUIDO+SÓLIDO → LÍQUIDO+SÓLIDO	fertilizantes superfosfatos

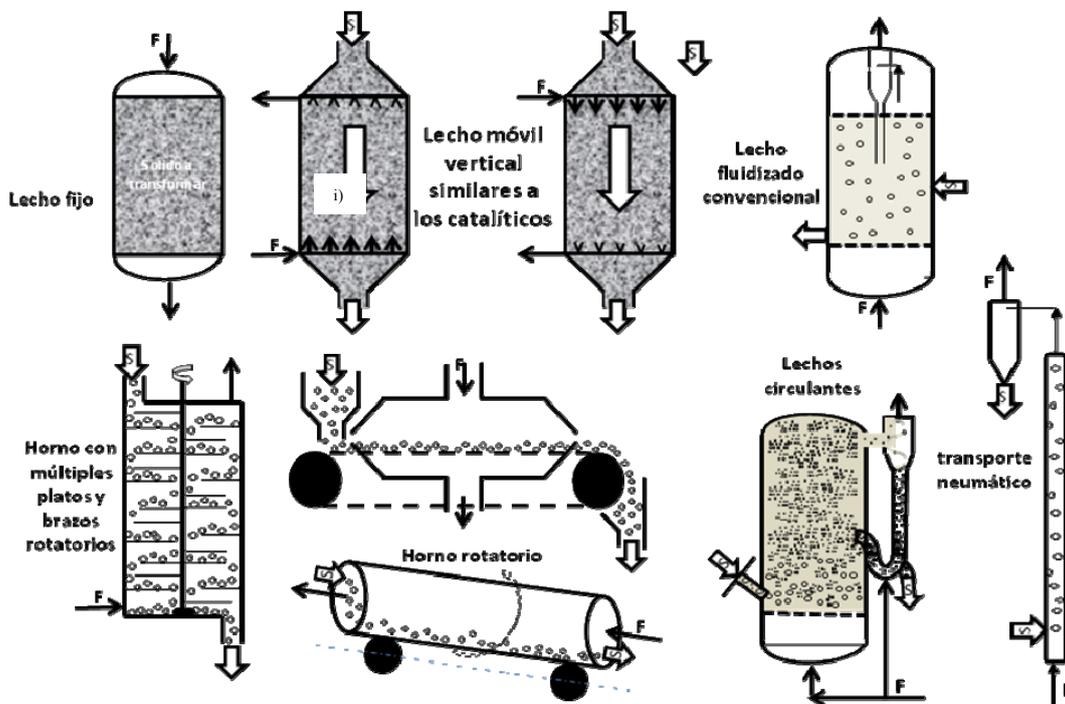


Figura 2.1: Tipos de reactores más utilizados en las reacciones gas-sólido no catalíticas.

Las principales aplicaciones de dichas tecnologías son las siguientes:

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

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

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

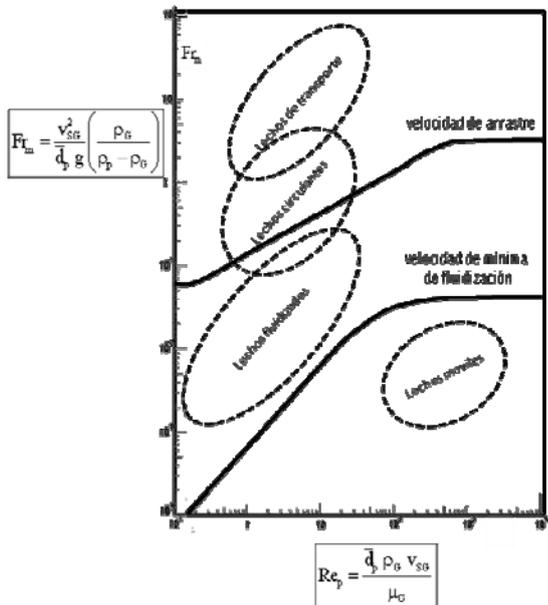


Figura 2.2: Campos de aplicación de los lechos móviles, fluidizados, circulantes y de transporte (Trambouze, P. et al. "Chemical Reactors. Design/Engineering/Operation". Paris, Ed.Technip, 1988)

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

Atendiendo los números adimensionales de Froude y de Reynolds de partícula, la figura 2.2 muestra los campos de aplicación de estos reactores.

El trabajo a escala industrial presenta una gran variedad de condiciones: modelos de flujo complejos, composiciones variables, variaciones de volumen, efectos térmicos, distribuciones de tamaño y estructura del sólido,

y es prácticamente imposible plantear un modelo que englobe y represente todos los efectos citados a la vez. Aunque los reactores a escala industrial no correspondan a análisis sencillos, en este capítulo se considerarán solamente sistemas idealizados muy simplificados, en los que se conoce la cinética, las características del flujo y modelo de contacto, y la distribución de tamaños del sólido. Estos sistemas simples representan satisfactoriamente muchos sistemas reaccionantes reales, y además pueden tomarse como punto de partida para análisis más complejos.

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

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

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

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

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

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

2.1 Reactores de lecho móvil.

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

Dado que para un flujo en pistón todas las partículas de sólido permanecen el mismo tiempo en el reactor, se calcula directamente el tiempo de contacto o tiempo de reacción necesario para una única partícula, o dado el tiempo se calcula la conversión. En la tabla 2.2 se presentan las relaciones para partículas que siguen el modelo de núcleo decreciente. Con el fin de seleccionar la etapa controlante, se reseñan algunas reglas y sugerencias, aparte de las gráficas $r_n/R - t/\tau$ y $1-X_B - t/\tau$ que se encuentran en la bibliografía específica de este tema.

1. Variando el radio de la partícula, R, con la velocidad de gas, u, y temperatura, T constantes (t o τ)

- $t = t(R^{1,5-2,5})$ etapa controlante película externa
- $t = t(R^2)$ etapa controlante difusión a través cenizas
- $t = t(R)$ etapa controlante reacción química

2. Variando u manteniendo R y T constantes

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

3. Variación temperatura.

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

Tabla 2.2: Relaciones conversión tiempo de reacción para reacciones que siguen el modelo del núcleo sin reaccionar y un solo tamaño de partícula.

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

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

Es difícil encontrar en aplicaciones reales sólidos con el mismo tamaño de partícula. Es mucho más frecuentes, sobre todo en la industria, manejar sólidos que presentan una distribución de tamaño de partículas y vienen caracterizados

mediante un análisis por tamizado que proporciona una función distribución discreta de tamaños . Sea F el caudal de sólidos a tratar (m^3/s o kg/s) y $F(d_p)$ el caudal de sólido del tamaño d_p que entra en el reactor. Si d_{pm} es el tamaño de partícula mayor, para partículas que no cambian de tamaño se tiene que

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

Puesto que la característica del flujo en pistón es el avance de un frente plano todo elemento va a permanecer el mismo tiempo en el reactor. Entonces, conocida la cinética se puede calcular la conversión para cualquier tamaño. Finalmente, la conversión media de los sólidos que salen del reactor puede calcularse sumando la contribución de todos los tamaños, cuantificada por la fracción másica de cada fracción de partículas con el mismo tamaño,

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

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

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

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

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

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

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

$$w_{B0} dX_B = \pm b q_G dc_{AG}$$

+ contracorriente
- cocorriente
(caudal molar) w_{B0}
 $q_G = \text{constante}$

ecuación que se puede integrar con la siguiente condición límite

$$\begin{aligned} X_B = 0 \quad c_{Ag} &= c_{Ag\text{ salida}} \quad \text{contracorriente} \\ X_B = 0 \quad c_{Ag} &= c_{Ag\text{ entrada}} \quad \text{cocorriente} \end{aligned}$$

y admitiendo q_g constante, obteniéndose la relación

$$\begin{aligned} c_{Ag} &= c_{Ag\text{ salida}} + \frac{w_{Bo}}{bq_g} X_B \quad \text{contracorriente} \\ c_{Ag} &= c_{Ag\text{ entrada}} - \frac{w_{Bo}}{bq_g} X_B \quad \text{cocorriente} \end{aligned}$$

Esta expresión junto con la cinética por partícula que proporciona la relación entre X_B y t , y la definición de tiempo de residencia del sólido $t = A \rho_{lecho} \cdot dL / w_s$, permiten determinar la variación de la conversión del sólido, X_B , con la posición, L , en el reactor. Por ejemplo, si se supone que la etapa controlante es la difusión externa y el flujo es en contracorriente, se tendría:

$$\frac{t}{\tau} = X_B \quad \tau = \frac{\rho_B R}{3bk_g c_{Ag}}$$

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

$$\frac{\rho_B R}{3bk_g} \int_0^{X_B} \frac{dX_B}{c_{Ag_s} + \frac{w_{Bo}}{bq_g} X_B} = \int_0^L \frac{A \rho_B}{w_s} dL$$

$$X_B = \frac{bq_g c_{Ag_s}}{w_{Bo}} \left[1 - \exp \left(- \frac{3k_g w_{Bo} A_c \rho_{lecho}}{\rho_B R q_g w_s} L \right) \right]$$

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

2.2 Reactores de lecho fluidizado

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

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

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

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

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

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

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

PELICULA GASEOSA	$\bar{X}_B = \frac{\bar{t}}{\tau} (1 - e^{-\frac{\tau}{\bar{t}}})$ $1 - \bar{X}_B = \frac{1}{2} \frac{\tau}{\bar{t}} - \frac{1}{3!} \left(\frac{\tau}{\bar{t}}\right)^2 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\tau}{\bar{t}}\right)^3 - \dots \quad \frac{\tau}{\bar{t}} < 1$ $1 - \bar{X}_B \approx \frac{1}{2} \frac{\tau}{\bar{t}} \quad \text{para } \frac{\tau}{\bar{t}} < 5$
REACCION QUIMICA	$\bar{X}_B = 3 \frac{\bar{t}}{\tau} - 6 \left(\frac{\bar{t}}{\tau}\right)^2 + 6 \left(\frac{\bar{t}}{\tau}\right)^3 (1 - e^{-\frac{\tau}{\bar{t}}})$ $1 - \bar{X}_B = \frac{1}{4} \frac{\tau}{\bar{t}} - \frac{1}{20} \left(\frac{\tau}{\bar{t}}\right)^2 + \frac{1}{120} \left(\frac{\tau}{\bar{t}}\right)^3 - \dots \quad \frac{\bar{t}}{\tau} > 1$ $1 - \bar{X}_B \approx \frac{1}{4} \frac{\tau}{\bar{t}} \quad \text{para } \frac{\bar{t}}{\tau} > 5$
DIFUSION EN LAS CENIZAS	$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{5} \frac{\tau}{\bar{t}} - \frac{19}{420} \left(\frac{\tau}{\bar{t}}\right)^2 + \frac{41}{4620} \left(\frac{\tau}{\bar{t}}\right)^3 - 0.00149 \left(\frac{\tau}{\bar{t}}\right)^4 + \dots$ $1 - \bar{X}_B \approx \frac{1}{5} \frac{\tau}{\bar{t}} \quad \text{para } \frac{\tau}{\bar{t}} < 5$

La Figura 2.3 presenta estas expresiones en forma gráfica y se comparan los tiempos de residencia según el modelo de flujo del sólido con partículas de un sólo tamaño. Como se observa, para lograr la misma conversión se necesita más tiempo de permanencia en un reactor con mezcla perfecta que un reactor de flujo en pistón.

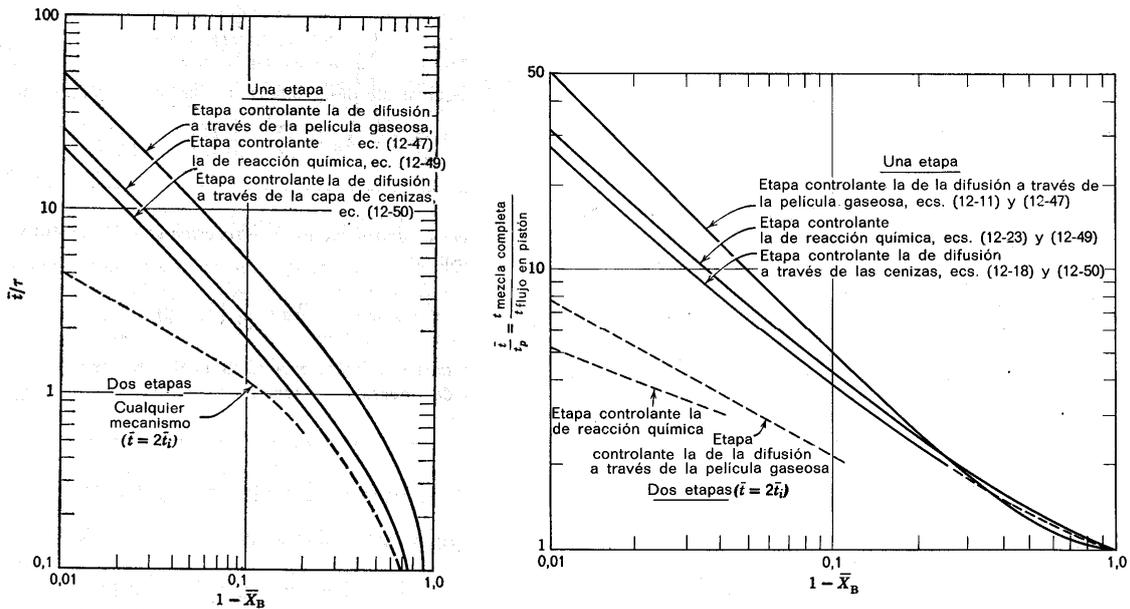


Figura 2.3: 1) Representación de la conversión media frente al tiempo medio de residencia en un reactor de mezcla perfecta para un solo tamaño de partículas del sólido. 2) Comparación entre los tiempos de residencia necesaria para alcanzar una conversión en reactores de mezcla perfecta y de flujo en pistón, para un solo tamaño de sólido. (Levenspiel, O. "Ingeniería de las reacciones químicas".Ed.Reverté, 2003.)

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

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

La fracción media no convertida para grandes valores de \bar{t}_i/τ o altas conversiones y $N=2$ se obtiene mediante las siguientes expresiones,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.2.3 Lecho fluidizado con arrastre de finos

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

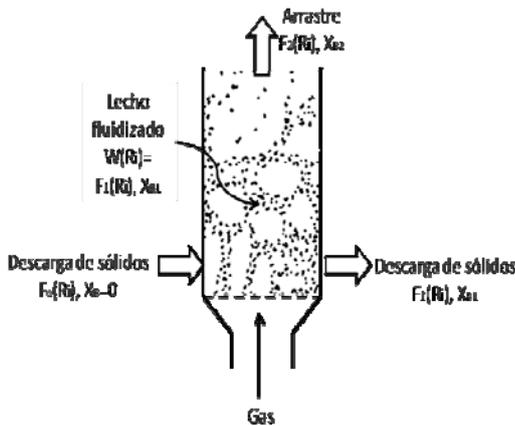


Figura 2.5: Representación de los caudales de salida y de las distribución de tamaños en un lecho fluidizado con arrastre de sólidos.

Del balance de materia se deduce que

$$F_0 = F_1 + F_2$$

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

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

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

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

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

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

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

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

y el valor medio para todos los tamaños será

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

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

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

El problema para aplicar estas ecuaciones es que se necesita conocer el tiempo medio para cada tamaño de partícula, y para ello es necesario tener información sobre el arrastre de partículas, la cual se obtiene mediante experimentos de arrastre o elutriación, que darán información del arrastre selectivo de finos en un lecho con distintos tamaños de partículas en estado estacionario.

Experimentalmente se ha encontrado que la velocidad de elutriación o arrastre de partículas de un tamaño es proporcional a la masa de partículas de ese tamaño existentes en el lecho, es decir:

$$-\frac{dW(d_p)}{dt} = \chi W(d_p)$$

en la que χ se denomina coeficiente de velocidad de elutriación. Esta constante tiene dimensiones de t^{-1} y es función de las propiedades del sistema (velocidad del gas, tamaño de partícula y altura del lecho). El valor es pequeño para partículas grandes, velocidades pequeñas y alturas de lecho también grandes. Por el contrario, el coeficiente de velocidad de elutriación es grande para partículas pequeñas, velocidades grandes y alturas de lecho reducidas. Este coeficiente es, por supuesto, 0 para las partículas grandes que no son arrastradas.

Para partículas de un tamaño d_p en estado estacionario tenemos que

$$\chi(d_p) = \frac{F_2(d_p)}{W(d_p)}$$

valor que debe obtenerse experimentalmente.

Por otro lado, se dispone de las siguientes relaciones

$$\bar{t}(d_p) = \frac{W(d_p)}{F_0(d_p)} = \frac{1}{\frac{F_1}{W} + \frac{F_2(d_p)}{W(d_p)}} = \frac{1}{\frac{F_1}{W} + \chi(d_p)}$$

$$W(d_p) = \frac{F_o(d_p)}{\frac{F_1}{W} + \chi(d_p)} = \frac{\frac{W}{F_1} F_o(d_p)}{1 + \frac{W}{F_1} \chi(d_p)} = \frac{\frac{W(d_p)}{F_1(d_p)} F_o(d_p)}{1 + \frac{W}{F_1} \chi(d_p)}$$

Así, se puede obtener $F_1(d_p)$ y F_1 conocidos los valores de los coeficientes de velocidad de arrastre, la masa presente en el reactor, y los caudales de alimentación de cada tamaño de partícula, a partir de las siguientes ecuaciones:

$$F_1 = F_1(d_{p1}) + F_1(d_{p2}) + \dots = \sum \frac{F_o(d_p)}{1 + (W/F_1)\chi(d_p)}$$

$$F_1(d_p) = \frac{F_o(d_p)}{1 + (W/F_1)\chi(d_p)}$$

Conocidos $F_1(d_p)$ ya se puede conocer el tiempo medio de cada tamaño y la correspondiente conversión.

2.2.4. Composición del gas variable.

En los casos en que la concentración del gas varía apreciablemente con su paso por el reactor las ecuaciones anteriores no se pueden utilizar y se ha de plantear un modelo diferente más complejo que permita determinar dicha variación. Sin embargo, para lechos fluidizados con sólido reactante no se pueden aplicar los modelos de los lechos fluidizados catalíticos, ya que es imposible definir con claridad la constante cinética en la fase emulsión.

Si se considera que todo el gas fluye en forma de burbujas y estas siguen un modelo de flujo en pistón y que el sólido está perfectamente agitado, la concentración media del reactante en la fase gas para una cinética de primer orden es la media logarítmica entre la entrada y la salida:

$$\bar{c}_{AG} = \frac{(c_{AG})_e - (c_{AG})_s}{\ln \frac{(c_{AG})_e}{(c_{AG})_s}}$$

Si se considera q_G constante, un balance de materia en todo el reactor permite escribir

$$q_G [(c_{AG})_e - (c_{AG})_s] = \frac{W_{Bo} \bar{X}_B}{b}$$

Además, para partículas del mismo tamaño se tiene

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

$$\bar{t} = \frac{W}{W_s}$$

siendo w_s el caudal másico del sólido a la salida del reactor. El diseño del reactor se completa incorporando las siguientes ecuaciones.

$$\tau = \tau(\bar{c}_{AG}, d_p, \dots) \text{ según etapa}$$

$$X_B = X_B(\tau, t, \dots) \text{ según etapa}$$

$$w_o = w_s f(X_B)$$

$$V_R = \frac{W}{\rho_p \varepsilon_{mf} (1 - \varepsilon_B)}$$

Así, por ejemplo, si se conocen X_B y $(c_{AG})_e$ se determina $(c_{AG})_s$ del balance y el valor medio \bar{c}_{AG} , que permite, a su vez, según cual sea la etapa controlante de la cinética el valor de τ . Con éste valor y con el de X_B , se determina \bar{t} , cuyo valor conducirá finalmente a los valores de V_R y W .

2.3 Reactores de lecho fijo: operacion semicontinua

El diseño del reactor en este caso se ha de realizar en condiciones no estacionarias ya que las concentraciones de gas y fracciones no convertidas de sólido reactivo va cambiando con el tiempo. En el caso general, la concentración del gas en el reactor puede variar y, en principio, se puede suponer un flujo de gas bastante próximo al ideal de flujo en pistón. Este comportamiento es relativamente frecuente en procesos de producción que tratan la regeneración de catalizadores por combustión con aire, el intercambio iónico y la adsorción de fluidos en sólidos.

La reacción entre el sólido y el gas provoca la formación de un frente que se mueve gradualmente a lo largo del lecho. La diferencia entre el diseño de un lecho fijo catalítico sin desactivación y uno no catalítico reside en el hecho de que en este último caso la concentración de reactante (y por tanto la velocidad de reacción) no sólo depende de la posición en el reactor sino también del tiempo. En la figura 2.6 se presentan perfiles de concentración del fluido y del sólido a lo largo del reactor en el caso de una regeneración de un catalizador, y como estos varían con el tiempo.

En el diseño deben considerarse los efectos de la dispersión axial en el lecho, las transferencias externas de materia entre fluido y partícula, la difusión, la reacción y los efectos térmicos. La resolución suele ser numérica ya que al ser un estado no estacionario se requiere la solución simultánea de ecuaciones diferenciales.

Para simplificar sólo se considerará el caso de operación isoterma, flujo en pistón y MNSR para el sólido. El balance de materia para el reactante gaseoso A, necesario para el diseño, es el siguiente

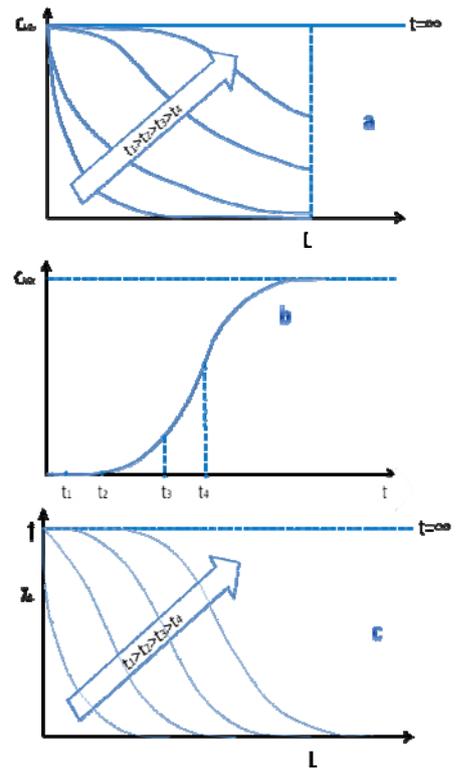


Figura 2.6: Perfiles de concentración en un reactor de lecho fijo en el que se regenera un catalizador: (a) concentración de O₂ en función de la longitud del lecho; (b) curva de rotura de O₂; (c) evolución de la conversión del sólido con la posición y con el tiempo

$$-u \frac{\delta c_{Ag}}{dz} = r_A \rho_b + \varepsilon \frac{\delta c_{Ag}}{dt}$$

Según el modelo del núcleo sin reaccionar la velocidad de reacción por partícula es

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{4\pi r_n^2 k c_{Ag}}{1 + \left(\frac{r_n}{R}\right)^2 \left(\frac{k}{k_g}\right) + \left(\frac{kr_n}{D_e}\right) \left(1 - \frac{r_n}{R}\right)}$$

Por otro lado, para un lecho de partículas esféricas con una fracción de sólido $\varepsilon_B = 1 - \varepsilon$, el número de partículas por unidad de volumen es $3\varepsilon_B/4\pi R^3$ y por tanto la velocidad global de desaparición del reactante gaseoso A por unidad de volumen de reactor es

$$r_A \rho_b = \frac{3 \varepsilon_B \left(\frac{r_n}{R}\right)^2 k c_{Ag}}{R \left[1 + \left(\frac{r_n}{R}\right)^2 \left(\frac{k}{k_g}\right) + \left(\frac{kr_n}{D_e}\right) \left(1 - \frac{r_n}{R}\right) \right]}$$

De modo que el sistema de ecuaciones diferenciales a resolver numéricamente es el siguiente

$$-u \frac{\delta c_{Ag}}{\delta z} = \frac{3\varepsilon_B \left(\frac{r_n}{R}\right)^2 k c_{Ag}}{R \left[1 + \left(\frac{r_n}{R}\right)^2 \left(\frac{k}{k_g}\right) + \left(\frac{kr_n}{D_e}\right) \left(1 - \frac{r_n}{R}\right) \right]} + \varepsilon \frac{\delta c_{Ag}}{\delta t}$$

$$-\frac{dr_n}{dt} = \frac{bM_B k c_{Ag} / \rho_b}{1 + \left(\frac{r_n}{R}\right)^2 \left(\frac{k}{k_g}\right) + \left(\frac{kr_n}{D_e}\right) \left(1 - \frac{r_n}{R}\right)}$$

$$c_{Ag} = c_{Ag0} \quad \text{a} \quad z = 0 \quad \text{para} \quad t \geq 0$$

$$r_c = R \quad \text{a} \quad t = 0 \quad \text{para} \quad z \geq 0$$

Los resultados se pueden convertir en conversiones utilizando la siguiente relación

$$X_B = 1 - \left(\frac{r_n}{R}\right)^3$$

La resolución de las ecuaciones anteriores producen los perfiles presentados en las figura 2.6. Si la c_{Ag} es aproximadamente constante, es decir, el reactante A está en gran exceso, la primera ecuación desaparece y la solución de la segunda son las expresiones clásicas dadas en cinética.

Los lechos de relleno, aunque adecuados para sistemas isotermos presentan problemas para reacciones muy exotérmicas o endotérmicas. Además, estos reactores no ofrecen ninguna ventaja desde el punto de vista del manejo de sólidos. En estas circunstancias es mejor el lecho fluidizado. Sin embargo, el lecho fluidizado no es adecuado para sistemas en los que hay posibilidad de aglomeración del sólido. También, desde el punto de vista de la mezcla perfecta del sólido, elevadas conversiones del mismo requieren elevados tiempos de residencia. Aquí tiene una ventaja el lecho móvil ya que el sólido puede tener un flujo cercano al flujo en pistón. Sin embargo, para reacciones muy exotérmicas se presentan puntos calientes.

2.4 Reactores para reacciones instantaneas

En caso de tener una reacción instantánea se tiene que en cualquier punto del reactor sólo existe uno de los reactantes y, en consecuencia, la cinética no tiene ninguna influencia sobre el diseño del reactor. El diseño depende sólo de la estequiometría de la reacción. Este es el caso de la combustión de sólidos finamente divididos.

2.4.1 Cargas de sólidos: lecho de relleno y lecho fluidizado sin cortacircuito de gas en forma de grandes burbujas

En estos casos el gas que sale del lecho estará siempre convertido mientras haya sólido sin convertir en el lecho. Cuando todo el sólido haya reaccionado la conversión del gas bajará a cero.

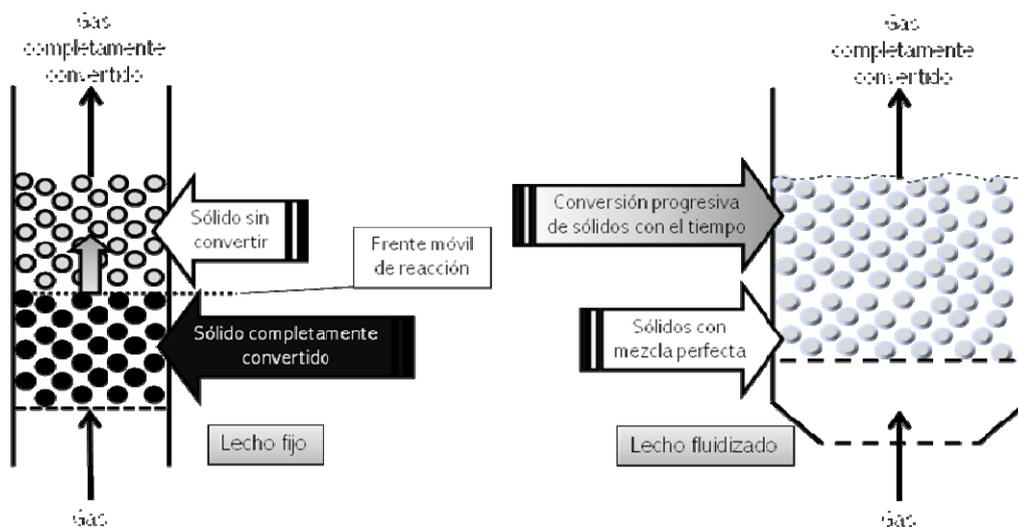


Figura 2.7: Una carga de sólidos en contacto con un gas; reacción instantánea

2.4.2 Flujo en pistón de gases y sólidos en contracorriente: lecho móvil

En este caso habrá un frente plano de reacción que se situará en un extremo u otro del reactor de acuerdo con la corriente que entra en exceso sobre la cantidad estequiométrica.

Si se quiere que el frente se sitúe en el centro del reactor para usar el resto como intercambiador de calor se sigue la siguiente técnica: se alimenta un ligero exceso de gas y por el centro se retira una cantidad ligeramente superior al exceso de gas.

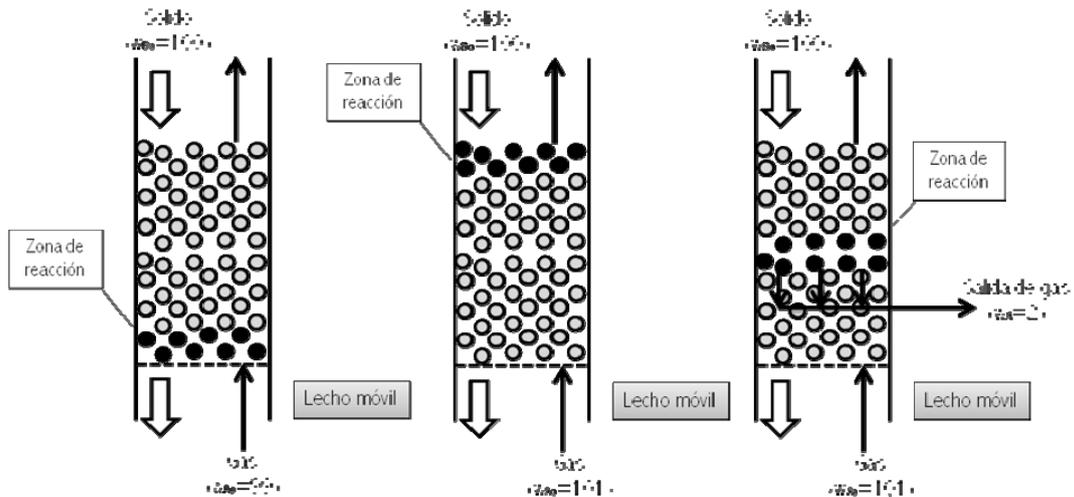


Figura 2.8: La situación de la zona de reacción en flujo en pistón en contracorriente depende del componente que se encuentre en exceso sobre la cantidad estequiométrica.

2.4.3 Flujo en pistón de gases y sólidos en cocorriente y corriente cruzada: lecho móvil

El primer tipo tiene el plano de reacción situado a la entrada del reactor lo cual no es conveniente en caso de requerir una elevada eficacia de recuperación de calor y precalentamiento del alimento. En el flujo cruzado el plano de reacción es inclinado dependiendo de la estequiometría las velocidades relativas G/S y la transmisión de calor.

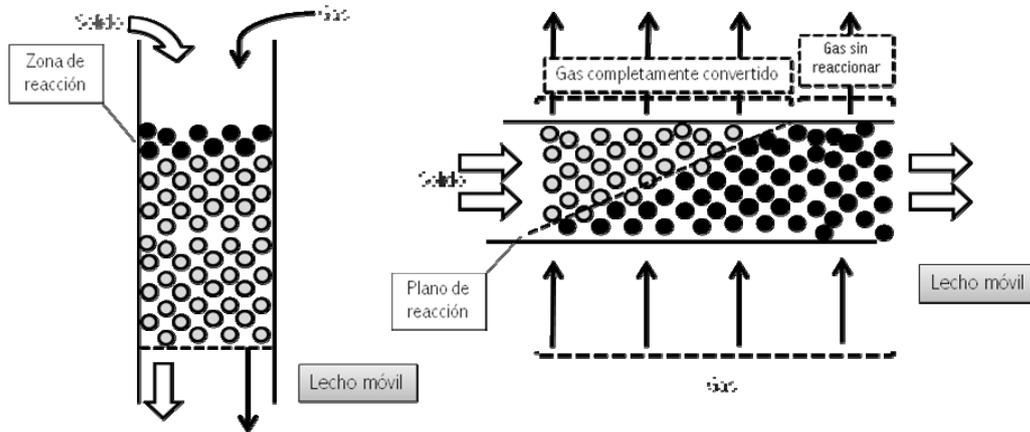


Figura 2.9: Contacto gas-sólido en corriente directa y en corrientes cruzadas; reacción instantánea.

Problemas

2.1 Una alimentación constituida por:30% de partículas de 50 μ de radio, 40 % de partículas de 100 μ de radio, 30 % de partículas de 200 μ de radio se descarga continuamente sobre una parrilla móvil formando una capa delgada que se desplaza en corriente cruzada con un reactante gaseoso. Para las condiciones de operación ensayadas, el tiempo necesario para la conversión completa de los tres tamaños de partículas de la alimentación sólida es 5, 10 y 20 min., respectivamente. Calcúlese la conversión de los sólidos para un tiempo de residencia en el reactor de 8 minutos.
Res.: 93.2 %

2.2 Yagi y cols. (1951) tostaron partículas de pirrotita (sulfuro de hierro) dispersadas en fibras de asbesto, y encontraron que el tiempo necesario para la conversión completa se relacionaba con el tamaño de las partículas del modo siguiente: $\tau \propto R^{1.5}$. Durante la reacción las partículas permanecían como sólidos consistentes. Se ha de proyectar un reactor de lecho fluidizado, para convertir la pirrotita en el óxido correspondiente. La alimentación es de tamaño uniforme, $\tau = 20$ min., y el tiempo medio de paso por el reactor $t=60$ min. Calcúlese la fracción de sulfuro original que quedará sin convertir.
Res.: 0.07

2.3 Una alimentación constituida por:30 % de partículas de 50 μ de radio, 40 % de partículas de 100 μ de radio,30 % de partículas de 200 μ de radio, reacciona en un reactor de lecho fluidizado en régimen estacionario, constituido por un tubo de 1 ,20 m de longitud y 10 cm de diámetro. El gas fluidizante es el reactante en fase gaseosa, y para las condiciones de operación proyectadas, el tiempo necesario para la conversión completa es 5, 10 y 20 min para los tres tamaños de partículas de la alimentación. Calcúlese la conversión de los sólidos en el reactor para un caudal de alimentación de 1 kg de sólidos/min si el lecho contiene 10 kg de sólidos.

Información adicional: Los sólidos son consistentes y no cambian de tamaño ni de peso durante la reacción. Se emplea un ciclón para separar los sólidos arrastrados por la corriente gaseosa, que se retornan al lecho. La variación de la composición de la fase gaseosa a través del lecho es pequeña.
Res.: 77.8 %.

2.4 Resuélvase el problema 4.3 con las siguientes modificaciones. Se suprime el separador de ciclón con lo cual los sólidos serán arrastrados por el gas fluidizante. El coeficiente de velocidad de elutriación en las condiciones de operación y para esta altura de lecho, se estima que es: $\kappa=(500 \mu^2/\text{min})R^{-2}$, siendo R el radio de las partículas, en micras.
Res.: 79.7 %

2.5 En un lecho fluidizado es necesario mantener 200 toneladas de sólido para alcanzar la conversión del 99% con partículas de tamaño constante, siendo la etapa controlante la de la difusión a través de las cenizas. Calcúlese la cantidad de sólidos que ha de mantenerse en dos lechos fluidizados en serie para lograr idéntica conversión con la misma velocidad de alimentación y características del gas.
Res.: 22.4 tn

2.6 En un lecho fluidizado reaccionan sólidos de tamaño constante de 0.3 mm de radio, con gas en flujo estacionario, obteniéndose los siguientes resultados: $F_o=10$ g/s, $W=1000$ g y $X_B=0.75$. La conversión depende mucho de la temperatura, lo que nos sugiere que la etapa de reacción es la que controla la velocidad. 1) Diseñar un reactor comercial de lecho fluidizado (Calcular W) para tratar 4 t/h de alimentación de sólidos de 0.3 mm de radio para alcanzar una conversión

del 98%. 2) Determinar el tamaño de un lecho fluidizado de dos etapas para efectuar esta operación.

Res.: 1. 1681.5 ; 2. 439.2 kg

2.7 En un lecho fluidizado con partículas de tamaño uniforme se alcanza una conversión del 60% dando un producto sólido, de acuerdo con el modelo del núcleo sin reaccionar y siendo la etapa controlante la de la reacción. Calcular la conversión de los sólidos: 1) si se duplica el tamaño del reactor y se utiliza el mismo gas . 2) si a la salida del reactor se coloca un segundo reactor del mismo tamaño y se utiliza el mismo gas.

Res.: 1. 75.5 % ; 2. 86 %.

2.8 En una atmósfera uniforme, partículas sólidas de 4mm alcanzan una conversión del 87.5% en 5 minutos. El tamaño de las partículas sólidas no varía durante la reacción y se sabe que la etapa controlante es la de reacción química. Calcular el tiempo medio de residencia de los sólidos para alcanzar la misma conversión en un reactor de lecho fluidizado con una atmósfera análoga, utilizando una alimentación en cantidades iguales de partículas de 2 mm y 1 mm.

Res.: 6.7 min

2.9 En una atmósfera uniforme, partículas sólidas de 4mm alcanzan una conversión del 87.5% en 5 minutos. El tamaño de las partículas sólidas no varía durante la reacción y se sabe que la etapa controlante es la de reacción química. Calcular la conversión media de los sólidos en un reactor de lecho fluidizado con una atmósfera análoga, utilizando una alimentación en cantidades iguales de partículas de 2 mm y 1 mm, si el tiempo medio de residencia de los sólidos en el reactor es de 30 minutos.

Res.: 97 %

2.10 Una alimentación sólida constituida por:20% en peso de partículas de 1 mm y menores;30% en peso de partículas de 2 mm; y 50% en peso de partículas de 4 mm, que pasa a través de un reactor tubular rotatorio inclinado, análogo a un horno de cemento, en el que reacciona un gas de composición uniforme para dar un producto sólido duro y compacto. Experimentalmente se encuentra que el transcurso de la reacción se puede representar por el MNSR y que la etapa controlante es la de reacción. El tiempo necesario para la conversión completa de las partículas de 4mm es de 4 horas. Determinar el tiempo de residencia en el reactor tubular necesaria para alcanzar: 1) 75%, 2) 95% y 3) 100% de conversión de los sólidos.

Res.: 1.1 h ; 2. 2.1 h ; 3. 4 h

2.11 Se ha de construir una planta piloto para investigar la técnica de lecho fluidizado como medio para tostar blenda. El reactor ha de tener un diámetro interno de 10 cm y una tubería de descarga situada a 18 cm del fondo. La alimentación del reactor experimental ha de ser de 35.5 g/min y estará constituida por un 40% de partículas de 10 μ de radio, y un 60% de partículas de 40 μ de radio. Para la velocidad óptima del gas a través del lecho, a partir de los datos encontrados en la bibliografía pueden estimarse las siguientes características del lecho: $x(10\mu)=0.4/\text{min}$; $x(40\mu)=0.01/\text{min}$; $W=1100$ g; $\tau(10\mu)=2.5$ min; $\tau(40\mu)=10$ min. Calcular la conversión de este reactor.

Res.: 88.6 %

2.12 Una corriente de partículas de tamaño constante se convierte en un 60% (MNSR/control de la reacción y composición de gas uniforme) al pasar a través de un reactor. Cual será la conversión de un reactor de doble tamaño para las mismas condiciones de gas y sólido si el modelo de flujo del sólido es de 1) flujo en pistón 2) mezcla perfecta.

Res.: 1. 89.4 % ; 2. 77.2 %

2.13 Un reactor fluidizado ($W=1.2$ tn) se alimenta con 1.2 tn/h de reactante sólido de varios tamaños (50% de A y 50

% de B). A las velocidades de flujo del gas se produce elutriación. 1) Calcular la composición del lecho y de las dos corrientes que lo abandonan. 2) Calcular el caudal de arrastre y salida de sólidos. 3) Calcular el tiempo medio de residencia de cada tamaño y el global. Las constantes de elutriación son 1 y 0.25 respectivamente para A y B.

Res.:

2.14. Las determinaciones de los coeficientes de elutriación pueden realizarse en un lecho fluidizado, acompañado de un ciclón para retornar el sólido arrastrado al reactor, el cual opera en estado estacionario. Una carga de óxido de titanio (catalizador de reacciones fotoquímicas, reactante en sistemas redox) de 400 g de partículas de 25μ de radio, 600 g de 50μ y 5000 g de 150μ se introduce en un reactor como el indicado y se observa que en estado estacionario se arrastran 22 g/min con 27.3% de partículas de 50μ y el resto de 25μ . Determinar los parámetros de la ecuación $\chi = \alpha \cdot R^\beta$

Res.: $\alpha = 25$ $\beta = -2$

3. REACTORES PARA REACCIONES FLUIDO-FLUIDO

Los sistemas multifásicos FLUIDO-FLUIDO (G-L y L-L inmiscibles) son muy frecuentes en la industria química obedeciendo a necesidades de síntesis, separación o selectividad. La presencia de estos sistemas heterogéneos no se limita a la industria química, sino que también están presentes en procesos metalúrgicos, fisiológicos y biológicos. En la tabla 3.1 se reseñan las principales aplicaciones de este tipo de reacciones

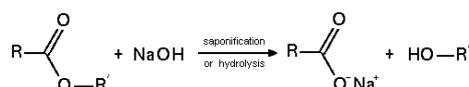
Tabla 3.1 Ejemplos industriales de reacciones gas líquido y líquido-líquido.

Absorción de gases ácidos	Absorción de SO ₃ en ácido sulfúrico diluido Absorción de NO ₂ en ácido nítrico diluido Eliminación de CO ₂ y H ₂ S por absorción en disoluciones alcalinas
Oxidación de compuestos orgánicos con oxígeno o aire	Oxidación de parafinas a ácidos Oxidación de p-xileno a ácido tereftálico Oxidación de ciclohexano a ciclohexanona Oxidación de ciclohexano a ácido adípico Oxidación de tolueno a ácido benzoico Oxidación de acetaldehído a ácido acético Oxidación de etileno a acetaldehído Oxidación de cumeno a hiperóxido de cumeno
Cloración	Cloración de dodecano Cloración de benceno a clorobenceno Cloración de tolueno a clortolueno Cloración de etileno a cloroetileno
Hidrogenación de compuestos orgánicos	Hidrogenación de compuestos aromáticos Hidrogenación de olefinas Hidrogenación de ácidos grasos: Los aceites insaturados (ácido palmitoléico, ácido oléico, ácido linoléico, ácido linolénico, ácido araquidónico) son susceptibles de ser hidrogenados para producir mantecas hidrogenadas industriales de determinado grado de insaturación o índice de yodo, que se destinan para margarinas y mantecas de repostería. Así, el aceite de la semilla de soja y otros aceites vegetales(de semilla de algodón, del germen de trigo, del coco, de la semilla de soja, del cacahuete, etc) son hidrogenados para producir grasas de cocina y margarina. Hidrogenación de aldehídos insaturados
Halogenaciones	Halogenación (HBr,HCl) de alcoholes a halogenuros de alquilo Halogenación (HBr) de olefinas a bromuros de alquilo Halogenación (HCl) de vinilacetileno a cloropreno
Otras reacciones	Absorción de CS ₂ en disoluciones acuosas de aminas para obtención de ditiocarbonatos Absorción de isobutileno en ácido sulfúrico Absorción de butenos en ácido sulfúrico para la obtención de butanoles secundarios Absorción de butadieno con complejos cuprosos Absorción de acetileno en disoluciones de ClCu para la obtención de vinilacetileno Sulfatación de alcoholes con SO ₃ Polimerización de olefinas en disolventes orgánicos Absorción de etileno en ClS para la obtención de diclorodietilsulfuro Absorción de CO ₂ en disoluciones de cal o sulfuro de Ba para la obtención de CaCO ₃ o BaCO ₃

	Oxidación de Cu (aq) a CuCl_2 , oxiclururo de Cu
Hidrólisis y/o saponificación de ésteres*	Los ésteres se hidrolizan en medios acuosos, bajo catálisis ácida o básica, para rendir ácidos carboxílicos y alcoholes. La saponificación de grasa animal**: Sebo, manteca, aceite de pescado, etc. o aceite vegetal**: Aceite de coco, aceite de palma, aceite de maní, aceite de oliva, aceite de semillas de algodón, etc. con sosa cáustica (NaOH) produce jabón y glicerina.
Alquilación de compuestos orgánicos	<p>En la industria del petróleo se utiliza para la producción de un componente de gasolinas de alto octanaje. El proceso de alquilación es una síntesis química por medio de la cual se une un alcano ramificado al doble enlace de un alqueno, extraído del craking o segunda destilación. Al resultado de la síntesis se le denomina alquilado o gasolina alquilada, producto constituido por componentes isoparafínicos. Su objetivo es producir una fracción cuyas características tanto técnicas (alto octano) como ambientales (bajas presión de vapor y reactividad fotoquímica) la hacen hoy en día, uno de los componentes más importantes de la gasolina reformulada. La alquilación es un proceso catalítico que requiere de un catalizador de naturaleza ácida fuerte, y se utilizan para este propósito ya sea ácido fluorhídrico o ácido sulfúrico. Así, por ejemplo, se forma 2,2,4 - trimetilpentano ("isooctano") a partir de isobuteno e isobutano.</p> $ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \xrightarrow{\text{cat.}} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} $ <p>También se usa para la obtención de alquilbenzeno, sustancia utilizada como tensioactivo. En el caso más simple, implica la reacción entre un haluro de alquilo y una molécula de benceno en presencia de un ácido de Lewis como catalizador (Alquilación de Friedel-Crafts), los productos son alquilbenzeno y haluro de hidrógeno:</p> $ \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{C}-\text{Cl} \xrightarrow{[\text{AlCl}_3]} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3 + \text{HCl} $ <p>, el tolueno o metilbenzeno, ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) es la materia prima a partir de la cual se obtienen derivados del benceno, el ácido benzoico, el fenol, la caprolactama, la sacarina, el TDI (diisocianato de tolueno) materia prima para la elaboración de poliuretano, medicamentos, colorantes, perfumes, TNT y detergentes.</p>
Sulfonación y nitración de aromáticos	<p>Cuando los hidrocarburos bencénicos se tratan con ácido sulfúrico fumante, que es una mezcla de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y anhídrido sulfúrico (SO_3), se forman compuestos característicos que reciben el nombre de ácidos sulfónicos. El electrófilo que reacciona puede ser H_2SO_3^+ o SO_3. Es una reacción reversible. Así por ejemplo: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HOSO}_3\text{H} (\text{SO}_3) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ (Ácido bencenosulfónico) + H_2O. El ácido bencenosulfónico es utilizado principalmente en la producción de fenol y como catalizador en esterificación y reacción de deshidratación.</p> <p>Por otro lado, el ácido nítrico fumante o una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico, denominada mezcla sulfonítrica, (una parte de ácido nítrico y tres de sulfúrico), produce derivados nitrados, por sustitución. El ácido sulfúrico absorbe el agua producida en la nitración, ya que es un deshidratante muy potente, y así se evita la reacción inversa: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HONO}_2 (\text{H}_2\text{SO}_4) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (Nitrobenzeno) + H_2O. El nitrobenzeno es un compuesto de partida importante en la síntesis de diversos productos orgánicos como la anilina, la benzidina, el trinitrobenzeno, el ácido nitrobenzolsulfónico, la fucsina, la quinolina o fármacos como el acetaminofeno. A veces se utiliza también como disolvente, como componente de lubricantes o como aditivo en explosivos. Antiguamente se utilizaba también con el nombre de "Aceite de mirbana" en formulaciones de perfumes. Hoy estas</p>

	aplicaciones están prohibidas debido a la elevada toxicidad y el peligro que supone para el medio ambiente.
Extracción de metales a partir de soluciones acuosas	Metodo para la extraccion de metales a partir de disoluciones acuosas de sales metalicas que contienen aniones halogenuro o pseudohalogenuro. consiste en mezclar ladisolucion acuosa de sales metalicas con un medio organico inmiscible en agua, que contiene 0,1 a 2 moles/l de un bimidazol o bibencimidazol, de formula (i), en la que x, y, a, b, c y d pueden ser varios tipos de radicales, y extraer mediante agitacion a la temperatura ambiente. tiene aplicaciones para la recuperacion hidrometalurgica de metales a partir de minerales metalicos

*Los ésteres también participan en la hidrólisis esterérica: la ruptura de un éster por agua. Los ésteres también pueden ser descompuestos por ácidos o bases fuertes. Como resultado, se descomponen en un alcohol y un ácido carboxílico, o una sal de un ácido carboxílico:



**Los aceites, así como las grasas, son triglicéridos de glicerol (también llamado glicerina, 1, 2, 3 propanotriol o sólo propanotriol). El glicerol es capaz de enlazar tres radicales de ácidos grasos llamados carboxilatos

Considerando las reacciones gas-líquido, la selección del tipo de aparato se basa principalmente en el régimen cinético en que se encuadra la reacción en cuestión. Es decir, el primer paso a considerar es saber cuánto de rápida o lenta es la reacción comparada con la velocidad de absorción puramente física, ya que ello determinará que tipo de modelo cinético hay que utilizar, y a la vez el tipo de contactor más favorable. Los libros de texto que tratan la cinética química de estas reacciones proporcionan la respuesta en función de las propiedades físicas y químicas del sistema. Según el valor del denominado módulo de Hatta definido por:

$$\text{Ha}^2 = \frac{\text{Máxima conversión posible en la película}}{\text{Máximo transporte por difusión a través de la película}}$$

se tiene, en general:

- Si $\text{Ha} \gg 1$ REACCIÓN SOLO EN LA PELÍCULA LÍQUIDA
 - ÁREA INTERFACIAL CONTROLANTE
 - NO IMPORTA CANTIDAD LÍQUIDO
 - Reacciones: Absorción química de gases ácidos,...

- Si $\text{Ha} \ll 1$ REACCIÓN SÓLO EN LA MASA LÍQUIDO
 - DESPRECIABLE EN PELÍCULA
 - ÁREA INTERFACIAL SUFICIENTE
 - Reacciones: Oxidaciones, hidrogenaciones, cloraciones,.

Con más detalle, en la tabla 3.2 se indican, de acuerdo con los valores del módulo de Hatta y de los valores del factor de aceleración general, E , e instantáneo, E_i , calculados con las expresiones citadas en los textos de cinética de reacciones químicas, el tipo de régimen cinético A, B, C, D, E, F, G y H, que van desde reacciones instantáneas a reacciones muy lentas, respectivamente. En la tabla 3.3 se presentan los modelos cinéticos a utilizar en las ecuaciones de diseño. En la figura 3.1 se muestran los esquemas de los reactores empleados según el régimen cinético junto con algunas de sus propiedades más relevantes. En la tabla 3.4 se complementan algunas de las características de este tipo de equipo.

Tabla 3.2: Selección del régimen cinético según los valores de Ha, E, y E_i

Régimen A	$Ha > 3$	$Ha^2 \geq (4 E_i - 3)^2$	
Régimen B	ó		$k_{AG} p_A < k_{BL} \frac{c_B}{b} = \frac{k_{AL} c_B D_{BL}}{b D_{AL}}$
Régimen C	$Ha^2 > 16 \frac{E_i - E}{E_i - 1}$	$16 \frac{E_i - E}{E_i - 1} \leq Ha^2 \leq (4 E_i - 3)^2$	
Régimen D			$Ha < \frac{E_i}{2}$
Régimen E	$0.3 < Ha < 3$ ó $0.01 < Ha^2 < 16 \frac{E_i - E}{E_i - 1}$		
Régimen F			
Régimen G	$0.02 < Ha < 0.3$	ó	$0.05 \left(\frac{a D_{AL}}{\beta k_{AL}} \right) < Ha^2 < 0.01$
Régimen H	$Ha < 0.02$	ó	$Ha^2 < 0.05 \left(\frac{a D_{AL}}{\beta k_{AL}} \right)$

Tabla 3.3: Modelos cinéticos y factores de aceleración en un sistema gas-líquido en el que la reacción irreversible presente en la fase líquida es de orden (1,1) y Al >> 1.

RÉGIME N	ECUACIÓN DE VELOCIDAD Y FACTOR DE CRECIMIENTO	RÉGIMEN	ECUACIÓN DE VELOCIDAD Y FACTOR DE CRECIMIENTO
A	$N_A = \frac{p_A + \frac{D_{BL} c_B H_A}{D_{AL} b}}{\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{k_{Al}}}$ $E = E_i = 1 + \frac{D_{BL} c_B}{b D_{AL} c_{Ai}}$	E	$N_A a = \frac{p_A}{\frac{1}{k_{Ag} a} + \frac{H_A}{k_{Al} a E} + \frac{H_A}{k c_B \beta}}$ $E = 1 + \frac{Ha^2}{3}$
B	$N_A = k_{AG} p_A$ $E = E_i \rightarrow \infty$	F	$N_A a = \frac{p_A}{\frac{1}{k_{AG} a} + \frac{H_A}{k_{AL} a E} + \frac{H_A}{k c_B \beta}}$ $E = 1 + \frac{Ha^2}{3}$

C	$N_A = \frac{p_A}{\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{k_{Al}E}}$ $E = \frac{Ha \sqrt{\frac{E_i - E}{E_i - 1}}}{\tanh\left(Ha \sqrt{\frac{E_i - E}{E_i - 1}}\right)}$ Van Krevelen y Hoftijzer	G	$N_A a = \frac{p_A}{\frac{1}{k_{AG}a} + \frac{H_A}{k_{AL}a} + \frac{H_A}{kc_B\beta}}$ $E \cong 1$
D	$N_A = \frac{p_A}{\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{k_{Al}E}}$ $E = Ha = \frac{\sqrt{D_{Al}kc_B}}{k_{Al}}$	H	$N_A a = k c_A c_B \beta$ $E \cong 1$

Tabla 3.4: Características principales de los equipos para reacciones G-L

Flujo	Contacto	$a(\text{m}^2/\text{m}^3)$	$\beta = V_L/V$	Capacidad	
Contracorriente	C.Lluvia	60	0.05	baja	Bueno para gases muy solubles. H_A baja
	C.Relleno	100	0.08	alta	Valido siempre que $w_L/w_G \approx 10$
	C.Platos	150	0.15	media-alta	Necesita agitación mecánica o pulso. Bueno para gases poco solubles y L/L. H_A alta.
	C.Borboteo compartimentado.	200	0.9	baja	
Cocorriente	Mezclador estático	200	0.2-0.8	muy alta	Muy flexible, pocos datos referenciados $t_G \approx t_L$
Mezcla de L	Tanque de borboteo	20	0.98	media	Económico de construir
	Tanque agitado	200	0.9	media	Económico pero necesita agitación mecánica

En la selección del reactor hay que considerar además del régimen cinético, como ya se ha comentado en capítulos anteriores, con los modelos de flujo de cada fase y como contactan estas fases del mismo modo que se ha visto en capítulos anteriores. En general, para las columnas de relleno y platos se suele adoptar tanto para el gas como el líquido flujo en pistón. En las columnas de borboteo se asume flujo en pistón para el gas y mezcla perfecta para el líquido. En tanques agitados se suele admitir tanto para el gas como para el líquido flujo en mezcla perfecta

Es necesario señalar que el diseño de los reactores fluido-fluido puede llegar a ser muy complejo por el hecho de tener que plantear los balances de materia microscópicos en ambas fases y además tener que considerar que el término de

entradas y salidas incluye tanto la advección como el flujo de materia de o hacia la interfase. Por otro lado, es necesario considerar que el modelo de flujo de cada una de las fases no siempre es ideal. En las unidades G-L también suele ser necesario en algunos casos calcular el perfil de presiones en la columna y ello se hace con correlaciones empíricas.

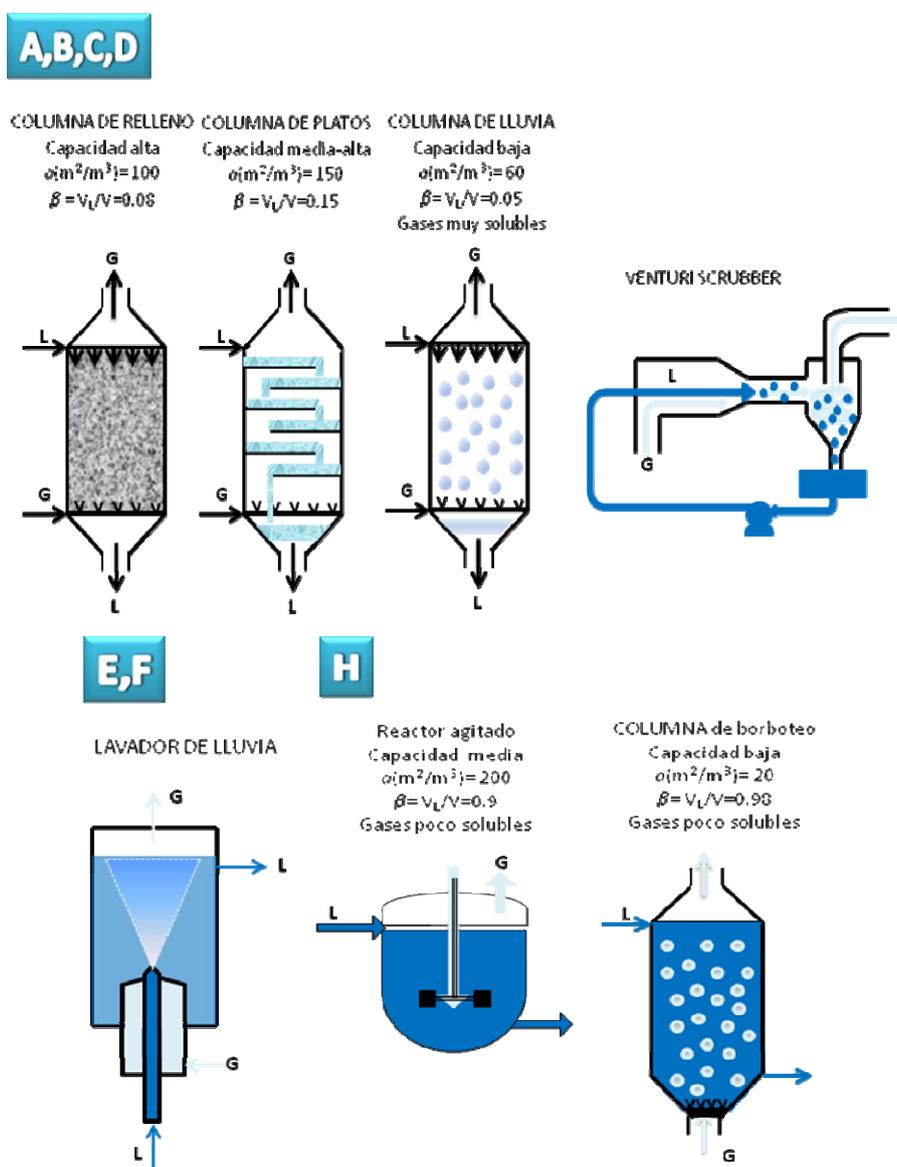


Figura 3.1: Principales equipos utilizados en las reacciones G-L y algunas de sus características principales

3.1 Diseño de columnas de relleno

Las columnas de relleno son sin duda las más simples y tradicionales para los **sistemas G-L**. En principio la columna dispone de un plato de soporte sobre el cual se deposita el relleno (anillos raschig, pall, intalox, sillas berl, ...) distribuido al azar o algunas veces de forma ordenada. Las características de estos lechos (a , d_p , fracción de huecos, factor de empaquetamiento) están perfectamente establecidas. El líquido fluye por gravedad y un plato distribuidor, situado en la cabeza de la columna, permite asegurar una distribución uniforme. El flujo del gas suele ser en contracorriente, pero también

son posibles la cocorriente y la corriente cruzada. En general, es de aplicación en este contexto todo lo que aplica en las columnas de relleno para operaciones de absorción puramente físicas. En este tema se revisarán las relacionadas con su funcionamiento como reactores.

3.1.1 Hidrodinámica columnas de relleno

El relleno limita la coalescencia originándose burbujas pequeñas con baja velocidad. Son adecuadas para manejar sustancias corrosivas y cuando no es necesario un significativo intercambio de calor.

Realizar el diseño de la columna implica calcular la altura de relleno y para ello es necesario combinar el balance de materia y la ecuación de velocidad. Sin embargo, previamente es necesario seleccionar el tipo de relleno, y por tanto, determinar su tamaño. Para evitar la circulación preferente de líquido por la pared es necesario que la relación entre el diámetro de la columna y el del relleno tenga un valor 15 y 20. Por otro lado, como regla general, se puede decir que para flujos de gas de 15 m³/min el diámetro de la partícula de relleno debe exceder 2.5 cm. Si el flujo de gas excede los 50 m³/min el diámetro equivalente de la partícula de relleno debe ser de al menos 5 cm.

También es necesario tener en cuenta otros aspectos tecnológicos: si la columna tiene una altura mucho más grande que el diámetro es necesario instalar redistribuidores intermedios de líquido. Además, debe existir suficiente espacio entre relleno y cabeza de columna para poder separar las gotas de líquido arrastradas. Para la operación en contracorriente Zenz (1972) desarrollo la siguiente expresión para calcular la inundación o anegamiento de la columna, por encima de la cual el líquido es arrastrado hacia arriba

$$\left[\frac{\frac{G_v}{A}}{10.86 \sqrt{\frac{r_g}{r_l}}} \sqrt{\frac{a_r}{\varepsilon^3} m_L^{0.2}} \right]^{1/3} + \left[\frac{\frac{L_v}{A}}{2323 \sqrt{\frac{a_r}{\varepsilon^3} m_L^{0.2}}} \right]^{1/2} = 18.91$$

G_v, L_v = Caudal volumétrico (m³ / h)

ε = fracción de huecos del relleno

a_r = área específica del relleno (m² / m³)

Por otro lado, es necesario señalar que el área interfacial de contacto, a , no tiene porque ser la superficie específica del relleno, a_r , ya que no siempre éste está completamente mojado y/o por la presencia de líquido estancado. Laurent y Charpentier (1974) recomiendan el uso de la ecuación de Onda et al. (1968) para la estimación de " a " para anillos rashig y sillas Berl

$$\frac{a}{a_r} = 1 - \exp \left[-1.45 \left(\frac{\sigma_{LC}}{\sigma_L} \right)^{0.75} \frac{\rho_L L_v^{0.4} g^{0.05}}{S^{0.4} a_r^{0.35} \mu_L^{0.1} \sigma_L^{0.2}} \right]$$

σ_{LC} = tensión superficial crítica por encima de la cual el relleno no se moja

σ_L = tensión superficial del líquido

Esta ecuación subestima " a " en un 50% para anillos tipo Pall.

Tabla 3.5 Valores de la tensión superficial crítica

TIPO DE RELLENO	σ_{Lc} (mN/m)
Cerámica no vitrificada	61
Carbón	56
Metal oxidado o tratado	75
PVC	40
Metal pulido	35
Polietileno o polipropileno	33

3.1.2 Coeficientes de transferencia de materia en columnas de relleno.

Para el coeficiente de transferencia de materia por el lado del líquido se puede utilizar la ecuación de Mohunta (1969):

$$k_L a = 0.0025 \left(\frac{L_v^3 a_r \mu_L}{A^3 g^2 \rho_L} \right)^{1/4} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_{AL}} \right)^{-1/2} \left(\frac{a_r \mu_L}{g \rho_L} \right)^{-2/3} \left(\frac{\mu_L}{g^2 \rho_L} \right)^{-1/9}$$

la cual, al igual que la ecuación de Onda, tiene el siguiente rango de validez:

$$\text{velocidad másica de flujo de } L = \rho_L L_v / A = 360 - 151,200 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$$

$$\mu_L = 2.62 - 5.33 \text{ kg/m h}$$

$$Sc_L = \mu_L / \rho_L D_{AL} = 142 - 1030$$

$$d_p = 0.006 - 0.05 \text{ m}$$

$$\text{diámetro de columna} = 0.06 - 0.5 \text{ m}$$

$$\text{razón diámetro columna - diámetro relleno} = 5 - 40$$

$$D_{AL} = \text{difusividad efectiva, m}^2/\text{h}$$

Shulman et al. (1955) correlaciono los datos de diversos autores mediante la siguiente expresión:

$$\frac{k_L d_p}{D_{AL}} = 25.1 \left(\frac{d_p \rho_L L_v}{\mu_L A} \right)^{0.45} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_{AL}} \right)^{0.5}$$

Ramm (1953) menciona la siguiente ecuación:

$$\frac{k_L d_p}{D_{AL}} = 0.02 \left(\frac{d_p \rho_L L_v}{\mu_L A} \right)^{0.67} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_{AL}} \right)^{0.33} \left(\frac{g \rho_L^2 d_p^3}{\mu_L^2} \right)^{0.33} \left(\frac{L}{d_p} \right)^{-0.33}$$

L = altura del relleno

Para el coeficiente de transferencia de materia por el lado del gas se puede utilizar las siguientes ecuaciones:

Laurent y Charpentier (1974)

$$\frac{k_G P_T A}{G'A} = C (a_r d_p)^{-1.7} \left(\frac{d_p u_{sG,m}}{\mu_G} \right)^{-0.3} \left(\frac{\mu_G}{\rho_G D_{AG}} \right)^{-0.5}$$

$$C = 2.3 \text{ si } d_p < 15 \text{ mm}$$

$$C = 5.2 \text{ si } d_p > 15 \text{ mm}$$

G'A, caudal molar del gas

$$k_G (\text{kmol} / (\text{m}^2 \text{ bar s}))$$

$$u_{sG,m} (\text{kg} / (\text{m}^2 \text{ s})) = \text{velocidad másica superficial}$$

Semmelbauer (1967)

$$Sh_G = a Re_G^{0.59} Sc_G^{0.33}$$

$$100 < Re_G < 1000 \quad Sh_G = \frac{k_G RT d_p}{D_G}$$

$$0.01 < d_p < 0.05 \text{ m} \quad a = 0.86 \text{ sillas Berl}$$

$$D_G = \text{difusividad efectiva } (\text{m}^2 / \text{s})$$

3.1.3 Diseño de columnas de relleno para regímenes A,B,C o D: reacciones rápidas

En esta sección se utilizará la nomenclatura que se suele utilizar en el diseño de este equipo en operaciones de separación. A saber:

a	área de contacto de interfase por unidad de volumen de columna (m^2/m^3)
β	fracción en volumen de la fase en la que tiene lugar la reacción ($\text{m}^3_{L, \text{bulk}}/\text{m}^3_R$)
A,B,R,S	componentes de la reacción
I	inerte en una fase, no reacciona ni se difunde
$Y_A = p_A/p_I$	moles de A/moles de inerte en el gas
$X_A = c_A/c_I$	moles de A/moles de inerte en el líquido
G', L'	caudal molar del gas y del líquido totales por m^2 de sección normal de la columna
$G = G' p_I/P$	caudal molar ascendente de inertes en el gas por m^2 de sección normal de la columna
$L = L' c_I/c$	caudal molar descendente de inertes en el líquido por m^2 de sección normal de la columna
P, c	presión y concentración total
N_A	densidad de flujo del componente A a través de la película ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$)
r_A	velocidad de reacción ($\text{mol}/(\text{m}^3_{L, \text{bulk}} \cdot \text{s})$)

En la figura 3.2 se presenta un esquema de una columna de relleno y la aplicación de los balances de materia en presencia de reacción química, que conducirán a las líneas de operación para tales equipos al igual que se hace en operaciones de separación. La presencia de la reacción no modifica la forma cualitativa de dichas líneas respecto al caso sin reacción: serán rectas si se utilizan razones molares y curvas si se utiliza el diagrama p-c.

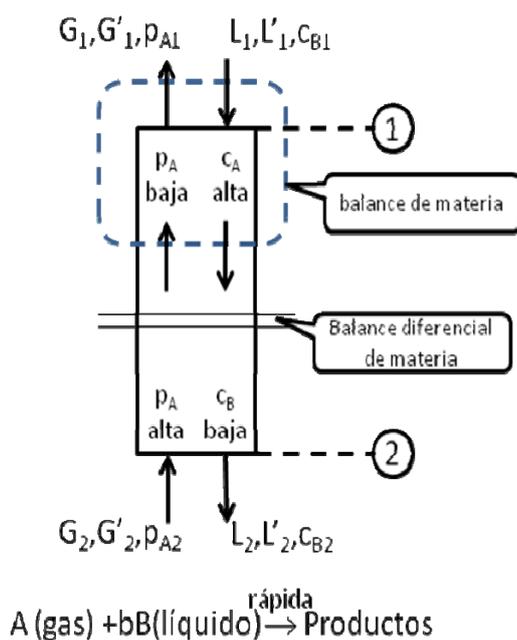


Figura 3.2 Esquema de una columna de relleno con modelo de contacto en contracorriente

Como se ha indicado, las columnas de relleno se utilizan en los casos donde la reacción sólo tiene lugar en la película líquida y la concentración de reactante A en el seno del líquido puede considerarse prácticamente nula mientras exista reactivo B. De acuerdo con la estequiometría de la reacción el balance de materia diferencial para el flujo en contracorriente es:

$$\text{A perdido por el gas} = \frac{\text{B perdido por el líquido}}{b}$$

$$G dY_A = -\frac{L dX_B}{b}$$

$$G d\left(\frac{p_A}{p_i}\right) = -\frac{L}{b} d\left(\frac{c_B}{c_i}\right)$$

$$d\left(\frac{G'p_A}{P}\right) = -\frac{1}{b} d\left(\frac{L'c_B}{c}\right)$$

la integración de esta ecuación permite obtener la composición de los reactantes en ambas fases en cualquier punto de la torre, es decir, las líneas de operación antes mencionadas.

$$G(Y_A - Y_{A1}) = -\frac{L(X_B - X_{B1})}{b}$$

$$G\left(\frac{p_A}{p_i} - \frac{p_{A1}}{p_{i1}}\right) = -\frac{L}{b}\left(\frac{c_B}{c_i} - \frac{c_{B1}}{c_{i1}}\right)$$

$$\frac{G' p_A}{P} - \frac{G' p_{A1}}{P} = -\frac{1}{b}\left(\frac{L' c_B}{c} - \frac{L' c_{B1}}{c_1}\right)$$

Para el contacto en paralelo o cocorriente con flujo descendente basta sustituir G por $-G$, y para flujo ascendente L por $-L$.

Existen dos casos especiales de simplificaciones: elevada dilución con $p_i \approx P$, $c_i \approx c$, entonces, $G'=G$ y $L'=L$, deduciéndose la relación

$$\frac{G}{P}(p_A - p_{A1}) = -\frac{L}{b c}(c_B - c_{B1})$$

y reactante puro en cada fase $p_i = 0$ y $c_i = 0$ ($L = G = 0$, por lo que sólo son válidas las formas del balance con G' y L').

En la figura 3.3 se esquematiza un elemento diferencial de la columna de relleno, cuya integración permitirá determinar la altura de relleno y de columna necesarios. Efectivamente,

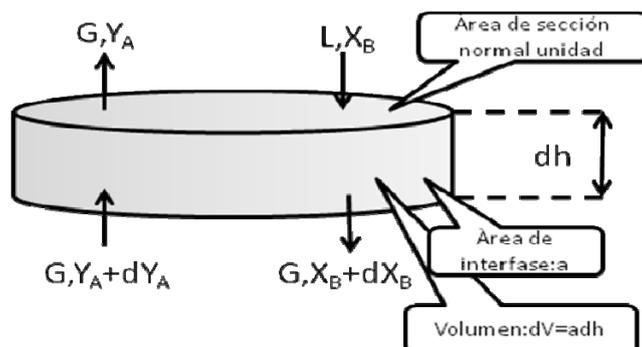


Figura 3.3: Elemento diferencial de una columna de relleno

la cantidad de A que reacciona en cada elemento de la columna, dh , se puede obtener a partir del balance de materia y de la expresión cinética. La combinación de ambas permite establecer la ecuación diferencial

$$G dY_A = -\frac{L dX_B}{b} = (-N_A) a dh$$

y por integración la altura de la columna

$$h = G \int_{Y_{A1}}^{Y_{A2}} \frac{dY_A}{(-N_A) a} = \frac{L}{b} \int_{X_{B2}}^{X_{B1}} \frac{dX_B}{(-N_A) a}$$

Es necesario señalar que en la mayoría de los casos la evaluación de esta integral debe ser numérica o gráfica, y que además es necesario comprobar si el régimen cinético es el mismo en toda la columna o hay un cambio en el mismo, en cuyo caso hay que calcular a qué altura se produce dicho cambio. También hay que considerar si el reactante se agota en el interior de la columna antes de abandonarla, en un trozo de la misma tan solo se produce absorción física (Figura 3.4).

Dentro de este régimen de reacción instantánea o muy rápida no es necesario calcular la cantidad de líquido en la columna (holdup de líquido), el cual de por sí en este tipo de aparatos es pequeño.

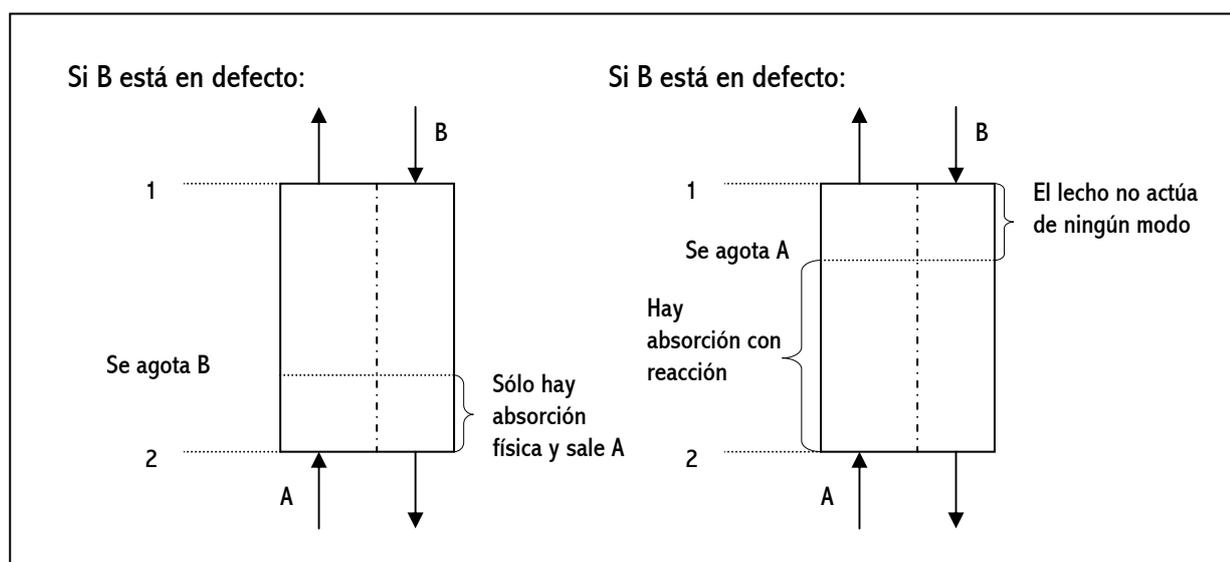


Figura 3.4: Esquemas de la columna para posibles agotamiento de reactantes

Es necesario señalar que se ha considerado que tanto gas como líquido siguen un modelo de flujo en pistón y ello puede ser un considerable error si la altura del relleno es baja. En general, la retromezcla se halla considerada en las correlaciones empíricas para la estimación de los coeficientes de transferencia, por lo que es importante fijarse en el rango de aplicabilidad de los mismos. Por otro lado, siempre suele ser mayor la retromezcla del líquido. La técnica más común para definir el grado de retromezcla es la medida de la curva de distribución de tiempos de residencia con un trazador adecuado en cada fase, a la que luego se ajusta un modelo. El más simple es el de dispersión axial, el cual no contabiliza las zonas estancadas ni los cortocircuitos. Los modelos combinados sí que lo contabilizan pero proporcionan sistemas matemáticos complejos de resolver.

Todo el desarrollo realizado hasta ahora es igualmente válido para los sistemas líquido-líquido, y tan sólo es necesario sustituir L y G por L_1 y L_2 y utilizar las correspondientes ecuaciones empíricas para la determinación de los parámetros. Es necesario señalar que si para los sistemas G-L a veces es difícil desarrollar correlaciones debido a que las propiedades de los fluidos influyen sobre los parámetros de transferencia, todavía es más crítico para los sistemas L-L. Sawistowski realiza un estudio del fenómeno señalando la posible aparición de turbulencias en la interfase debido a los gradientes de tensión interfacial, los cuales a su vez resultan de los gradientes de concentración (efecto Marangoni). Para diseñar un contactor líquido-líquido es necesario determinar cual de las dos fases debe ser la continua y cual la dispersa. Como norma general, se mantiene continua la de mayor tensión superficial (suele ser la más polar).

Por otro lado, los coeficientes de transferencia varían mucho según el tipo de empaquetamiento, su tamaño,

material y caudales empleados, ya que las interacciones sólido-líquido pueden provocar coalescencia y redispersión. Por tanto, es muy importante tener en cuenta la mojabilidad del relleno. Si la fase dispersa moja el relleno fluye formando una película alrededor del mismo. Si no es así, fluye en forma de gotas de tamaño variable, las cuales ejercen un efecto positivo sobre los coeficientes de transferencia y el área interfacial. La situación más extendida es esta última en la que la fase continua es la que moja el relleno. Además, es la situación que proporciona mejor rendimiento, en consecuencia será esta última la que se tendrá en consideración.

Finalmente señalar que existe un tamaño crítico de relleno por encima del cual la influencia sobre el tamaño de gota es independiente del tipo y tamaño del relleno. En muchas aplicaciones el tamaño crítico suele ser inferior a 1 cm, y se puede estimar por la siguiente expresión

$$d_{pc} = 2.42 \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta\rho g}}$$

3.2 Diseño de columnas de borboteo para reacciones lentas.

El diseño de las unidades en las que el área interfacial no se desarrolla sobre un soporte geométrico (relleno) es difícil. En este caso el área interfacial depende de la formación y coalescencia de las burbujas y no existe una teoría de la coalescencia satisfactoria. Por tanto, se debe tener especial cuidado a la hora de utilizar las correlaciones que se encuentran en la bibliografía.

En contracorriente la velocidad superficial del gas se sitúa normalmente entre 1 y 30 m/s, y velocidades superiores pueden originar problemas de arrastre mecánico del líquido.

El modelo de flujo que sigue cada una de las fases depende de las dimensiones del reactor. Se ha comprobado que para reactores industriales grandes con h/d_R pequeñas ambas fases se aproximan bastante al modelo de mezcla completa, mientras que en los reactores pequeños, h/d_R grande, el gas sigue un modelo de flujo en pistón mientras que el líquido puede seguir el de FP, MP o combinación de ambos.

3.2.1 Modelo de flujo:MP para ambas fases

En este caso es necesario resolver el siguiente sistema de ecuaciones, el cual se deriva del planteo del BM de A en la fase gas y en la fase líquida, y del BM global en el sistema. Este es el caso más simple ya que al considerar mezcla perfecta las concentraciones son uniformes y no es necesario plantear las ecuaciones diferenciales.

$$\begin{aligned} G(Y_{Ae} - Y_{As}) &= N_A a h \\ N_A a h &= \beta r_A h + L X_{As} \\ G(Y_{Ae} - Y_{As}) &= \frac{L(X_{Be} - X_{Bs})}{b} + L X_{As} \end{aligned}$$

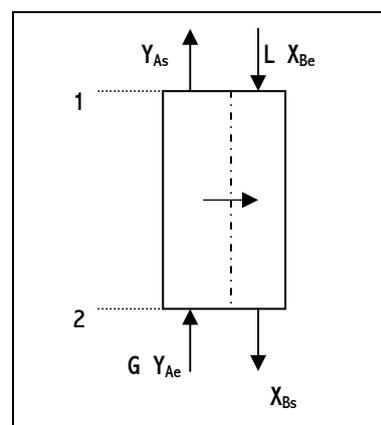


Figura 3.5. Columna burbujeo con MP en ambas fases

El proceso de resolución es iterativo y es necesario realizar varias estimaciones. Primero el holdup, la a , luego beta y k_L).

3.2.2 Modelo de flujo:FP para ambas fases

En este caso es necesario plantear los balances en un elemento diferencial de la columna en estado estacionario. El balance global al sistema es el mismo en los dos casos

$$\pm G(Y_{Ae} - Y_{As}) = \frac{L(X_{Be} - X_{Bs})}{b} + L X_{As}$$

Contracorriente

$$G dY_A = N_A a dh$$

$$L dX_A = N_A a dh - \beta r_A dh$$

$$L dX_B = -b \beta r_A dh$$

Cocorriente

$$G dY_A = -N_A a dh$$

$$L dX_A = N_A a dh - \beta r_A dh$$

$$L dX_B = -b \beta r_A dh$$

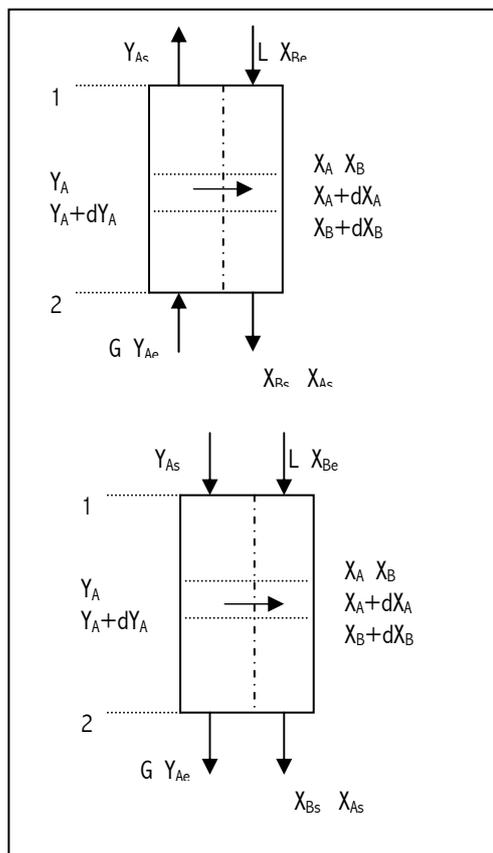


Figura 3.6: Columna burbujeo con FP en ambas fases

3.2.3. Modelo de flujo: gas en FP y líquido MP

$$G(Y_{Ae} - Y_{As}) = \frac{L(X_{Be} - X_{Bs})}{b} + L X_{As}$$

Contracorriente

$$G dY_A = N_A a dh$$

$$L X_{As} = \int_0^h N_A a dh - \beta r_A h$$

$$L X_{Be} - L X_{Bs} = -b \beta r_A h$$

3.2.4. Modelo de flujo: gas en FP y líquido entre MP y FP

En este caso se pueden adoptar dos soluciones. La primera es el modelo de dos zonas, que consiste en plantear los balances a cada fracción de líquido según sea su modelo de flujo, es decir es desdoblar el líquido según un modelo combinado de flujo. La segunda solución es aplicar el modelo de dispersión axial para el flujo del líquido, lo cual queda reflejado en los balances a través de las difusividades efectivas.

3.3 Diseño de tanques agitados considerando el flujo ideal MP en las dos fases. Reacciones lentas, regímenes E y F. Sistemas Gas-Líquido y líquido-líquido.

Según sea el sistema a tratar, la diferencia de estas unidades reside en el grado de separación de las fases: para los G-L se realiza en el reactor y para los L-L es necesario adicionar un decantador.

El modelo de flujo de ambas fases es MP al igual que en las grandes columnas de borboteo. Es por esta razón que ésta resolución también es válida para uno de los casos del punto anterior. El sistema de ecuaciones es valido tanto para G-L como para L-L, siendo sólo necesario sustituir G por L_1 , L por L_2 y N_A el correspondiente al sistema. En los sistemas L-L uno de los líquidos se dispersa y el otro permanece continuo.

$$G(Y_{Ae} - Y_{As}) = N_A a h$$

$$N_A a h = \beta r_A h + L X_{As}$$

$$G(Y_{Ae} - Y_{As}) = \frac{L(X_{Be} - X_{Bs})}{b} + L X_{As}$$

En la práctica se suele usar una serie de tanques agitados con flujo en cocorriente, contracorriente o corriente cruzada. El primero no requiere separadores intermedios, pero no ofrece, en general, ninguna ventaja sobre un dispositivo tubular. En contracorriente se usan columnas compartimentadas con agitación, columnas de platos o cascadas de mezcladores separadores sobretodo para asegurar la mezcla en sistemas L-L. La corriente cruzada sólo se usa a veces y exclusivamente para sistemas G-L.

Las series de mezcladores-separadores permiten controlar muy bien la agitación pudiendo trabajar en un estado de equilibrio termodinámico, pero a veces dificulta la separación. Son de dimensiones grandes y los mezcladores son caros en cuanto a inversión y mantenimiento. Su principal inconveniente es la gran mezcla de ambas fases y el alto coste del agitador mecánico, en especial en el caso de líquidos muy corrosivos. Como regla empírica con líquidos no corrosivos, un reactor tanque agitado es más económico cuando la velocidad global es cinco veces mayor que la de transferencia de materia en una columna de borboteo.

No se suelen utilizar si se han de manejar sustancias corrosivas, alta presión y/o altas temperaturas.

3.4 Determinación de la cantidad de gas (holdup), el diámetro de burbuja, el área interfacial y β en columnas de burbujeo y tanques agitados

3.4.1 Columnas de borboteo

No siempre es cierto que ε y a sea constantes en todo el reactor. Hay casos en los que la variación del caudal de gas, debida a la absorción, es tal que hace variar ε y a de forma no despreciable. Saikh y Varma (1983) sugieren para burbujas esféricas que no cambian de tamaño (sin roturas ni coalescencias)

$$\frac{a}{a_{\text{alimento}}} = \left(\frac{u_{SG}}{u_{SG, \text{alimento}}} \right)^{2/3}$$

$$\frac{\varepsilon_G}{\varepsilon_{G, \text{alimento}}} = \frac{u_{SG}}{u_{SG, \text{alimento}}}$$

Los parámetros dependen del régimen de circulación en la columna, el cual depende de v_{SG} :

- Borboteo: flujo uniforme de burbujas de igual tamaño, $v_{SG} < 0.05$ m/s.
- Turbulento: se forman burbujas pequeñas y grandes con distintas velocidades, lo que da un flujo inestable. Es el más común en las unidades industriales.
- Globular (Slugging): las burbujas ocupan toda la sección de la columna, elevadas v_{SG} y $d_R < 0.15$ m.

Determinar a priori el tipo de flujo es difícil ya que depende del tipo de reactor, de las propiedades físicas y de la v_{SG} . La figura 3.7 da un mapa aproximado.

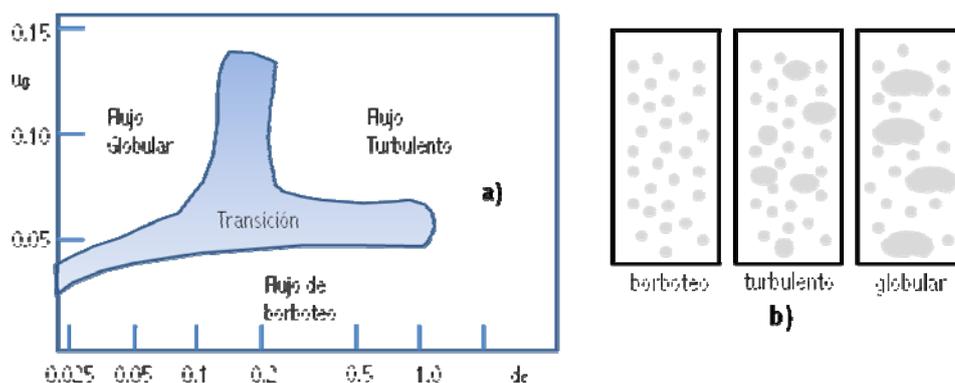


Figura 3.7: (a) Dependencia del régimen de flujo con la velocidad del gas y el diámetro de la columna (b) Representación esquemática de flujos en una columna de burbujeo.

Existen muchas expresiones (Carberry 1986) para la evaluación del holdup de gas, pero la elección resulta muy difícil debido a su sensibilidad con el material del sistema y las trazas de impurezas. En general, se tiene

$$\varepsilon \propto u_{SG}^{0.7-1.2} \quad \text{borboteo}$$

$$\varepsilon \propto u_{SG}^{0.4-0.7} \quad \text{turbulento}$$

Es independiente de la presión para $P < 1.6$ MPa y del diámetro del reactor si éste es superior a 0.15 m.

El holdup de gas en las columnas de borboteo fue medido por Van Dierendonck (1970) quien obtuvo la siguiente correlación

$$\varepsilon = 1.2 \left(\frac{\mu_L u_{SG}}{\sigma_L} \right)^{1/4} \left[\frac{u_{SG}}{\left(\frac{\sigma_L g}{\rho_L} \right)^{1/4}} \right]^{1/2} \quad \text{para } \varepsilon \leq 0.45$$

$0.03 < u_{SG} < 0.4 \text{ m/s} \quad \text{y} \quad 0 \leq u_{SL} < 0.02 \text{ m/s}$
 $d_R > 0.15 \text{ m} \quad \text{y} \quad 0.3 < h/d_R < 3$

Por otro lado, también de acuerdo con Van Dierendonck, el diámetro de las burbujas viene dado por el número de Eötvös, $E\ddot{o}_b$:

$$E\ddot{o}_b = \frac{d_b^2 \rho_L g}{\sigma_L} = C \left[\frac{u_{SG}}{\left(\frac{\sigma_L g}{\rho_L} \right)^{1/4}} \right]^{-1/2} M^{-1/8}$$

$C = 6.25$ líquidos puros

$C = 2.1$ electrolitos

$$M = \frac{\sigma_L^3 \rho_L}{\mu_L^4 g}$$

El área interfacial para este tipo de columna se puede estimar como sigue

$$a = A_v(1 - \varepsilon) = \frac{6 \varepsilon}{d_b} = 2 \left[\frac{u_{SG}}{\left(\frac{\sigma_L g}{\rho_L} \right)^{1/4}} \right] \left(\frac{\rho_L g}{\sigma_L} \right)^{1/2}$$

siendo las unidades de los dos primeros términos,

$$\left(\frac{m_i^2}{m_R^3} \right) = \left(\frac{m_i^2}{m_L^3} \right) \left(\frac{m_L^3}{m_R^3} \right)$$

La expresión $a = 6 \varepsilon / d_b$ es válida para una operación en las que las burbujas ascienden de forma uniforme por el seno del líquido. Si no es así, sino que las burbujas ascienden de forma turbulenta y caótica, ésta área está sobrestimada. El tipo de flujo depende de las características de coalescencia del fluido y de su velocidad de flujo.

Considerando que el espesor de película según la teoría de la película es $x_o = D_{AL} / k_{AL}$, la fracción en volumen de la líquido (sin volumen de líquido en la película), $\beta = (1 - A_v x_o) (1 - \varepsilon)$. Las unidades de los términos de la anterior expresión son,

$$\left(\frac{m_{L, \text{sin película}}^3}{m_R^3} \right) = \left(\frac{m_L^3}{m_L^3} - \frac{m_{L, \text{película}}^3}{m_L^3} \right) \left(\frac{m_L^3}{m_R^3} \right)$$

Por último para poder calcular el número de Hatta es necesario conocer el coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida

$$k_L \left(\frac{m^3}{m^2 s} \right) = 0.42 \sqrt[3]{\left(\frac{\mu_L g}{\rho_L} \right)} \sqrt{\frac{\rho_L D_{AL}}{\mu_L}} \quad \text{para } d_b \geq 2\text{mm}$$

$$k_L (\text{m/s}) = k_L (\geq 2\text{mm}) \cdot 500 \cdot d_b \quad \text{para } d_b < 2\text{mm}$$

$k_L = f(u_{SG}, \text{tipo sparger, propiedades fisicoquímicas del líquido})$ no depende de u_{SL} ni de d_R si es $d_R > 0.15\text{m}$ para viscosidades de líquido pequeñas y si es $d_R > 0.30\text{m}$ si $\mu_L > 0.02\text{ Pa}\cdot\text{s}$.

3.4.2 Tanques agitados

En los tanques agitados G-L Zwietering (1963) determinó el máximo caudal de gas que se puede alimentar para una determinada geometría y a una cierta velocidad de rotación

$$G_{\max} (\text{m}^3 / \text{h}) = 16 \frac{N^3 D^4}{g} \left(\frac{d_s}{D} \right)^{3.3}$$

con $d_s = D/3$ (D , altura influencia agitación)

Si se tiene fijado el caudal de gas, la expresión anterior se puede utilizar para determinar la velocidad de agitación mínima, N_{\min} , para obtener una agitación eficiente.

De acuerdo con Van Dierendonck (1970,1971) el diámetro de burbuja puede obtenerse mediante las siguientes relaciones:

1. Para líquidos puros:

$$Eö_b = \frac{d_b^2 (r_L - r_G) g}{s_L} = 0.41 \quad N > 2.5N_0^*$$

2. Para soluciones de electrolitos y tensioactivos:

$$Eö_b = \left[1.2 + 260 \frac{\mu_L (N - N_0^*) d_s}{\sigma_L} \right]^{-2}$$

$$0 < (N - N_0^*) d_s < 1.5\text{m/s}$$

N_0^* es la velocidad mínima de agitación para realizar una dispersión eficaz, y para cada uno de los casos se calcula de la siguiente manera:

Líquidos puros

$$\frac{N_0^* d_s^2}{d_R \sqrt{gD}} = 0.07 \quad d_R < 1\text{m}$$

$$\frac{N_0^* d_s^2}{\sqrt[4]{\frac{\sigma_L g}{\rho_L}} D} = 2 \left(\frac{H_L - H_s}{D} \right)^{1/2} \quad D > 1\text{m}$$

$$v_{sg} < 0.03\text{m/s}$$

$$0.1 < \frac{H_L - H_s}{D} < 0.6$$

$H_L - H_s \equiv$ líquido por encima del agitador en reposo

Electrolitos y tensioactivos

$$\frac{N_0^* d_s^2}{\sqrt[4]{\frac{\sigma_L g}{\rho_L}} D} = 1 \quad u_{sg} = 0.05\text{m/s}$$

Westerterp demostró que para velocidades de agitación menores a N_0^* el agitador no tiene efecto y el sistema se comporta como una columna de borboteo.

Para calcular el holdup Van Dierendonck propuso:

Líquidos puros

$$\varepsilon_G = 0.31 \left[\frac{u_{sg}}{\sqrt[4]{\frac{\sigma_L g}{\rho_L}}} \right]^{2/3} + 0.45 \frac{(N - N_0^*) d_s^2}{D \sqrt{gD}}$$

$$\varepsilon < 0.25 \quad 0 < u_{sg} < 0.05\text{m/s}$$

$$h/d_R = 1 \quad H_L - H_s = 0.5 H_L$$

Soluciones

$$\varepsilon_G = 0.075 \frac{(N - N_0^*) d_s^2}{\sqrt[4]{\frac{\sigma_L g}{\rho_L}} D} \left(\frac{D}{H_L} \right)$$

$$\varepsilon_G \leq 0.3 \quad 0.003 < u_{sg} < 0.03\text{m/s}$$

$$0.7 < H_L / d_R < 1.4 \quad H_L - H_s = 0.5 H_L$$

Otra magnitud necesaria es el área interfacial la cual se puede estimar con la expresión ya comentada en el

caso de columnas de burbujeo,

$$a = A_v(1-\varepsilon) = \frac{6\varepsilon}{d_b}$$

la cual dependerá de la velocidad de agitación, ya que tanto el holdup como el tamaño de burbuja dependen de dicha variable. Análogamente el valor de β se estima como en las columnas de burbujeo.

Por último, para poder calcular el número de Hatta es necesario conocer el coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida, el cual es independiente de la potencia de agitación para valores bajos de la misma,

Líquidos puros

$$\left[\frac{m^3}{(m^2 s)} \right] \quad k_L = 0.42 \sqrt[3]{\frac{\mu_L g}{\rho_L}} Sc^{-1/2}$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{AL}} \quad d_b > 2.5 \text{ mm}$$

$$\left[\frac{m^3}{(m^2 s)} \right] \quad k_L = 0.31 \sqrt[3]{\frac{\mu_L g}{\rho_L}} Sc^{-2/3}$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{AL}} \quad d_b < 2.5 \text{ mm}$$

Electrolitos y tensioactivos

$$\frac{1}{k_L} = \frac{1}{(k_L)_0} \left[1.2 + 260 \frac{\mu_L}{\sigma_L} (N - N_0) d_s \right]$$

$$(k_L)_0 = 1.13 \sqrt{\frac{D_{AL} u_b}{d_{b0}}}$$

$$d_{b0} = 0.08 \sqrt{\frac{\sigma_L}{\rho_L g}}$$

$$u_b = \frac{1}{18} \frac{\rho_L g d_b^2}{\mu_L} \quad Re_b < 1$$

$$u_b = \frac{1}{4} d_b \sqrt[3]{\frac{(\rho_L - \rho_G)^2 g^2}{\rho_L \mu_L}} \quad 30 < Re_b < 10^3$$

$$u_b = 1.76 \sqrt{\frac{(\rho_L - \rho_G) g d_b}{\rho_L}} \quad Re_b > 10^3$$

$$Re_b = \frac{d_b G}{\mu_G}$$

Puesto que cuando la reacción es lenta la transferencia de materia no se ve marcadamente favorecida por la reacción en la fase líquida, el coeficiente de transferencia en la burbuja de gas es siempre considerablemente mayor que en el líquido ($k_{AG} \gg k_{AL}$). La difusividad en la fase gas es varios órdenes de magnitud mayor que la difusividad en líquidos. De ello resulta que la resistencia a la transferencia de materia en la película gaseosa es significativa sólo en el caso de reacciones muy rápidas.

3.4.3 Tanques agitados líquido-líquido

Los tanques agitados son los equipos más ampliamente utilizados para las reacciones líquido-líquido en aplicaciones que van desde polimerizaciones hasta las alquilaciones, implicando una fase dispersa y una fase continua. Generalmente, dependiendo de la razón de flujos, el fluido que presenta mayor tensión superficial formará la fase continua (principalmente la fase más polar), mientras que la otra constituirá la fase dispersa. Si el flujo de la fase menos polar es alto puede ocurrir la inversión. El diseño del equipo depende mucho de los datos de la planta piloto ya que las propiedades de transporte son muy sensibles al propio equipo y a otros agentes de difícil medición, como lo es, por ejemplo, la presencia de pequeñas cantidades de tensioactivos.

Los diámetros de las gotas de la fase dispersa suelen estar entre 0.1 y 1 mm. Gotas más pequeñas suelen dar problemas de sedimentación. En los tanques agitados L-L para una agitación suficiente el holdup y el área interfacial que ofrece la fase dispersa son los siguientes:

$$\varepsilon_D = \frac{v_{SD}}{v_{SD} + v_{SC}}$$

$$a = \frac{6\varepsilon_D}{d_b}$$

Los tamaños de gota son muy difíciles de medir, por lo que no se dispone de buenas correlaciones empíricas para determinarlos. Danckwerts (1965) y Laddha (1976) sugieren la siguiente expresión:

$$d_b = 2.24 \left(\frac{\sigma^{0.6}}{\left(\frac{\wp}{V} \right)^{0.4} \rho_c^{0.2}} \right) \varepsilon_D^{0.5} \left(\frac{\mu_D}{\mu_c} \right)^{0.25}$$

\wp = potencia disipada por el agitador

En este tipo de mezcladores la agitación es bastante elevada por lo que el tamaño de las gotas es bastante pequeño pudiéndose considerar esferas rígidas. Sin embargo, los procesos de coalescencia y redispersión hacen que las estimaciones de los coeficientes de transferencia de materia para esferas rígidas sean demasiado conservativas. En consecuencia se utiliza una modificación de dichas expresiones (Treybal 1963)

$$\frac{k_D d_b}{D_D} = 16.5$$

$$\frac{k_c d_R}{D_c} = 0.052 \left(\frac{N_R D_A^2 \rho_c}{\mu_c} \right)^{0.833} \left(\frac{\mu_c}{\rho_c D_c} \right)^{0.5} \quad \mu_D < 10cP$$

3.5 Diseño de reactores semicontinuos G-L

En general, estos sistemas consisten en un volumen de líquido en el interior del reactor y una corriente de gas que circula a su través. Se puede asumir que la fase líquida está perfectamente agitada. Sin embargo, el flujo del gas puede ser más complejo: en unidades pequeñas de laboratorio es plausible el MP, mientras que en unidades industriales el FP constituye una primera aproximación siendo necesario considerar la componente de mezcla para un diseño más preciso. Dada la complejidad de esta última posibilidad en este punto asumiremos el flujo en pistón para la fase gas.

Reacción lenta

$$-\frac{\delta c_{AG}}{\delta t} = \frac{\delta G_A}{A dh} + N_A a$$

$$\frac{dn_{BL}}{dt} = \int_0^h b r_A \beta A dh$$

$$\frac{dn_{AL}}{dt} = \int_0^h N_A a A dh + r_A \beta A dh$$

con

$$N_A a = k_{AL} a (c_{AL}^* - c_{AL})$$

Este sistema es de resolución compleja y se puede simplificar considerando que la concentración del gas varía lentamente con el tiempo, con lo cual la primera ecuación puede resolverse independientemente y calcular el volumen necesario para una conversión dada o a la inversa. Una vez conocido el volumen la resolución numérica de las otras dos ecuaciones diferenciales permite determinar la variación del número de moles de A y B en el líquido con el tiempo.

Es necesario poner de manifiesto que el líquido se comporta como MP por lo que la r_A se expresa con las concentraciones de A en el líquido y que la concentración en el líquido varía con el tiempo. Sin embargo, si el a y D_{AL} son grandes puede suceder que el líquido se halle saturado de A y por tanto la concentración de A puede considerarse constante.

Reacción rápida (regímenes E y F)

$$c_{AL} \approx 0 \rightarrow \frac{\delta n_{AL}}{\delta t} \approx 0$$

$$-G \frac{\delta Y_A}{A \delta h} = N_A a$$

$$\frac{\delta n_{BL}}{\delta t} = -b N_A a$$

con

$$N_A a = k_{AL} a E (c_{AL}^* - 0)$$

En esta resolución es necesario determinar E de forma iterativa.

Nomenclatura

x_0	espesor de la película líquida
u_{sL}	velocidad superficial de líquido ($m^3_L/(m^2_R \cdot s)$)
u_{sG}	velocidad superficial de gas ($m^3_G/(m^2_R \cdot s)$)
μ_L	viscosidad del líquido ($kg/(m \cdot s)$)
σ_L	tensión superficial del líquido (N/m)
d_R	diámetro del reactor (m)
d_b	diámetro de burbuja (m)
d_s	diámetro del agitador (m)
g	aceleración de la gravedad (m/s^2)
ρ_L	densidad del líquido (kg/m^3)
ρ_G	densidad del gas (kg/m^3)
N	velocidad de agitación (s^{-1})
N_0	velocidad mínima de agitación (s^{-1})
N_0^*	velocidad característica de aspiración y dispersión de burbujas (s^{-1})
H_L	altura del líquido (m)
$(H_L - H_s)$	altura de líquido por encima del agitador en ausencia de flujo de gas
h	altura del reactor
D_{AL}	Difusividad efectiva de A en el líquido (m^2/s)
$(k_L)_0$	coeficiente de transferencia de materia de A en el líquido cuando $N=N_0$ $m_L^3/(m^2 \cdot s)$
d_{b0}	diámetro de burbuja para $N=N_0$
u_b	velocidad de ascensión de las burbujas m_R/s

Problemas

3.1 Ha de reducirse la concentración de una impureza en el aire desde el 0.1% hasta el 0.02% por absorción con un líquido que contiene una elevada concentración del reactante B, $c_{B1} = 800 \text{ mol/m}^3$ o aproximadamente 0.8 N. La reacción $A(g) + B(l) \rightarrow \text{Productos}$ se efectúa en el líquido y es extremadamente rápida. Supóngase que las difusividades de A y B son iguales y $k_{Al} = k_{Bl} = k_l$. Calcular la altura de una columna de relleno

- 1) Si no hubiera reacción química (sólo absorción física)
- 2) que opere en contracorriente
- 3) en corriente directa.

$$k_{AG} \cdot a = 32000 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{atm})$$

$$k_{AL} \cdot a = 0.1 \text{ h}^{-1}$$

$$H_A = 125 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{atm}/\text{mol}$$

$$L = L' = 7 \cdot 10^5 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$$

$$G = G' = 1 \cdot 10^5 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{m}^2) \text{ a } P = 1 \text{ atm.}$$

La densidad molar del líquido en todas las condiciones es $c_T = 56000 \text{ mol/m}^3$.

Res.: 1. $h = 513 \text{ m}$; 2. $h_c = 5 \text{ m}$; 3. $h_p = 5 \text{ m}$

3.2 Repetir el problema anterior (solo contracorriente) si 1) $c_{B1} = 3.2$, 2) $c_{B1} = 32$ y 3) $c_{B1} = 128 \text{ mol/m}^3$.

Res.: 1. $h_c = 171 \text{ m}$; 2. $h_c = 24.4 \text{ m}$; 3. $h_c = 6.9 \text{ m}$

3.3 En el problema anterior si se aumenta la concentración del reactante del líquido se alcanza un punto en el que un aumento posterior no se traduce en un aumento de la velocidad global de transporte de materia y en una disminución de la altura de la torre. Calcularla.

Res.: $h = 5 \text{ m}$

3.4 El H_2S contenido en un gas se reduce desde el 1% hasta menos de 1 ppm por contacto en una columna de relleno, con una disolución acuosa que contiene 0.25 mol/l de metanolamina (MEA) Calcular la relación adecuada de L/G a emplear y la altura de la columna necesaria.

Datos: La reacción $\text{H}_2\text{S} + \text{RNH}_2 \rightarrow \text{HS}^- + \text{RNH}_3^+$ se puede considerar irreversible e instantánea. $G = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$. $k_{Al} \cdot a = 0.03 \text{ s}$. $k_{AG} \cdot a = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$. $D_{Al} = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. $D_{Bl} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. $H_A = 0.115 \text{ l} \cdot \text{atm}/\text{mol}$ para H_2S en agua.

Res.: $L/G = 2.22$, $h = 4.6 \text{ m}$

3.5 Se quiere reducir la concentración de amoníaco de un gas desde una presión parcial de 0.05 atm hasta 0.01 atm, en una torre de absorción de relleno utilizando una disolución de ácido sulfúrico de concentración 0.6 kmol/m³ que circula con un caudal de 9 m³/h. El caudal de gas a tratar es 45 kmol/h y la presión total es de 1 atm. La operación puede considerarse isoterma a 25 °C. La reacción irreversible $2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ puede considerarse de segundo orden e instantánea.

$$k_{Ag} = 0.35 \text{ kmol/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$$

$$k_{Al} = 0.005 \text{ m/h}$$

$$H_A = 0.0133 \text{ m}^3 \cdot \text{atm/kmol}$$

$$D_{Al} = D_{Bl}$$

Calcular:

1. La concentración de salida del ácido sulfúrico
2. El área interfacial necesaria (m^2)
3. El volumen de columna necesario si el área interfacial por unidad de volumen de líquido es $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ líquido y la retención de gas (holdup) es 0.9

Res: 1. 0.5 kmol/m^3 ; 2. 246 m^2 ; 3. 2.46 m^3

3.6 Se ha de reducir una impureza de un gas a presión atmosférica desde el 1% hasta 2 ppm, por contacto en contracorriente con un líquido que contiene un reactante de concentración $c_B = 3,2 \text{ mol/m}^3$. Además, $k_{Ag} = 32.000 \text{ mol/h} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{atm}$, $k_{AL} = k_{BL} = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_A = 1,125 \cdot 10^{-4} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$, $L = L' = 7 \cdot 10^5 \text{ mol/h} \cdot \text{m}^2$, $G = G' = 10^5 \text{ mol/h} \cdot \text{m}^2$, $C_T = 56.000 \text{ mol/m}^3$. La reacción $A + B \rightarrow \text{Productos}$ es muy rápida:

1. Calcúlese la altura de torre necesaria.
2. ¿Qué recomendaciones se han de hacer (sobre la concentración del reactante en fase líquida) que puedan ser susceptibles de mejorar el proceso?
3. ¿Qué concentración de entrada de B dará la altura mínima de torre? ¿Cuál es esta altura?

Res.: 1. $h = 346 \text{ m}$; 3. $c_{B1} = 720 \text{ mol/m}^3$, $h = 26.6 \text{ m}$

3.7 Mediante un proceso de absorción, se ha de eliminar el CO_2 de una corriente de aire que circula a una presión de 1'5 bar. La absorción se realiza con una disolución 0'55 M de NaOH a 25°C en una torre de 0'95 m de diámetro, rellena con anillos cerámicos de 1 mm. El cabal molar de aire es 0'03 kmol/s y el contenido de CO_2 es 0'15%, el cual se ha de reducir hasta el 0'003%. El cabal de disolución de NaOH es suficientemente alto como para suponer que la concentración de sosa es prácticamente constante (reacción rápida y de pseudoprimer orden). Calcular:

1. La resistencia relativa de cada película.
2. La altura de la torre
3. La altura de la torre si la absorción de CO_2 se realizase solo con agua pura, es decir, sin reacción química.
4. El porcentaje de aumento de la resistencia global en ausencia de reacción.

Datos adicionales:

Constante cinética de la reacción de segundo orden, $\text{CO}_2 + \text{OH}^- = \text{HCO}_3^-$, $k_2 = 10^4 \text{ m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$.

En una disolución de NaOH, la reacción anterior va seguida instantáneamente por la reacción $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ dando como resultado global la reacción, $\text{CO}_2 + 2 \text{ NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

$D_{\text{CO}_2} = 1'7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{\text{OH}^-} = 2'72 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; $H_{\text{CO}_2} = 28 \text{ bar} \cdot \text{m}^3/\text{kmol}$; $a = 295 \text{ m}^2/\text{m}^3$; $k_{L,\text{CO}_2} = 1'25 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$; $k_{Ga} = 0'06 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}$

Res.: 1. $R_G = 35\%$, $R_L = 65\%$; 2. $h = 5.24$ m; 3. $h = 85.6$ m

3.8 La oxidación en fase líquida del o-xileno con aire para dar ácido o-metilbenzoico se lleva a cabo en un reactor tanque agitado continuo a 13.8 bar y 160°C. Se necesita producir 30000 toneladas de ácido al año. Por razones de selectividad la conversión del xileno no debe exceder el 16%. El oxígeno se alimenta en un 25% de exceso respecto al estequiométrico. La velocidad de reacción es de pseudoprimer orden con respecto al oxígeno

$$r_x (\text{kmol}/(\text{m}^3 \text{h})) = 2.4 \cdot 10^3 \cdot c_{O_2}$$

$$r_{O_2} = 1.5 \cdot r_x$$

Calcular las dimensiones del tanque y la velocidad de agitación. Suponer despreciable la resistencia de la fase gas. Además, $h = d_R$ y $d_S = d_R/3$.

o-xileno	$M = 106.16$ kg/kmol; $\rho_L = 750$ kg/m ³ ; $\sigma_L = 16.5 \cdot 10^{-3}$ kg/s ² , $\mu_L = 0.23 \cdot 10^{-3}$ kg/(m·s) = 0.828 kg/(m·h); $D = 2.45 \cdot 10^{-6}$ m ² /h
oxígeno	$D_{O_x} = 5.2 \cdot 10^{-6}$ m ² /h; $H_A = 126.6$ m ³ ·bar/kmol

Res.: $V = 6.87$ m³

3.9 Suponer que la oxidación del o-xileno se lleva a cabo en una columna de borboteo con un diámetro de 2 metros suponiendo gas flujo en pistón y líquido en mezcla perfecta. (Para iniciar el cálculo $c_{AS} = 2.04 \cdot \text{kmol}/\text{m}^3$)

Res.: $V = 7.38$ m³

TEMA 4: REACTORES MULTIFASICOS GAS-LIQUIDO-SOLIDO CATALITICO

Las reacciones químicas que requieren la presencia de tres fases son frecuentes en la práctica industrial. En los sistemas trifásicos el sólido puede ser reactante, producto o catalizador. Incluso hay casos con cuatro fases al haber dos líquidos inmiscibles o dos fases sólidas. En la tabla 4.1 se observa que hay muchos más procesos de carácter catalíticos, siendo los más conocidos los de hidroprocesado.

Tabla 4.1 Ejemplos de procesos llevados a cabo en reactores trifásicos

A. Sistemas con sólidos ligeramente solubles
Absorciones de CO ₂ en suspensiones de BaS o Ba(OH) ₂ +Ca(OH) ₂ Absorciones de SO ₂ en barras de CaCO ₃ Absorciones de CO, H ₂ S, COCl ₂ ,... suspensiones de Ca(OH) ₂
B. Sistemas con sólidos insolubles
Absorciones de CO ₂ en suspensiones de MgO, CaS Absorciones de SO ₂ en suspensiones de CaCO ₃ Hidrogenación de sustancias poliméricas suspendidas en solvente Cloración de partículas de polietileno o PVC suspendidas en agua
C. Sistemas con catalizador sólido
Reactores de lecho percolador
Hidrodesulfuración e hidrocrackeo de fracciones de petróleo (Mo,W) Oxidación con aire de etanol a ácido acético y conversión de alcoholes primarios a la sal sódica del ácido correspondiente (Pd, CdO, ZnO) Oxidación de SO ₂ a H ₂ SO ₄ en agua (carbón activo) Oxidación de ácido fórmico o acético con aire (óxidos de Cu, Zn y Fe) Aquilación de benceno con propileno (ácido fosfórico) Producción de MTBE por reacción de isobutileno y metanol (resinas de intercambio iónico) Intercambio de deuterio entre H ₂ y H ₂ O
Reactores de barras
Hidrogenación e hidroformilación de olefinas, metilsorbato, etc (metales nobles, Rh) Hidrogenación de sustancias poliméricas (Ni Raney, Pd/C) Hidrogenación de nitrobenzono, ácido sulfónico, nitrofenoles, etc, (Pd,Pt,Ni) Hidrogenación de grasas insaturadas, α-celulosa, nitrilos, tec. (Ni) Oxidación de glicol isobutileno a ácido α-hidroxisobutírico o de glucosa a gluconato (Pt/carbón) Síntesis de Fischer-Tropsch (Ni-MgO) Polimerización de barras (compuestos organometálicos) Deshidrogenación de alcoholes secundarios a cetonas (Ni, Cu, Cr) Licuefacción de carbón (Ni-Co-Mo)
Reactores de lecho fluidizado trifásicos
Conversión de CO + H ₂ a metanol (óxido de Cu y Zn)

Existen diversas posibilidades para poner en contacto las tres fases (Figura 4.1). Por lo que se refiere al sólido, al igual que en los sistemas bifásicos, puede disponerse como lecho fijo ($d_p > 10^{-3}$ m) o suspendido en la fase líquida (slurry) ($d_p < 0.1$ mm). Por lo que se refiere a las fases fluidas existen dos posibilidades: que el gas fluya a través del líquido confinado en el reactor, o que fluyan los dos a través del sólido. En este tipo de reactores el sólido es el catalizador, en general, se halla confinado en el reactor, es decir, que operan en discontinuo respecto a

él. Para diseñar estas unidades trifásicas es necesario considerar la hidrodinámica de las fases, así como las transferencias de materia, tanto la gas-líquido como la líquido-sólido siendo necesaria la determinación o estimación de tres coeficientes de transferencia de materia (k_s , k_L y k_G). En algún caso gas o líquido no son reactantes, pudiendo ser éste último un medio inerte para poner en contacto gas y sólido evitando problemas de transmisión de energía y en el caso alargando la vida del catalizador.

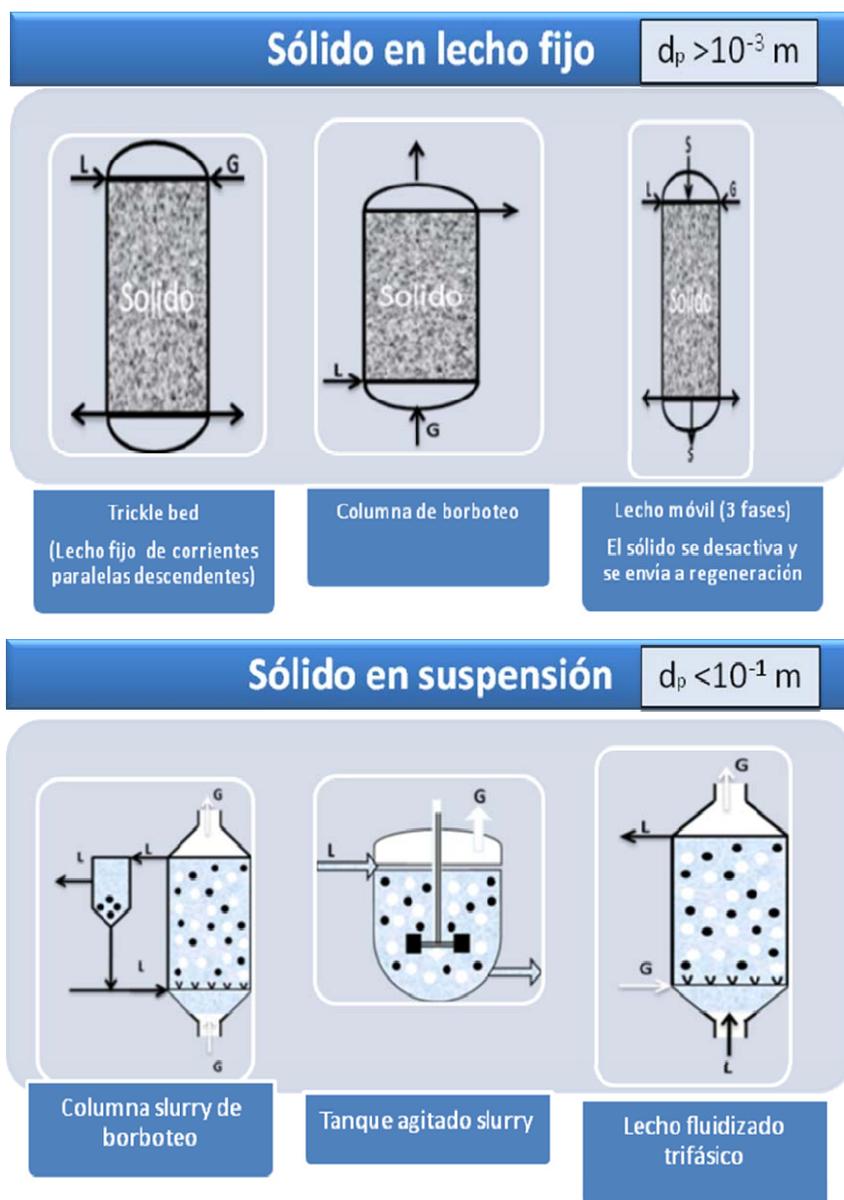


Figura 4.1: Reactores trifásicos gas-sólido-líquido

4.1 Diseño de reactores con el sólido en suspensión (slurry).

En los reactores con suspensión de sólidos (slurry), el sólido se mantiene en suspensión en el seno de un líquido que puede ser reactante (hidrogenación del metil linoleato, en general, de aceites) o inerte (síntesis del

metano Fischer-Tropsch). Las ventajas de estos reactores frente a los de lecho fijo son similares a las de los lechos fluidizados de dos fases; Una temperatura más uniforme, mejor control de la temperatura para las reacciones muy exotérmicas y poca resistencia de la difusión intrapartícula. Los reactores industriales de este tipo tienen volúmenes comprendidos entre 1 y 100 m³.

4.1.1 Columnas de borboteo con sólidos en suspensión (slurry)

Consisten en un recipiente cilíndrico que contiene el líquido y el sólido, mientras que el gas se introduce por la base de la columna mediante un distribuidor. El régimen de circulación será de borboteo según sea v_{SG} , D y las propiedades fisicoquímicas del sistema, así como de la presencia de sólido. La agitación del líquido y la suspensión del sólido están garantizadas solamente por el flujo del gas exclusivamente. Por tanto, el distribuidor (un plato perforado) debe diseñarse para que el sólido no se estanque en ningún punto de la columna.

La velocidad superficial del gas mínima para asegurar la suspensión se calcula mediante la expresión de Narayan y col.(1969)

$$v_{SGm} = \alpha \left(\frac{D}{2} \right)^n u_f \exp(\beta \varepsilon_p) \quad (\text{CGS units})$$

D = diámetro de la columna

$$u_f + 3.687 H_s^{0.5} (u_f)^\gamma = \phi$$

H_s (cm) = altura del sólido en suspensión

$$\phi = \left(2g(\rho_p - \rho_L) \left[\frac{2\bar{d}_p}{3\rho_L} + \frac{\varepsilon_p H_s}{\rho_p + \varepsilon_p \rho_L} \right] \right)^{0.5}$$

$$\gamma = 0.5 \text{ para } u_f < 6.7 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$\gamma = 0.19 \text{ para } 6.7 < u_f < 21.3 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$$

ε_p = fracción de reactor ocupada por las partículas

$$n = 0.2 \text{ para } \bar{d}_p \leq 100 \mu\text{m}$$

$$n = 0.5 \text{ para } \bar{d}_p > 200 \mu\text{m}$$

	α	β
$\varepsilon_p < 0.1$	4.3	10
$\varepsilon_p > 0.1$	1.25	3

La suspensión originada de esta forma no es del todo uniforme y se obtiene un perfil de concentraciones del sólido en función de la altura, el cual se puede describir mediante un modelo de difusión. Farkas y col.(1969) obtuvieron experimentalmente números de Peclet ($Pe_A = u_f H_s / D_{AS}$, u_f es la velocidad libre de caída del sólido en el líquido. H_s es la altura del sólido en suspensión que si hubiera muy buena agitación coincidiría con la altura de líquido) entre 2 y 5 para velocidades superficiales de gas entre 2 y 7 cm/s. Para obtener una suspensión más uniforme se requiere una recirculación del líquido, ya sea inducida por el gas con ayuda de baffles internos o por bombeo externo.

El holdup de gas se evalúa a partir de la velocidad superficial y de las propiedades del líquido mediante

$$\varepsilon = 1.23 \left(\frac{\mu_L u_{GS}}{\sigma_L} \right)^{1/4} \left[\frac{u_{GS}}{\left(\frac{\sigma_L g}{\rho_L} \right)^{1/4}} \right]^{1/2}$$

las expresiones mostradas en los sistemas fluido-fluido, es decir mediante la ecuación de Van Dierendonc. Sin embargo, también influyen el material del sistema y las impurezas, así como el diseño del distribuidor de flujo. Para velocidades de gas menores de 30 cm/s el holdup se ve ligeramente disminuido por la presencia del sólido. Nótese que ésta velocidad es justamente el límite inferior de aplicabilidad de la expresión de Van Dierendonc.

La presencia del sólido afecta a la transferencia de materia gas-líquido tanto en cuanto afecta al área interfacial, ya que favorece la coalescencia de las burbujas. La presencia de un sólido afecta al coeficiente k_{La} dependiendo de la concentración de sólido, tamaño de partícula, $\rho_L - \rho_G$, medidas geométricas y condiciones de operación del reactor (v_{SG}). Si se corrige el área interfacial teniendo en cuenta que ahora el reactor está ocupado por líquido, sólido y gas se tiene,

$$a = A_v (1 - \varepsilon_p - \varepsilon_G)$$

Entonces, el tamaño de burbuja se puede calcular con las correspondientes expresiones de capítulo anterior. En esta transferencia la resistencia por parte del gas suele ser despreciable, incluso cuando el reactante no es compuesto puro, teniendo mayor importancia el coeficiente de la película líquida, k_L . Existen diversas correlaciones para su estimación, entre las que se destaca la siguiente válida para burbujas inferiores a 2,5 mm, tamaño usual en este tipo de reactores.

$$k_L (\text{cm/s}) \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{2/3} = 0.31 \left(\frac{(\rho_L - \rho_G) \mu_L g}{\rho_L^2} \right)^{1/3} \quad (\text{C.G.S})$$

(Expresiones de Calderbank)

Si el tamaño de burbuja es superior a 2.5 mm la correlación es

$$k_L (\text{cm/s}) \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{1/2} = 0.41 \left(\frac{(\rho_L - \rho_G) \mu_L g}{\rho_L^2} \right)^{1/3} \quad (\text{C.G.S})$$

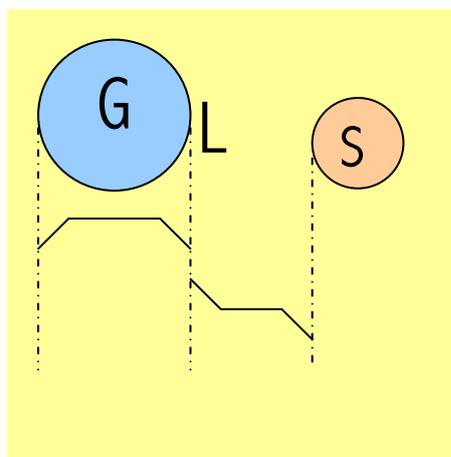
Por lo que hace referencia a la transferencia de materia líquido-sólido se utiliza la expresión de Sano et al. (1974) que se puede consultar en el apartado de tanque agitado.

Modelización: Dada la imprecisión existente en las estimaciones referentes a la hidrodinámica y a las transferencias de materia, el diseño de estos reactores debe realizarse con el modelo más sencillo posible. Así pues, puede considerarse que líquido y sólido se hallan perfectamente mezclados y el gas sigue un modelo de flujo en pistón. Las unidades de las distintas variables desuelen referir al volumen de líquido libre de burbujas y sólidos.

En el caso de que el líquido sea inerte, los perfiles y etapas del proceso son las descritas en la figura, así como las ecuaciones correspondientes,

$$-dw_{AG} - (N_A a)_{GL} dV = 0$$

$$(N_A a)_{GL} = (N_A a)_{LS} = -r_A$$



Considerando flujo en pistón se obtiene una expresión análoga a la de un reactor tubular de una fase con flujo en pistón

$$\frac{V}{G_A} = \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

con la diferencia de que en esta expresión V es el volumen de líquido libre de burbujas, y $-r_A$ es la velocidad de reacción global por unidad de volumen de líquido. Si la reacción es de primer orden e irreversible se puede expresar fácilmente la velocidad del proceso en función de la concentración en el seno del gas (En estado estacionario todas las velocidades son iguales, $TM\ G = TM\ G-L = TM\ L-S = R$).

$$-r_A = k_o a_s c_G$$

$$\frac{1}{k_o} = \frac{a_s}{a_g} \frac{1}{k_G} + \frac{a_s}{a_g} \frac{H_A}{k_L} + H_A \left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{\eta k} \right)$$

a_j , definidas por unidad de volumen de líquido

$$a_g = \frac{\pi d_b^2}{\pi d_b^3 / 6} V_B$$

$$a_s = \frac{\pi d_p^2}{\pi d_p^3 / 6} \frac{1}{\rho_p} m_s = \frac{6}{d_p} \frac{m_s}{\rho_p}$$

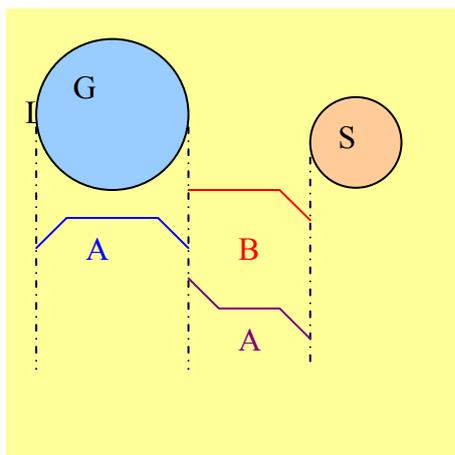
V_B , volumen burbuja por unidad volumen líquido

m_s , carga catalizador (kg cata / m³ reactor)

Si la reacción no es de primer orden es necesario utilizar métodos numéricos para poder expresar las concentraciones intermedias en función de la del gas. En la expresión anterior el término de la resistencia a la reacción es necesario introducir la eficacia del catalizador, si se considera que en el sólido hay problemas de difusión

interna. Dado que los tamaños de partículas empleados en las suspensiones son muy pequeños normalmente la eficacia suele ser mayor que 0.9.

En el caso de que el líquido sea reactante hay que plantear los balances de materia en ambas fases y tener en cuenta que en este caso el sistema está en estado no estacionario (el líquido no circula). En este caso los perfiles son los indicados a continuación



4.1.2 Reactores tanque agitado

Se utilizan industrialmente para hidrogenaciones de aceites y al igual que en las columnas de borboteo se puede recurrir, cuando sea necesario, a las estimaciones propuestas para los tanques agitados gas-líquido asumiendo que la presencia del sólido las afecta ligeramente, aunque menos que en las columnas. Para el cálculo de la transferencia líquido-sólido se puede utilizar la expresión de Sano et al.

$$(Sh)_s = [2 + 0.4(Re)^{1/4}(Sc)_L^{1/3}] \phi_c$$

$$\phi_c(\text{factor superficial Carman}) = \frac{6\varepsilon_p}{a_s d_p}$$

$$(Sh)_s = \frac{k_{AS} \bar{d}_p}{D_{AL}}$$

$$(Sc)_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{AL}}$$

$$Re = \frac{\sum_L \bar{d}_p^4 \rho_L^3}{\mu_L^3}$$

Utilizando como Σ_L la potencia disipada por el agitador, P (W/kg), la cual se calcula de la siguiente manera (en columna burbujeo, $\Sigma_L = u_{SG} g$)

$$R'e = \frac{\rho N_R D_A^2}{\mu}$$

$$Fr = \frac{N_R^2 D_A}{g}$$

N_R = velocidad de rotación del agitador

D_A = diámetro característico del agitador

$$Ne = \frac{P}{\rho N_R^3 D_A^5} = \text{Número de potencia de Newton}$$

$$Ne = C(R'e)^a Fr^b$$

$$\Phi = \frac{Ne}{Fr^b} = C(R'e)^a = \text{factor de potencia}$$

a y b tipo agitador

$\epsilon_{s'}$ = fracción volumétrica de sólido en lecho fijo

$$\rho = \rho_p \epsilon_s + \rho_L \epsilon_L$$

$$\mu = \frac{\mu_L}{\left(\frac{1 - \epsilon_s}{\epsilon_{s'}}\right)^{1/8}}$$

Φ es una función del Re para cada tipo de agitador.

En presencia del gas, la velocidad de rotación debe aumentarse respecto a la necesaria para el líquido para asegurar la completa suspensión del sólido

$$N_{Rm}(\text{singas}) = \psi \left(\frac{D}{D_s}\right)^\alpha \frac{g^{0.45} (\rho_p - \rho_L)^{0.45} \mu_L^{0.1} d_p^{-0.2} w_s^{0.13}}{D_s^{0.85} \rho_L^{0.55}}$$

w_s = % en peso de sólido en el líquido

ψ y α dependen de las características del agitador

$\psi = 1.5$ $\alpha = 1.4$ para turbinas y impulsores con paletas rectas

$$N_R'(\text{con gas}) - N_R > 200 \frac{q_G}{D_s^3}$$

N_{Rm} debe de utilizarse en el cálculo de P.

En cuanto a la *transferencia gas-líquido* al igual que en el caso anterior el coeficiente de transferencia de materia en la película de gas suele ser despreciable siendo de mayor importancia el de la película líquida, el cual puede estimarse mediante la siguiente expresión:

$$k_L(\text{cm/s}) = 0.592 D_A^{1/2} \left(\frac{P_w}{v}\right)^{1/4}$$

$$\phi = 1 - 12.6 \frac{q_G}{N_R D_A^3} \quad \text{si} \quad \frac{q_G}{N_R D_A^3} < 0.035$$

$$P_w(\text{erg/s}) = Ne \rho_L N_R^3 D_A^5 \frac{\Phi}{W_L}$$

ϕ \equiv factor de corrección de la presencia de burbujas

Unidades = CGS

$$v = \text{viscosidad cinemática} = \frac{\mu}{\rho} = \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

W_L = masa de líquido en el slurry

El holdup de gas generalmente crece con N_R y con u_{SG} , ya que depende del tamaño de burbuja. A bajas N_R varía poco y a altas N_R tiende a un valor asintótico que depende de v_{SG}

Modelización

MP para gas y líquido. Esto no es correcto si la razón H/D del reactor es grande, para líquidos viscosos, o para elevadas conversiones de gas. La mezcla incompleta del gas es atribuible al complejo flujo de burbujas. Se originan burbujas de diversos tamaños, recirculaciones, coalescencia. Como se ha indicado para las columnas de burbujeo, las unidades de las variables implicadas en el modelo se suelen referenciar al volumen de líquido.

Lo que llega a la superficie del sólido es lo que reacciona, pero si el sólido es poroso se puede llegar a tener en serie-paralelo difusión y reacción. Por tanto, es necesario conocer cual es el factor de eficacia (vía experimental o bibliográfica). Sin embargo, en un slurry el tamaño de partícula puede ser suficientemente pequeño para que el factor de eficacia sea >0.9 . Debe tenerse presente que existen algunos sistemas complejos para los que el factor de eficacia baja para tamaños de partícula muy pequeños por problemas de la forma de la función cinética respecto a las concentraciones.

4.2 Diseño de reactores de lecho fijo.

En este caso el sólido se halla confinado dentro del reactor e inmobilizado. Las corrientes pueden fluir en cocorriente ascendente y descendente, así como en contracorriente, siendo la cocorriente descendente la más empleada en la práctica y son los denominados *trickle beds*. Existen muchos trabajos sobre éste tipo de reactores, sus condiciones de flujo, pérdidas de presión, holdup, y transferencias de materia. Los reactores de lecho fijo con cocorriente ascendente son raramente encontrados a escala industrial debido a que es muy difícil evitar el movimiento del sólido cuando se hace circular dos corrientes de forma ascendente; sin embargo soluciona los problemas de distribución de líquido que presentan los de flujo descendente. Existe muy poca información sobre este tipo de reactores. Por último, a pesar de ser una posibilidad, no existen unidades industriales con flujo en contracorriente, siendo su principal inconveniente la inundación la cual limita el flujo de las fases.

4.2.1. Reactor de lecho fijo y flujo en cocorriente descendente

Este tipo de reactores ampliamente utilizados en la industria del petróleo pueden operar en un amplio rango de condiciones dependiendo de las propiedades del alimento y de la naturaleza de la reacción. Generalmente, las fracciones menos reactivas, que tienden a estar en el rango alto de punto de ebullición y son más viscosas a temperatura ambiente, se procesan a bajos caudales. Caudales típicos para el líquido son de 0.83 a 8.3 kg/(m² · s) para densidades de 1g/cm³ como por ejemplo aceites lubricantes, gasóleos y fracciones residuales; para nafta son de 8.3 a 25 kg/(m²·s).

Para poder modelizar el reactor es necesario primero estudiar los distintos regímenes hidrodinámicos del reactor, ya que las propiedades del mismo, en particular, la transferencia de materia depende significativamente de tipo de régimen.

Régimen de flujo

Según los caudales máxicos por unidad de área de las fases se pueden tener las siguientes situaciones, el diagrama de Sato (Figura 4.2) distingue:

- 1) Para caudales de líquido y gas bajos, se tiene la fase gas como continua y el líquido disperso en forma de riachuelos o flujo laminar por lo que puede suceder que el sólido este mojado a trozos por el líquido y a trozos por el gas. Se tiene el denominado régimen percolador (*trickle flow regim*), régimen de goteo, o de flujo continuo de gas.
- 2) Para caudales de líquido altos y suficientemente bajos de gas, se tiene la fase líquida como continua y el gas disperso en forma de burbujas. Se tiene el denominado *bubble flow regim*. La transición con 1) no está clara pero como primera aproximación se da para velocidades de líquido del orden de $30 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{s})$ y de gas $< 1 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{s})$.
- 3) Para valores de gas altos y bajos de líquido, se tiene el líquido disperso en forma de gotas a través del gas continuo. Se tiene el denominado flujo en spray (*spray regim*).
- 4) Para valores altos de gas y líquido se obtiene un flujo pulsado con fuertes interacciones entre las fases. Se tiene el denominado *pulsed flow regim*. Se da frecuentemente en reactores comerciales.

Los regímenes de flujo en un principio (antes de 1975) se establecían atendiendo sólo a las magnitudes de los caudales de líquido y gas. En 1975 Charpentier y Favier introdujeron los efectos de la densidad, viscosidad, tensión superficial y de la naturaleza espumante del líquido. Las propiedades físicas del líquido tienen una influencia sustancial en la transición entre el régimen de flujo de gas continuo y el de pulsación. La geometría del reactor (D) y de la partícula (d_p) también influye sobre la hidrodinámica.

Más tarde Talmor (1977) construyó otros mapas para líquido espumante y no espumante, que parecen ajustarse mejor a algunos casos.

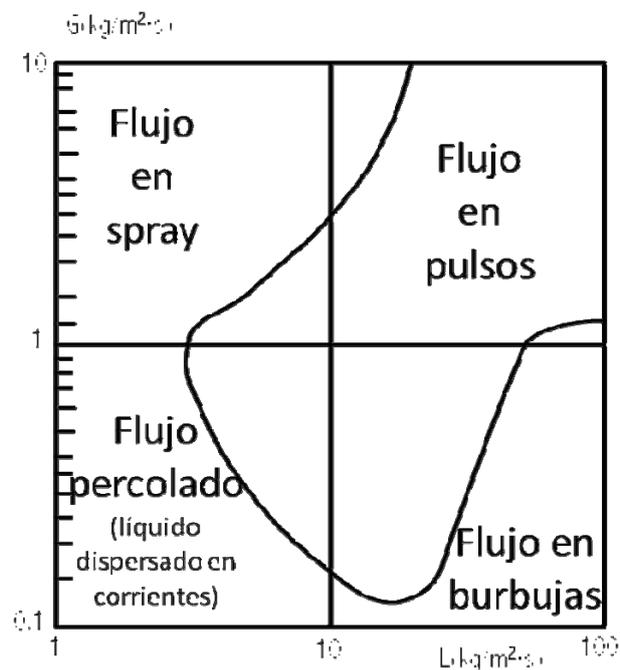


Figura 4.2: Diagrama de Sato

Perdida de presión y retención de líquido (holdup)

Como consecuencia del flujo descendente del gas y de la fricción con el líquido se produce una pérdida de presión que debe conocerse para el equipo de compresión del gas. La pérdida de presión viene influenciada por el retenido de líquido, ε_L , ya que influye en los intersticios por las que desciende el gas. Se ha visto experimentalmente que no existen grandes variaciones de la pérdida de presión al pasar del régimen percolador al pulsante. Charpentier et al. (1978) proponen las siguientes correlaciones puestas al día por Morsi et al. (1980) (Tabla 4.2). Es necesario tener presente que estas relaciones están determinadas para columnas pequeñas (menos de 20 cm) y las columnas industriales tienen diámetros entre 1 y 3 m, por tanto es necesario utilizarlas con la precaución debida. En ellas se correlaciona la pérdida de presión de las dos fases con la pérdida de presión para el flujo individual de cada fase en idénticas condiciones.

Tabla 4.2: Perdida de presión y retención de líquido (holdup) (Morsi et al. (1980))

Tipo de Líquido	Condiciones de flujo	
	Interacción Gas/Líquido ligera	Interacción Gas/Líquido fuerte
Líquidos no espumantes:		
Caída de presión	$\Phi_L = 1 + \frac{1}{\chi} + \frac{1.14}{\chi^{0.54}} \quad 0.1 < \chi < 80$	
Retención de líquido (holdup)	$\frac{\varepsilon_L}{1 - \varepsilon_p} = \frac{0.66\chi^{0.81}}{1 + 0.66\chi^{0.81}} \quad 0.1 < \chi < 80$	
Líquidos espumantes:		
Caída de presión	$\Phi_L = 1 + \frac{1}{\chi} + \frac{1.14}{\chi^{0.54}} \quad 0.1 < \chi < 80$	$\Psi_L = 1 + \frac{1}{\chi'} + \frac{6.55}{(\chi')^{0.43}} \quad 0.05 < \chi' < 100$
Retención de líquido (holdup)	$\frac{\varepsilon_L}{1 - \varepsilon_p} = \frac{0.66\chi^{0.81}}{1 + 0.66\chi^{0.81}} \quad 0.1 < \chi < 80$	$\frac{\varepsilon_L}{1 - \varepsilon_p} = \frac{0.92(\chi')^{0.30}}{1 + 0.92(\chi')^{0.30}} \quad 0.05 < \chi' < 100$
Líquido viscoso $\mu > 10^{-2}$ Pa·s		
Caída de presión	$\Psi_L = 1 + \frac{1}{\chi'} + \frac{6.57}{(\chi')^{0.64}} \quad 0.05 < \chi' < 100$	
Retención de líquido (holdup)	$\frac{\varepsilon_L}{1 - \varepsilon_p} = \frac{5.47(\chi')^{0.53}}{1 + 5.47(\chi')^{0.53}} \quad 0.05 < \chi' < 100$	

ε_L = fracción de volumen del reactor ocupada por el líquido

$$\delta'_L = \left(\frac{\Delta P}{H} \right)_L + \rho_L g$$

$$\delta'_G = \left(\frac{\Delta P}{H} \right)_G + \rho_G g$$

$$\delta'_{LG} = \left(\frac{\Delta P}{H} \right)_{L,G} + \frac{g}{(1-\varepsilon_p)} (\rho_L \varepsilon_L + \rho_G \varepsilon_G)$$

Unidades = Pa / m

Donde $\left(\frac{\Delta P}{H} \right)_I$ es la caída de presión por unidad de longitud de lecho debida a la circulación del fluido o fluidos I

(I=L,G o LG)

$$\chi = \left(\frac{\delta'_L}{\delta'_G} \right)^{0.5}$$

$$\Phi_L = \left(\frac{\delta'_{LG}}{\delta'_L} \right)^{0.5}$$

$$\xi'_L = L \left[1 + \left(\frac{\Delta P}{H} \right)_L \frac{1}{\rho_L g} \right]$$

$$\xi'_G = G \left[1 + \left(\frac{\Delta P}{H} \right)_G \frac{1}{\rho_G g} \right]$$

$$\xi'_{LG} = (L + G) + \left(\frac{\Delta P}{H} \right)_{L,G} \frac{1}{g} \left(\frac{G}{\rho_G} + \frac{L}{\rho_L} \right)$$

Unidades = kg / m²·s

$$\chi' = \left(\frac{\xi'_L}{\xi'_G} \right)^{0.5}$$

$$\Psi_L = \left(\frac{\xi'_{LG}}{\xi'_L} \right)^{0.5}$$

Las pérdidas de carga de la fase gaseosa o líquida, $(\Delta P/H)_{L,G}$, se estiman por la ecuación de Ergun como si sólo fluyera esa fase en particular. El parámetro χ recibe el nombre de Lock-hart-Martinelli.

$$\begin{array}{c} \left(\frac{\Delta P}{H} \right)_{L,G} \rightarrow \chi \rightarrow \Phi_L \rightarrow \delta'_{LG} \\ \downarrow \rightarrow \varepsilon_L \rightarrow \downarrow \rightarrow \left(\frac{\Delta P}{H} \right)_{LG} \\ \uparrow \varepsilon_p \quad \quad \uparrow \varepsilon_G \end{array}$$

El retenido de gas en la columna puede estimarse conociendo el retenido total de líquido y el volumen de hueco de la columna $\varepsilon_G + \varepsilon_L = 1 - \varepsilon_S$.

Transferencia de materia película gaseosa

Para calcular k_G Reiss propone en condiciones de fuerte interacción (pulsos y en spray) las siguientes expresiones

$$k_G a_G = 2 + 0.1 E_G^{0.66} \text{ (SI)} \quad \text{con} \quad E_G \left(\frac{W}{m^3} \right) = \left(\frac{\Delta P}{H} \right)_{LG} u_{LG}$$

suele ser despreciable para los trickle beds, ya que trabajan con componente puro o ligeramente soluble.

Transferencia de materia película líquida

Las mejores correlaciones son las propuestas por Reiss (1967) basada en la energía disipada en el flujo a través del catalizador. Esta energía se calcula a partir de la caída de presión y el caudal másico por unidad de área (L en $kg/(m^2 \cdot s)$),

$$E_L \left(\frac{W}{m^3} \right) = \left(\frac{\Delta P}{H} \right)_{LG} u_{SL} = \left(\frac{\Delta P}{H} \right)_{LG} \frac{L}{\rho_L}$$

1) Baja interacción: flujo en trickle bed, Morsi (1982) para fases acuosas o orgánicas

$$\frac{k_L a_{GL}}{(\mu_L)^{1/3}} (Sc)_L^{1/2} = 1.30 \left(\frac{(1 - \epsilon_p)}{a_s \epsilon_p} \delta'_{GL} \right)^{1.75} \text{ (SI)}$$

2) Alta interacción (flujo pulsado) ($E_L > 60 W/m^3$), Satterfield (1975)

$$k_L a_{GL} = 353 (E_L D_L)^{0.5} \text{ (SI)}$$

En general, el coeficiente de transferencia de materia suele ser mayor en régimen pulsante, $k_L a_L \sim 1 s^{-1}$, que en régimen percolador, $k_L a_L \sim 0.01 - 0.3 s^{-1}$.

Para el cálculo del área interfacial se utilizan las siguientes expresiones:

1) Trickle bed, Charpentier (1976)

$$\frac{a_{GL}}{\epsilon_p a_s} = 0.05 \left[\left(\frac{\Delta P}{H} \right)_{GL} \frac{(1 - \epsilon_p)}{\epsilon_p a_s} \right]^{1.2} \text{ (SI)}$$

$$\epsilon_p = \frac{\rho_{lecho}}{\rho_{particula}} = \text{fracción de reactor ocupada por el sólido}$$

2) Flujo pulsado, Gianetto (1973)

$$\frac{a_{GL}}{\epsilon_p a_s} = 0.27 \left[\left(\frac{\Delta P}{H} \right)_{GL} \frac{(1 - \epsilon_p)}{\epsilon_p a_s} \right]^{0.48} \text{ (SI)}$$

El área interfacial a_{GL} suele ser un 20-80 % del área del sólido, a_s , y aumenta con el carácter espumante

del líquido. Existen otras expresiones como las mencionadas por Herskowitz, M & Smith, J.M. (*Trickle-bed reactors: A review*, AIChE J. 29(1), 1-18 (1983)) para todos los tipos de régimen de flujo.

Transferencia de materia Líquido-Sólido

Dharwadkar y Sylvester (1977) proponen una correlación que, a pesar de no considerar la forma del sólido, es una aproximación aceptable para régimen trickle

$$\frac{k_s}{u_{sL}} (Sc)_L^{2/3} = 1.637 (Re)_L^{-0.331} \quad 0.2 < (Re)_L = \frac{\bar{d}_p u_{sL} \rho_L}{\mu_L} < 2400 \quad (Sc)_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{AL}}$$

Existen otras expresiones como las mostradas en la siguiente tabla (Herskowitz, M & Smith, J.M. *Trickle-bed reactors: A review*, AIChE J. 29(1), 1-18 (1983)).

Distribución de las fases fluidas

Las condiciones de flujo más estables desde el punto de vista energético son las fases disgregadas lo que comporta que distintas zonas del lecho estén mojadas por fases distintas. Satterfield definió una "eficacia de contacto" para cuantificar esta situación, pero existen pocos datos de reactores industriales. La eficacia de contacto aumenta con las altas interacciones. Las reglas a seguir son: 50 orificios/m² en el distribuidor de flujo de cabeza, mantener la superficie del lecho en cabeza plana y horizontal mediante una capa de inerte de mayor tamaño (0.6 a 1 cm). Si no se implementan por razones de fabricación o de coste puede no usarse de manera óptima el catalizador requiriéndose mayor volumen del mismo, provocándose desestabilización térmica (en la parte que sólo toca el gas no se realiza un buen intercambio de calor sobrecalentándose) y desactivándose.

En el diseño de los trickle bed es necesario predecir la distribución de equilibrio del líquido y la longitud de lecho para alcanzarla, en lo cual influye tanto la medida como la forma de las partículas, las velocidades de los fluidos, las propiedades físicas del líquido, el diámetro de la columna y en especial la distribución del alimento en la cabeza del lecho fijo (la profundidad del lecho es tanto menor cuanto mejor es este último factor). Otro aspecto importante en la distribución del líquido es el flujo por la pared debido a la porosidad del lecho, el cual depende de las propiedades físicas del líquido, de la forma de las partículas y en particular de la razón entre el diámetro de la columna y el del relleno. En estos lechos es más difícil obtener reproducibilidad que en los de dos fases, debido a la no-uniformidad en el flujo cuando se reempaca el lecho.

La distribución de equilibrio del líquido es esencialmente uniforme para bajas velocidades del líquido (<0.9*10⁻³ m/s) y para D/d_p ≈ 20, en un régimen de flujo de baja interacción. En el régimen intermedio se observa un máximo de flujo en el centro, y para alta interacción la distribución del líquido es casi uniforme.

En los trickle beds las partículas de catalizador suelen tener los poros llenos de líquido. Sin embargo, la superficie externa de las mismas puede no estar completamente cubierta por el líquido. Para reacciones en las que la velocidad intrínseca de reacción está controlada por un reactante no volátil, la reducción de la eficacia de mojado provoca una reducción en la velocidad global. Si el reactante limitante está en la fase gas y la resistencia al transporte de materia es significativa, el mojado parcial provoca un aumento en la velocidad global. Esto es debido a que la resistencia a la transferencia de materia en la parte no mojada se hace menor que en la parte mojada. La

eficacia de mojado se cuantifica en el factor de eficacia global junto con las resistencias a la transferencia de materia, la difusión intrapartícula y la cinética intrínseca.

El volumen interno de poros de las partículas también puede estar parcialmente lleno en determinadas circunstancias: como resultado de una mala distribución del líquido a lo largo del diámetro del reactor o por vaporización de un líquido volátil en una reacción altamente exotérmica. Con distribuciones razonables y líquidos no volátiles en estado estacionario, la eficacia de mojado “interna” es cercana a la unidad debido a la capilaridad.

Existen diversas correlaciones para estimar los factores de eficacia de mojado en función de las velocidades de flujo del líquido y del gas, de las propiedades físicas de líquido y del tamaño de partícula (Herskowitz, M & Smith, J.M. *Trickle-bed reactors: A review*, AIChE J. 29(1), 1-18 (1983)). Un ejemplo deducido por Mills y Dudukovic

$$f_e = \frac{\text{área catalizador mojada}}{\text{área total catalizador}} = \tanh \left[0.664 \text{Re}_L^{0.333} \text{Fr}_L^{0.195} \text{We}_L^{-0.171} \left(\frac{a_{\text{ext. cata}} d_p^2}{\varepsilon_{L+G}^2} \right) \right]$$

$$\text{Re}_L = \frac{u_L d_p \rho_L}{\mu_L}; \quad \text{Fr}_L (\text{Froude}) = \frac{a_{\text{ext. cata}} L_m^2}{\rho_L^2 g}; \quad \text{We}_L (\text{Weber}) = \frac{L_m^2}{\sigma_L \rho_L a_s}$$

ε_{L+G} = porosidad lecho (líquido + gas)

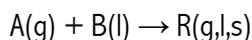
L_m = velocidad másica superficial

En los datos publicados, normalmente, estas eficiencias oscilan entre 0.6 y 1.

Modelización

Como ya se ha indicado en otras ocasiones, ante la necesidad de estimar de forma aproximada una gran cantidad de parámetros, es lógico plantear un modelo lo más simple posible. Una primera aproximación considera que ambas fases siguen un modelo de flujo en pistón y cuando sea necesario se introduce las posibles desviaciones mediante el modelo de dispersión. Para los reactores de percolación, las unidades de las variables se suelen referenciar a la masa de catalizador

Supóngase la reacción catalizada



Hipótesis:

- Flujo en pistón para ambas fases
- Factor de mojado 1
- Condiciones isoterma
- Buena distribución líquido y sólido con, $D/d_p \geq 20$.
- Cinética primer orden para A y B

$$r = -r_A = -r_B = k C_A C_B$$

Las etapas del proceso son las siguientes (Figura 4.2): 1. transporte película gaseosa; 2. equilibrio interfase; 3. transporte película líquida; 4. transporte película líquido- sólido; 5. difusión y reacción en el catalizador.

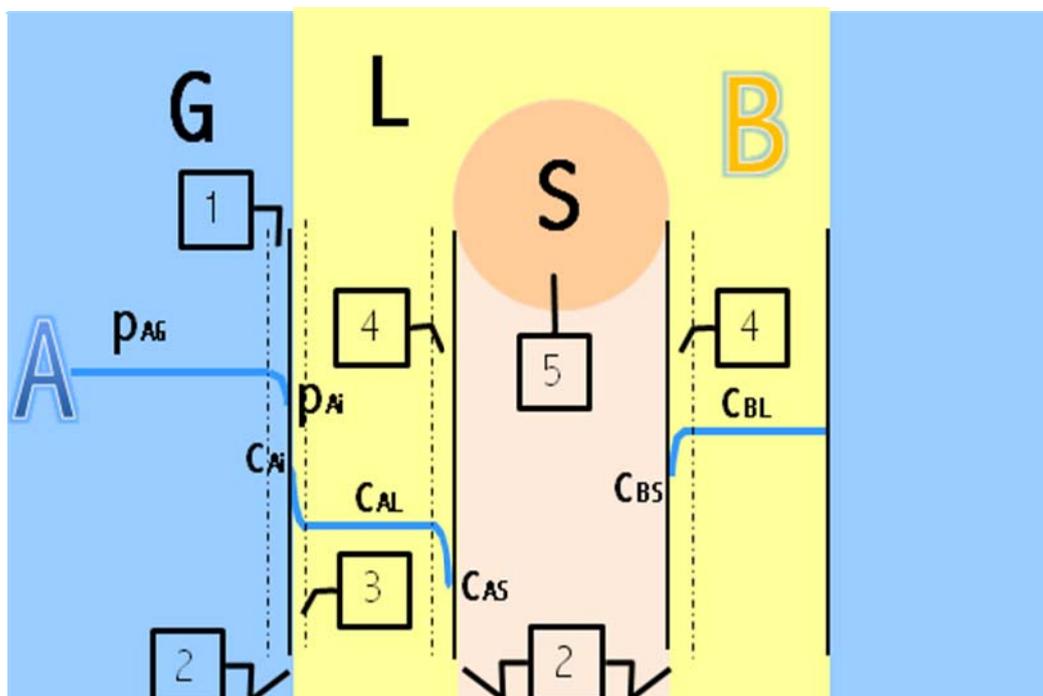


Figura 4.2: Etapas del proceso

La combinación de las cinco etapas para eliminar las concentraciones de interfase de A y expresar la velocidad global del proceso en función de las concentraciones de la fase gaseosa conduce a la relación:

$$-r_A = \frac{1/H_A}{\frac{(1-\varepsilon_B)\rho_P}{H_A k_{AG} a_G} + \frac{(1-\varepsilon_B)\rho_P}{k_{AL} a_L} + \frac{1}{k_{AS} a_S} + \frac{1}{\eta k_{BS}}} c_{Ag} \quad (\text{mol/g}_{\text{cata}} \text{ s})$$

$$-r_A = K_{OA} c_{Ag} \quad (\text{mol/g}_{\text{cata}} \text{ s})$$

La conductancia global, K_{OA} ($\text{m}^3 \text{ gas/g}_{\text{cata}} \text{ s}$), depende también de c_{BS} .

Por otro lado, la ecuación general para el reactante B, incluye: 4. transporte película líquida superficie externa catalizador; y 5. difusión y reacción en el catalizador, se expresa mediante

$$-r_B = \frac{1}{\frac{1}{k_{BS} a_S} + \frac{1}{\eta k_{AS}}} c_{BL} \quad (\text{mol/g}_{\text{cat}} \text{ s})$$

$$-r_B = K_{OB} c_{BL} \quad (\text{mol/g}_{\text{cat}} \text{ s})$$

La conductancia global, K_{OB} ($\text{m}^3 \text{ gas/g}_{\text{cat}} \text{ s}$), depende también de c_{AS} .

Por tanto, será necesario resolver simultáneamente las ecuaciones anteriores junto con los respectivos balances molares que se presentan a continuación:

Balance molar de A (flujo en pistón)

$$\frac{dw_A}{dW} = r_A = -k_{OA} c_{AG}$$

Balance molar de B (flujo en pistón)

$$\frac{dw_B}{dW} = q_L \frac{dc_{BL}}{dW} = r_B = -k_{OB} c_{BL}$$

En algunos casos hay solución analítica, pero si la ecuación cinética es compleja hay que recurrir a soluciones numéricas.

Casos límite:

1. Baja solubilidad de A (H_A , alto), controla el transporte de A y/o el líquido con elevada concentración de B, como suele suceder en una oxidación catalítica de un hidrocarburo. Entonces k_{OA} es constante y se puede integrar los balances molares. Por ejemplo, si además $\varepsilon_A = 0$, la cantidad necesaria de catalizador dada una conversión de gas A viene dada por

$$W = \frac{q_G}{k_{OA}} \ln \frac{c_{A,ent}}{c_{A,sal}} = \frac{q_G}{k_{OA}} \ln \frac{1}{1-X_A}$$

2. Elevada solubilidad del gas A (H_A bajo), líquido saturado de A, controla el transporte de B. Situación común en hidrogenaciones de hidrocarburos. Entonces c_{AS} es constante, y, por tanto, también lo es k_{OB} . Ahora la cantidad de catalizador necesario se calcula por

$$W = \frac{q_L}{k_{OB}} \ln \frac{c_{B,ent}}{c_{B,sal}} = \frac{q_L}{k_{OB}} \ln \frac{1}{1-X_B}$$

En la mayoría de los reactores de goteo comerciales el gas y líquido se mueven prácticamente en flujo en pistón (dispersión axial despreciable, sobre todo en la fase gas). Sin embargo, en reactores a menor escala la fase líquida puede presentar macromezcla (dispersión axial significativa) y en menor proporción también la fase gaseosa. Para el cálculo de las dispersiones axiales se recomiendan las relaciones

Hochman and Efron (1969) establecen para flujo trickle:

$$(Pe)_G = \frac{u_{SG} \bar{d}_p}{D_{AG}} = 1.8 \left[\frac{(Re)_G}{\varepsilon_p} \right]^{-0.7} 10^{\frac{-0.005(Re)_L}{\varepsilon_p}}$$

$$(Pe)_L = \frac{u_{SL} \bar{d}_p}{D_{AL}} = 0.042 \left[\frac{(Re)_L}{\varepsilon_p} \right]^{0.5}$$

La hipótesis de flujo en pistón se puede aplicar siempre que se cumpla el criterio de Mears (1971)

$$\frac{H}{\bar{d}_p} > \frac{20}{(Pe)_L} \ln \frac{c_{BL}(0)}{c_{BL}(H)}$$

Para conversiones del 90% y partículas entre 1 y 5 mm fácilmente se satisface esta condición con lo cual se puede considerar flujo en pistón para ambas fases. La mezcla longitudinal se ha encontrado despreciable para regímenes de fuerte interacción.

Problemas

4.1 El etileno se hidrogena en una columna de borbotado en la que el catalizador (Niquel Raney) se suspende con tolueno. El reactor trabaja a 50 °C y 10 atm, y se puede considerar que el gas sigue un modelo de flujo en pistón mientras que el líquido sigue uno de mezcla perfecta. El reactor trata un caudal de hidrógeno 2 mol/s (16°C, 1 atm) que se convierte en un 30%. En las condiciones de operación la velocidad global está controlada por la difusión del hidrógeno en el tolueno y es de primer orden respecto a la concentración de hidrógeno. Asimismo, experimentalmente se ha determinado a_G , obteniéndose valores entre 0.94 y 2.09 cm²/cm³ para el tamaño de burbujas formado. Suponer un valor $a_G = 1$ cm²/cm³ y calcular el volumen de tolueno necesario.

Datos: el alimento es equimolar en hidrógeno y etileno. $H_{H_2}(50^\circ\text{C}) = 9.4$ (mol/cm³)/(mol/cm³); $D_{H_2} = 1.1 \cdot 10^{-4}$ cm²/s; Densidad tolueno (50°C) = 0.85 g/cm³; viscosidad tolueno (50°C) = 0.45 cP, $d_b < 2.5$ mm

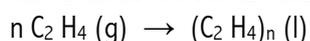
Res.: $V = 0.8$ m³

4.2 Se utiliza un slurry acuoso con partículas de carbón de 0.03 mm de diámetro a 25°C y 1 atm para eliminar SO₂ de una corriente gaseosa. El gas contiene 2.3% de SO₂, un 97.7% de aire y su caudal es de 2.75 m³/s. La densidad de las partículas de carbón es $\rho_p = 0.8 \cdot 10^3$ kg/m³ y su concentración es de 70 kg/m³ de agua. Con el distribuidor usado el tamaño de burbujas es de 3 mm. El holdup de gas o el volumen de burbuja por unidad de volumen de líquido se estima en 0.08. Asumir que la distribución de burbujas es uniforme y hay flujo en pistón. El líquido está perfectamente agitado. Calcular el volumen necesario para convertir el 70% de SO₂ a SO₃. Hacer el cálculo en el periodo estacionario antes de que la concentración de ácido sea demasiado grande y retarde significativamente la velocidad de reacción. La velocidad intrínseca de eliminación de O₂ en las condiciones de operación es de primer orden respecto al oxígeno y de orden cero respecto al SO₂.

$K_L = 0.08$ cm/s; $k_s = 0.027$ cm/s; $a_s = 175 \cdot 10^2$ m²/m³; $a_G = 160$ m²/m³; $r_{ox} = 0.5 r_{so_2}$ por unidad de volumen; $k = 0.0033$ cm/s; $d_p = 3 \cdot 10^{-5}$ m; $\eta = 0.86$; $H = 35.4$ (mol/cm³ gas)/(mol/cm³ líquido).

Res.: $V = 39$ m³

4.3 En un tanque agitado a escala piloto con catalizador en suspensión (slurry) se lleva a cabo la polimerización de etileno en presencia de ciclohexano como disolvente inerte que se alimenta a razón de 1000 cm³/min. El volumen de líquido en el reactor es 10000 cm³. El caudal de etileno puro que burbujeante a través del reactor es 100000 cm³/min. En las condiciones de operación empleadas se tienen los siguientes valores de las variables hidrodinámicas y cinéticas:



$$k_L = 0.07 \text{ cm/s}$$

$$k_s = 0.03 \text{ cm/s}$$

$$m_s = 0.10 \text{ g partícula/cm}^3 \text{ líquido}$$

$$d_p = 0.10 \text{ mm}$$

$$\rho_p = 1 \text{ g/cm}^3$$

$$d_b = 3 \text{ mm}$$

$$V_b = 0.09 \text{ cm}^3 \text{ burbuja/cm}^3 \text{ líquido}$$

$$-r_{etilè} = k \text{ C}_{etilè,s}$$

$$k = 0.01 \text{ cm/s}$$

$$\eta = 1$$

$$H_{etilè} = 5 \text{ (mol/cm}^3_g\text{)} / \text{(mol/cm}^3_l\text{)}$$

1. Calcular la conversión fraccional de etileno
2. Calcular el cabal volumétrico de gas a la salida del reactor.

Res: 1. 12%; 2. 88000 cm³/min

4.4 Se debe desulfurar un hidrocarburo pesado antes de ir al craking catalítico. De los diversos compuestos de azufre presentes (mercaptanos, sulfuros, disulfuros, etc) uno de los más difíciles de eliminar es el tiofeno. Sobre un catalizador de óxidos de cobalto y molibdeno soportados sobre alumina el tiofeno reacciona con hidrógeno para dar butano y H₂S.



Se quiere diseñar un trickle-bed bajo el supuesto de que si se hidrogena el tiofeno con más seguridad lo harán los demás compuestos de azufre. 1. Calcular la altura de lecho necesaria para eliminar el 74% del tiofeno de un alimento, un hidrocarburo líquido, con una concentración de 1000 ppm que se alimenta junto con hidrógeno puro por la cabeza del lecho el cual opera a 200°C y 40 atm. Despreciar las posibles vaporizaciones del tiofeno del líquido. Asumir que la reacción en superficie y la transferencia de materia entre el líquido y el sólido son suficientemente lentas como para que el líquido esté saturado de hidrógeno en toda la columna. Aunque la velocidad de reacción de desaparición de H₂ en superficie es de segundo orden, asumiendo que la concentración de tiofeno en el líquido es relativamente grande respecto al hidrógeno disuelto se puede considerar de pseudoprimer orden ($r_{H_2} = k C_{H_2S}$, con $k = 0.106 \text{ s}^{-1}$). Así mismo considerar $\eta = 1$.

2. Calcular la altura necesaria si no se cumple la hipótesis de suponer que el líquido se satura con hidrógeno. $V_{sL} = 5 \text{ cm/s}$; $(k_{sL})_{H_2} = 0.50 \text{ s}^{-1}$; $H_{H_2} = 50 \text{ (mol/cm}^3 \text{ gas)/(mol/cm}^3 \text{ líquido)}$.

Res.: 1. $h = 99.3 \text{ cm}$; 2. 430 cm.

4.5 La hidrogenación de un compuesto orgánico insaturado se lleva a cabo en un reactor de goteo (trickle bed) con partículas catalíticas de 0.20 cm de diámetro. La estequiometría de la reacción es del tipo



La reacción en la pastilla catalítica es de pseudoprimer orden respecto al hidrógeno ya que la variación de la concentración de insaturada es poco considerar despreciable. La constante intrínseca de la reacción $3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg cata} \cdot \text{s}$ a 400K. El factor de eficacia de la pastilla vale $\eta = 0.3$. Hidrógeno y nitrógeno se alimentan con un caudal total de 10 mol / s en cantidades equimolares a la presión de 20 atm. El diámetro del reactor es 1.0 m y la velocidad másica superficial del líquido es $5.0 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$.

1. Despreciando las resistencias de la pel • lícula gaseosa (GL) y la de la pel • lícula líquido-sólido, determinar la fracción a la resistencia totales de las otras etapas de transporte.
2. Calcular la cantidad de catalizador necesaria para lograr la conversión de 55% del hidrógeno despreciando la pérdida de presión por fricción.
3. Calcular la cantidad de catalizador necesaria para lograr la conversión de 55% del hidrógeno si la pérdida de presión total en el reactor debido al rozamiento sigue la relación

$$1. \quad \frac{P}{P_0} = 1 - \beta W$$

con $\beta = 3 \cdot 10^{-5} \text{ kg}^{-1}$. Discutir el resultado con el obtenido en el apartado anterior (2.)

4. Calcular la conversión del insaturada y comprobar la validez de la hipótesis de variación despreciable por dicho producto.

Datos:

Dispersión axial menospreciable

$$K_{LA} a_G = 0'01 \text{ m}_L^3/\text{m}_R^3\cdot\text{s}$$

Flujo en zona trickle

$$\text{Porosidad del lecho (gas + líquido)} = 0'4 \text{ m}^3(\text{G}+\text{L})/\text{m}_R^3$$

Densidad del cata, $1500 \text{ kg}/\text{m}^3$

$$\text{Solubilidad del hidrogeno, } H_{H_2} = 3'8 \text{ (mol}/\text{m}_G^3)/(\text{mol}/\text{m}_L^3)$$

Masa molar insaturado, 168

Res: 1. R_L , 44.8%; 2. 8425 kg cata; 3. 9895 kg cata; $X_{\text{insat.}} = 11.8\%$

5. REACTORES BIOQUÍMICOS

5.1 Enzimas, microorganismos y procesos

El término **fermentación** en su sentido estricto hace referencia exclusivamente a la producción de alcohol a partir de azúcar. Etimológicamente significa acción burbujeante o de ebullición y efectivamente fue empleado por primera vez en la producción de vino. En la actualidad la acepción de la palabra es más amplia: fermentación es una transformación molecular en la que una materia primera orgánica se convierte en producto por la acción directa de microorganismos o por la acción de las enzimas obtenidas de los mismos.

El objetivo de la fermentación puede ser la producción de microorganismos (la obtención de levadura de pan), la desaparición del sustrato (depuración de agua), la producción del producto, o una combinación de los objetivos anteriores. En los casos en los que la masa microbiana producida es un producto residual se utiliza como pienso dado su elevado contenido proteico.

Para ver la importancia que tienen los procesos fermentativos debe hacerse un repaso de su uso a lo largo de la historia. Desde una perspectiva muy general se pueden establecer tres periodos:

1. Periodo de ignorancia (antes de 1800)

- Hombre de las cavernas: almacenaban carne para mejorar su gusto y obtenían alcohol de cereales y frutas
- Civilizaciones antes de Cristo: se fabricaba queso y yogur a partir de la leche; se hacía pan; se hacía vino a partir de fruta; se producía cerveza.
- Edad Media: se experimenta para mejorar el sabor de la cerveza, el vino, queso y pan.

2. **Periodo de descubrimiento (1800-1909):** coincide con el desarrollo del microscopio y el descubrimiento de los microorganismos. Sin embargo, se identifica mejor con la sugerencia realizada por el francés Thenard que los responsables de la producción de alcohol en la preparación del vino eran los microorganismos. Hipótesis confirmada en 1850 por Pasteur, quien además asoció enfermedades a microorganismos.

3. **Periodo de desarrollo industrial (después de 1900):** al inicio del siglo XX los científicos alemanes, Emmerich y Low, obtuvieron la pirocinasa de una bacteria. Esta sustancia es capaz de destruir algunos microorganismos que producen enfermedades. De esta forma se obtuvo el primer antibiótico, el cual no se pudo producir por falta de tecnología adecuada para garantizar la calidad del producto. También, desde el inicio del periodo se intenta degradar el contenido orgánico de aguas residuales mediante microorganismos, por analogía con lo que sucedía en la naturaleza. Durante la primera mitad del siglo XX se desarrollaron muchos procesos de fermentación industrial (fermentaciones alcohólicas para producir butanol y glicerol) y lácticas (ácido acético, láctico, cítrico y glucónico). Durante la segunda guerra mundial se une la fabricación de penicilina. Después de la segunda guerra se produce un retroceso debido a la expansión de la industria petroquímica, la cual permitía una producción barata de disolventes y ácidos orgánicos. Sin embargo, esto solo fue temporal. El uso de células vivas en la producción de productos químicos comerciales fue y es cada vez más importante. Se espera que en un futuro un cierto número de compuestos orgánicos obtenidos del petróleo puedan obtenerse a partir de células vivas.

Las reacciones biológicas, bajo el punto de cinético y termodinámico, presentan una serie de características propias que las diferencia sustancialmente de otros procesos de transformación química.

1. Son procesos generalmente lentos, en comparación con las reacciones químicas. Por ello, sus constantes de tiempo suelen medirse en horas, e incluso días.
2. Los procesos de fermentación tienen un carácter autocatalítico, ya que los microorganismos (producto) actúan como catalizadores del proceso.
3. La actividad específica de los biocatalizadores es, habitualmente, baja en comparación con los catalizadores químicos. Son procesos extraordinariamente dependientes de las condiciones ambientales (T, pH, oxígeno, etc.).
4. Pueden presentar problemas de inhibición por producto y/o sustrato dependiendo de las condiciones de operación y de las concentraciones de trabajo.
5. La naturaleza del biocatalizador puede modificarse notablemente a lo largo de un proceso relativamente prolongado. Así, puede tener lugar tanto una pérdida de la actividad (por problemas de inhibición, desactivación de enzimas extracelulares, etc.) como una activación de la misma (por adaptación de los microorganismos a las nuevas condiciones ambientales).
6. La distribución de productos puede estar fuertemente condicionada por las condiciones operativas ambientales ya que, en muchos casos, un microorganismo puede derivar su metabolismo en diferentes direcciones, dependiendo del pH, oxígeno disuelto, etc.
7. Las entalpías de reacción son bajas, por lo que el diseño de los equipos de intercambio de calor no debería suponer un problema de consideración.
8. La energía de activación de la reacción es importante por lo que, especialmente en algunos rangos de temperatura, la velocidad de reacción es fuertemente dependiente de la temperatura de operación. Por otra parte, hay zonas en donde la desactivación es también muy dependiente de la temperatura.
9. La temperatura y presión de operación son moderadas.
10. Resulta necesario un buen contacto sólido/líquido/gas para conseguir una acción eficaz.
11. Puede resultar problemático tanto el aporte de gas como la eliminación del gas producido.
12. Las propiedades reológicas del fluido pueden variar durante el proceso de fermentación. Además, en ocasiones, los fluidos presentan un comportamiento no newtoniano.
13. En las operaciones de fermentación frecuentemente se necesita una separación o, al menos, manejo de materiales sólidos.

No obstante, la eficacia de los procesos de fermentación suele estar limitada por diferentes causas, entre las cuales presentan una mayor importancia:

1. Baja productividad debido a una operación discontinua.
2. Problemas de inhibición sustrato
3. Problemas de inhibición por producto.
4. Baja concentración celular o enzimática en el bioreactor.
5. Limitaciones por transferencia de materia.

En la siguiente tabla (5.1) se indican tipos de microorganismos, fermentaciones, enzimas y aplicaciones. Los productos bioquímicos que se obtienen en los procesos fermentativos son antibióticos, esteroides, enzimas, ácidos orgánicos (como el fumárico, el cítrico, el glucónico y el láctico) y alcoholes.

Tabla 5.1: Tipos de microorganismos, fermentaciones, enzimas y aplicaciones.

VIRUS		ALGAS	
Se utilizan en la producción de vacunas y como herramienta de manipulación genética en otros microorganismos		Su importancia industrial reside en su utilización como alimento (humano y animal) y en la producción de pigmentos.	
HONGOS		BACTERIAS	
La mayoría de los hongos de aplicación industrial se incluyen dentro de los grupos:		<i>Actinomicetes</i> (aerobias):	
<i>Zigomicetes</i>	<i>Mucor</i> → proteasa <i>Rhizopus</i> → amilasas, ác. fumárico e hidroxiprogesterona	<i>Brevibacterium</i> y <i>Corynebacterium</i> → aminoácidos; <i>Propionibacterium</i> → ác. propiónico; <i>Streptomyces</i> → enzimas y antibióticos; <i>Lactococcus</i> y <i>Lactobacillus</i> → ác. láctico; <i>Bacillus</i> → enzimas, insecticidas y antibióticos.	
<i>Ascomycetes</i>	<i>Claviceps</i> → alcaloides y levadura <i>Saccharomices</i> → el más usado industrialmente	<i>Escherichia coli</i> → proteínas, insulina, hormona del crecimiento <i>Pseudomonas</i> → enzimas y vitaminas	
<i>Deuteromicetes</i>	<i>Candida</i> , <i>Aspergillus</i> , <i>Penicillium</i> , <i>Cephalosporium</i> → encimas e antibióticos	<i>Xanthomonas</i> → polisacáridos <i>Gluconabacter</i> → ác. acético <i>Zymomonas</i> → etanol.	
Enzimas sometidos a regulación por catabolito			
Enzima	Substrato	Fuentes de carbono represoras	Microorganismo productor
α -amilasa	Almidón	Fructosa	<i>Bacillus stearothermophilus</i>
Celulasa	Celulosa	Glucosa, glicerol, almidón, celobiosa	<i>Trichoderma reesi</i>
Celulasa	Celulosa	Glucosa, glicerol, celobiosa	<i>Pseudomonas fluorescens</i> var. <i>Cellulosa</i>
Glucoamilasa	Almidón	Almidón, maltosa, glucosa, glicerol	<i>Endomycopsis bispora</i>
Invertasa	Sacarosa	Glucosa, manosa, fructosa, xilosa	<i>Neurospora crassa</i>
Lipasa	Lípidos	Glucosa	<i>Candida rugosa</i>
Poligalacturónico transeliminasa	Ácido poligalacturónico	Glucosa, ácido poligalacturónico	<i>Aeromonas liquefaciens</i>
Proteasa	Proteína	Glucosa	<i>Bacillus megaterium</i>
Xilosa isomerasa	Xilosa	Glucosa	<i>Strptomyces olivaceous</i>
Enzimas		Aplicaciones	
Amidasas		Producción de aminoácidos	
Amilasas		Detergencia. Hidrólisis de almidón → Producción de jarabes y cocción del pan Hidrólisis de almidón	
Amiloglucosidasa		Producción de ácido glucónico	
Catalasa		Aplicaciones analíticas	
Celulasas		Detergencia. Hidrólisis de celulosa	
Gluconasas		Hidrólisis de almidón	
Glucosa isomerasa		Producción de jarabes de fructosa	
Glucosa oxidasa		Producción de ácido glucónico Aplicaciones analíticas	
Hemicelulasas		Hidrólisis de hemicelulosa	
Invertasa		Hidrólisis de sacarosa	
Lacasas		Blanqueo de pasta de papel	
Lipasas		Detergencia, Biotransformaciones	
Pectinansas		Clarificación de zumos de frutas	
Penicilina acilasa		Producción de antibióticos semi-sintéticos	
Proteasas		Detergencia. Biotransformaciones → Productos lácteos y preparación de alimentos	

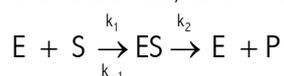
Principales tipos de fermentaciones			
Tipo	Microorganismo	Substratos	Productos
Alcohólica	Saccharomyces Zymomonas Pichia	Hexosas Pentosas	Etanol y CO ₂
Homoláctica	Lactococcus Lactobacillus casei	Hexosas	Láctico
Heteroláctica	Leuconostoc Lactobacillus brevis	Hexosas Pentosas	Láctico, etanol, acético y CO ₂
Propiónica	Propionibacterium	Hexosas Láctico	Propiónico, acético y CO ₂ Butírico, acético y CO ₂
Butírica	Clostridium butyricum	Hexosas	Butanol, acetona, etanol, acético, H ₂ y CO ₂
Acetona-butanol	Clostridium acetobutylicum	Hexosas	Láctico, acético, fórmico, succínico, etanol, 2,3-
Ácido mixta	Escherichia Klebsiella Enterobacter	Hexosas	butanodiol, H ₂ y CO ₂
Homoacetogénica	Acetobacterium	Fructosa	Acético
Metanogénica	Methanothrix	Acético	Metano y CO ₂

Cabe también destacar la amplia utilización en la industria farmacéutica, la química y la alimentaria, así como la aplicación de los microorganismos en el tratamiento de aguas residuales contaminadas. En estos procesos los microorganismos transforman determinados productos indeseados en materia inocua. Ello es posible gracias a que las aguas residuales domésticas y algunos efluentes industriales son ricos en materiales que contienen un gran número de microorganismos. Estos reducen la cantidad de materia orgánica produciendo una masa microbiana adicional, compuesta de carbono con cadenas cortas y sobretodo CO₂. Estos procesos requieren la presencia de oxígeno y se dice que son aeróbios.

5.1.1 Cinética enzimática

Desde el punto de vista estructural, las enzimas son proteínas y, desde el punto de vista cinético, catalizadores. La catálisis enzimática implica la formación de un complejo entre el reactivo (substrato) y la enzima, en un proceso de equilibrio. Una característica fundamental de las enzimas como catalizadores es su *especificidad*. Otra característica que las diferencia de los catalizadores químicos usuales es la frecuente necesidad de cofactores. Un cofactor es una sustancia no proteica que se combina con una proteína que no actúa como catalizador en solitario (apoenzima), para formar un complejo catalíticamente activo. Los cofactores pueden ser iones metálicos (Fe⁺², Fe⁺³, Mn⁺², Zn⁺², ...) o moléculas orgánicas (FAD, NAD) denominadas coenzimas. El nombre de las enzimas hace referencia a la reacción que catalizan.

El modelo que explica la catálisis enzimática de una reacción con un solo substrato, válido cuando la concentración de enzima es mucho menor que la de substrato, es el modelo de MICHAELIS-MENTEN



$$r = \frac{k_2 c_{E_0} c_S}{K_M + c_S}$$

$$K_M = \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1} = \text{constante de Michaelis - Menten}$$

$$r_m = k_2 c_{E_0} = \text{velocidad de reacción máxima}$$

$$c_{E_0} = \text{concentración inicial de enzima}$$

Las enzimas pueden sufrir inhibiciones y a veces catalizar dos o más sustratos para conducir a dos o más productos. Un caso particular de este segundo hecho es el de las enzimas que usan cofactores, los cuales hacen el papel de segundo sustrato. Para todo ello existen los correspondientes modelos cinéticos.

5.1.2. Cinética microbiana

Los microorganismos son seres vivos, por lo que consumen una parte del sustrato disponible para mantener su existencia, otra parte para el crecimiento celular, y otra porción para formar productos a través de su metabolismo. El crecimiento celular obedece a las leyes de conservación de la materia y energía por lo que será necesario plantear los correspondientes balances.

Un examen detallado de los numerosos procesos que utilizan microorganismos permite construir la siguiente clasificación en la que se especifica el crecimiento celular:

Aerobio:

Materia orgánica + Nutrientes + O_2 + microorganismos \rightarrow Nuevos microorganismos + Productos + Energía
Fuente de C + Fuente de N + Minerales + Nutrientes específicos \rightarrow Masa celular + Productos + CO_2 + H_2O

Anaerobio (oxígeno de materia orgánica):

Materia orgánica + microorganismos \rightarrow Nuevos microorganismos + (Alcoholes, aldehídos, ácidos) + CO_2 + Energía

Anaerobio (oxígeno de productos inorgánicos):

Materia orgánica + NO_3Na + microorganismos \rightarrow Nuevos microorganismos + CO_3Hna + N_2 + CO_2 + H_2O + Energía

En estos esquemas también se puede incluir la muerte celular. La velocidad de una etapa del conjunto puede limitar la velocidad global de la fermentación. Por ejemplo, la velocidad de utilización de sustrato puede limitar la velocidad de crecimiento celular y la de formación del producto. El transporte de sustrato, ya sea extracelular o intracelular, puede limitar también la velocidad de la fermentación, y en el caso de microorganismos aerobios (microorganismos que requieren oxígeno para utilizar el sustrato). El transporte de oxígeno puede limitar la velocidad global. Por otro lado los seres vivos pueden formar agrupaciones. Como resultado de todo ello los modelos cinéticos de crecimiento pueden tener diversos grados de complejidad. Las expresiones más frecuentes son las del modelo no estructurado no segregado de MONOD y sus modificaciones para incluir el efecto de diferentes tipos de inhibiciones.

La cinética de consumo de sustratos y la formación de productos pueden determinarse a partir del conocimiento del tipo de metabolitos que se producen y de la utilización de los conceptos de rendimiento. Los mecanismos de las reacciones bioquímicas son muy complejos, y no siempre bien entendidos; por ello los modelos cinéticos tienen una fuerte base empírica. A continuación, se describen algunas de las etapas de la fermentación.

Crecimiento celular. La velocidad de crecimiento celular depende de la concentración del nutriente limitante en el medio de cultivo; en la figura 5.1 se muestra una curva típica de crecimiento en un ambiente uniforme.

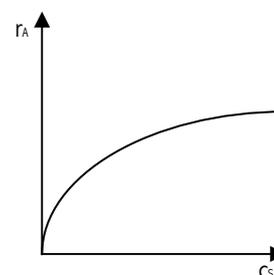


Figura 5.1: Curva típica de crecimiento en entorno uniforme.

Sin embargo, en una carga de microbios puesto que se adaptan al entorno, se reproducen y mueren, la curva de crecimiento no es la anterior. En este caso se distinguen cuatro fases:

1. Periodo de inducción: periodo de adaptación al entorno
2. Periodo de crecimiento
3. Periodo estacionario
4. Muerte de las células



Figura 5.2: Etapas del crecimiento celular.

Monod (1949) describió matemáticamente la cinética del crecimiento celular utilizando una ecuación hiperbólica parecida a la adoptada por Michaelis y Menten para describir la velocidad de las reacciones enzima-substrato. Se trataba de un punto de partida lógico, ya que los enzimas intracelulares toman parte en la mayoría de las reacciones que tienen lugar dentro de la célula.

La ecuación $r = \frac{k_2 C_{E_0} C_S}{K_M + C_S}$ describe la velocidad específica de crecimiento celular como una función de la concentración de sustrato limitante en el medio de fermentación. Esta ecuación se conoce como el MODELO DE MONOD:

$$\mu = \frac{r_M}{c_M} = \frac{\mu_{\max} C_S}{K_S + C_S} \equiv \text{velocidad específica de crecimiento (h}^{-1}\text{)} \quad (5.1)$$

$$r_M = \frac{dc_M}{dt} = \mu_{\max} \frac{C_S C_M}{K_S + C_S} \equiv \text{velocidad de crecimiento de las células (kg células/Lh)}$$

μ_{\max} \equiv velocidad específica máxima de crecimiento

C_S \equiv concentración del nutriente limitante (mol / L)

K_S \equiv constante de Monod (mol / L)

C_M \equiv concentración de masa celular (kg células / L)

La ecuación de Monod proporciona la **velocidad específica de crecimiento celular**, una variable intensiva que es independiente de la concentración total de células presentes. Para describir la producción de células o de productos celulares en un bioreactor, se necesita una variable parecida a la velocidad de reacción r ; por eso se multiplica la velocidad específica por la concentración de masa celular, $r_M = \mu C_M$.

Utilización del sustrato. La célula consume sustrato con diferentes objetivos, dos de los cuales son el crecimiento celular y la energía de mantenimiento. Para relacionar la velocidad de consumo de sustrato para el crecimiento celular, se introduce un parámetro conocido como el **factor de rendimiento** ($Y_{S/M}$), que es la relación entre la masa de sustrato consumida y la masa celular formada. El uso de este factor de rendimiento, análogo a un

coeficiente estequiométrico, permite relacionar la velocidad de consumo de sustrato, r_s en función de la velocidad de crecimiento celular, r_M :

$$r_M = Y_{M/S} = \frac{1}{Y_{S/M}} r_s \quad (5.2)$$

El valor de este parámetro depende del tipo de microorganismo utilizado en el proceso, y puede tener una dependencia compleja respecto otros parámetros del proceso, como la composición del medio, la temperatura y el pH. El factor de rendimiento puede ser determinado para un conjunto específico de condiciones, permitiendo que las células inoculadas consuman una cantidad conocida de sustrato y midiendo el incremento en masa celular. Se acepta que el valor de este parámetro permanece constante durante la fermentación, aunque solo es cierto si hay mezcla perfecta o se está en un periodo de crecimiento exponencial. Bajo esta hipótesis se pueden relacionar la disminución de concentración de sustrato y el aumento de la concentración celular del siguiente modo,

$$c_M - c_{M_0} = Y_{M/S} (c_{S_0} - c_S) \quad (5.3)$$

También se acepta que el **consumo del sustrato** para suministrar la energía necesaria para el mantenimiento celular viene representado por una cinética de primer orden en respecto la concentración de masa celular:

$$r_{S_m} = k_{S_m} c_M \quad (\text{kg de sustrato/L h})$$

k_{S_m} es la constante cinética de mantenimiento (kg de sustrato/kg de células h) (5.4)

La constante de velocidad, k_{S_m} , está fuertemente influida por las condiciones del medio de cultivo, pero esta dependencia es poco conocida.

Muerte celular. Las células mueren a causa de una serie de factores, incluyendo la dureza de las condiciones ambientales, las fuerzas de tensión debidas a la mezcla del medio de cultivo y la caída local sustrato y de nutrientes dentro del fermentador. En la aproximación empírica que se está desarrollando, no se propondrá una ecuación para cada mecanismo individual de muerte celular, sino se propondrá una ecuación que engloba todos estos factores. La muerte celular suele estar bien representada por una cinética de primer orden respecto la concentración de masa celular:

$$r_d = k_d c_M, \text{ velocidad de muerte celular (kg de células/L h)}$$

k_d es la constante de velocidad (h^{-1}). (5.5)

Generalmente, c_M representa la concentración de aquellas células, denominadas viables, que pueden multiplicarse y consumir sustrato. En los casos en que tiene lugar la muerte celular, esta notación puede ser ambigua y solo contempla aquellas que pueden tomar parte en la fermentación.

Formación del producto. Las expresiones cinéticas que describen la formación del producto vía reacciones bioquímicas son frecuentemente complejas. No obstante, para las fermentaciones en que hay una relación entre la formación de producto y la utilización de sustrato, se puede utilizar una expresión muy simple. La cinética de formación del producto se asocia a la de la biomasa del siguiente modo:

$$r_P = Y_{P/M} r_M \quad (\text{kg de producto/m}^3 \text{ h}) \quad (5.6)$$

$Y_{P/M}$, factor de rendimiento biomasa a producto (kg de producto formado/kg de células formadas).

Si el coeficiente de rendimiento se considera constante en un determinado intervalo de concentraciones, entonces, para ese intervalo, se cumplirá.

$$c_P - c_{P_0} = Y_{P/M} (c_M - c_{M_0}) \quad (5.7)$$

En los casos en que los que no exista una relación clara entre formación de producto y de células, frecuentemente es suficiente expresar la velocidad de formación del producto mediante un modelo cinético de primer orden en relación con la concentración de masa celular:

$$r_P = k_{nc} c_M \quad (5.8)$$

k_{nc} es la constante de velocidad de formación de producto no asociada al crecimiento (h^{-1}).

En aquellos casos en que el producto se forma tanto en la fase de crecimiento celular como en la fase estacionaria, la ecuación de velocidad de formación del producto presenta ambos términos:

$$r_P = Y_{P/M} r_M + k_{nc} c_M \quad (5.9)$$

5.2. Reactores bioquímicos.

5.2.1 Características y tipos de fermentadores

Dada la naturaleza de los procesos que tienen lugar en un bioreactor, su diseño deberá obedecer a las demandas propias de todo reactor químico más las específicas del proceso biológico. Por lo tanto, la selección de un determinado bioreactor dependerá, fundamentalmente, del factor que limite en mayor medida el proceso de conversión.

- Para mantener la concentración de sustrato por debajo del nivel en que se presentan problemas de inhibición y, al mismo tiempo, lograr una operación eficaz, se pueden aplicar estrategias de alimentación adecuadas compatibles con cada uno de los sistemas que propongan. En general los sistemas que permitan una mezcla completa serán más favorables.
- Para minimizar los efectos derivados de los fenómenos de inhibición por producto se pueden plantear dos estrategias diferentes: eliminación del producto obtenido a medida que se va formando; o bien operación con un bioreactor cuya configuración proporciona un modelo de flujo próximo al flujo en pistón.
- Existen diversos mecanismos para aumentar la concentración celular o enzimática en el sistema, entre los que destacan la inmovilización (entendida en un sentido amplio) y la recirculación celular. Mientras que la recirculación es una práctica habitual con técnicas ya bien establecidas, la inmovilización ha tenido menos impacto a escala industrial.

- Los problemas relacionados con la transferencia de materia, especialmente de oxígeno, se pueden abordar, bien por una mejora del sistema de dispersión de gas (boquillas, difusores, etc.) que permitan aumentar el área interfacial o bien por modificaciones en el sistema de agitación.

Los bioreactores o fermentadores se clasifican de acuerdo con la terminología utilizada en el diseño de reactores químicos en:

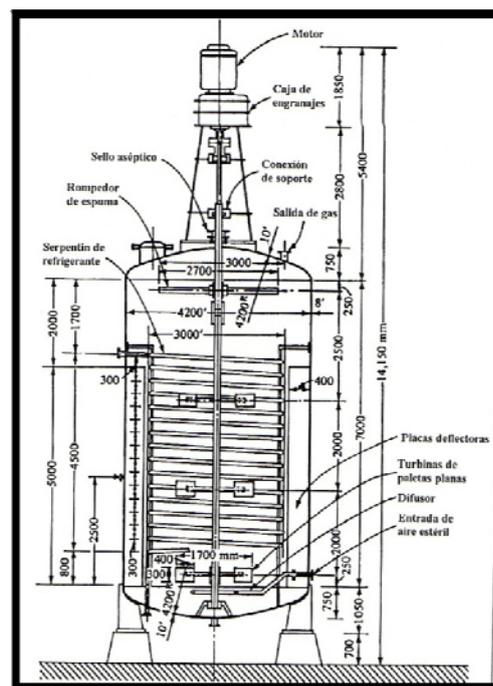
1. **Tanque agitado:** puede ser discontinuo, fed-batch (alimentado en discontinuo) y continuo.

Discontinuo. es el más tradicional y el más ampliamente utilizado a escala industrial. El tiempo de operación necesario puede ir desde horas a varias semanas dependiendo de la conversión y de las condiciones de operación. Durante la operación ha de evitarse la contaminación, mantener la agitación, y controlar pH y temperatura. Operan con baja densidad celular, sobre todo en el periodo inicial, y debe evitarse la alimentación de concentraciones elevadas de sustrato para evitar inhibiciones por éste o por el producto. Se emplea mayoritariamente en la industria alimentaria, farmacéutica y biotecnológica, en general, ya que en ellos es fácil alcanzar y mantener condiciones asépticas durante la operación. Este hecho es importante a la hora de mantener en procesos en los que se emplean medios muy ricos en nutrientes. Ejemplos típicos son la producción de ácido acético, de vitamina C y C₁₂, levadura de panificación, penicilina y digestión anaerobia de fangos (microorganismos producidos en los tratamientos continuos de aguas residuales).

Las desventajas que presentan son las típicas del discontinuo: pérdida de eficacia por las puestas en marcha y paradas, la falta de homogeneidad del producto entre cargas y dificultad de implementación de esquemas de integración energética.

En general las variables de diseño son:

1. Dimensiones del reactor
2. Tiempo de operación
3. Concentraciones iniciales
4. Volumen de masa microbiana por unidad de volumen de reactor
5. Potencia y aeración
6. Superficie de transferencia de calor



Fed-batch. el sustrato se alimenta en cargas sucesivas y no se retira producto alguno, variando así el volumen de reacción. Variando la velocidad y concentración del alimento se controla o altera la concentración de uno o más nutrientes o sustrato en el medio de cultivo. Con ello se aumenta la productividad global. Esta estrategia se aplica en la producción de levadura de pan y de antibióticos.

Continuo. este reactor tanque agitado continuo recibe también el nombre de *quimiostato*. Este reactor no es básicamente diferente al discontinuo, excepto en los dispositivos que permiten la entrada y salida de

un caudal. Sin embargo, este tipo opera en estado estacionario, lo que implica condiciones uniformes no sólo desde el punto de vista geométrico, sino también respecto al tiempo. El control de las variables de operación es mucho más fácil, pero los valores de las variables no pueden ser cualesquiera. Si el caudal es demasiado elevado puede suceder que la producción de microorganismos sea inferior al número de los que son arrastrados por la corriente de salida y, en consecuencia, si la situación persiste llega a suceder que no queda ningún microorganismo en el interior del reactor. Se dice que han sido lavados (wash-out) del fermentador. La situación se puede paliar añadiendo en la alimentación microorganismos similares a los del reactor. La fuente natural de estos microorganismos es evidentemente la corriente de salida. Así, se pasa el efluente por un sedimentador o por una centrifuga, y se separa una solución concentrada de microorganismos que en buena parte se recicla al reactor. Con este procedimiento no solo se evita el lavado de células, sino que también se aumenta la producción al aumentar el tiempo de permanencia de los microorganismos en el reactor. En la industria es frecuente el uso de una serie de tanques agitados con el fin de aumentar la productividad o para poder variar las condiciones ambientales en cada etapa.

Modo de operación	Ventajas	Desventajas
Discontinuo	Versátil: puede usarse para distintas reacciones Seguro: puede ser esterilizado, riesgo de infección pequeño o mutación de la cepa. Puede alcanzarse conversión completa del sustrato.	Costes de operación elevados. Mano de obra cualificada Mucho tiempo de inactividad: esterilización, crecimiento de inóculo, limpieza después de la fermentación. Problemas de seguridad: en el llenado, vaciado y limpieza.
Continuo en estado estacionario	Trabaja todo el tiempo: coste de operación bajo, buena utilización del reactor A menudo eficiente: debido a la naturaleza autocatalítica de las reacciones microbianas la productividad puede ser alta Permite automatizar Calidad del producto constante (uniformidad de producto)	A menudo desalentador: la prometida producción en continuo falla por causa de infecciones o mutaciones de cepas. No es versátil: no se puede utilizar para otras producciones sin cambios sustanciales. Las unidades aguas abajo deben diseñarse para trabajar en continuo con bajos caudales volumétricos.
Semicontinuo	Combina las ventajas de los dos tipos anteriores. Excelente para el control y la optimización dado un criterio de producción.	Algunas de las desventajas anteriores pero siempre son mayores las ventajas. Se usan para producir biomasa (levadura de Baker) y metabolitos secundarios como la penicilina.

2. Tubular: hay que destacar para este biorreactor que no es factible la operación cuando se alimenta un medio estéril, dado que se trata de un proceso autocatalítico. Este inconveniente se solventa con una recirculación o con microorganismos inmovilizados. Según la disposición de los microorganismos se dividen en:

- De *floculos* en suspensión: un floculo es un agregado de microorganismos con un tamaño un orden de magnitud superior al del microorganismo. El mecanismo que controla dicho tamaño no está muy bien conocido pero puede actuar sobre la agitación y los agentes floculantes como el cloruro de aluminio y el de calcio. El hecho de ser seres vivos le confiere una no rigidez, densidad y crecimiento, una posible compactación, densidades parecidas a las de la fase fluida, y los consecuentes bajos caudales hacen que

la operación en lecho fijo no sea viable. La operación viable conlleva arrastre de microorganismos y consecuentemente una necesaria alimentación de los mismos.

- **De película:** los microorganismos se disponen en forma de película que crece sobre la superficie de un relleno inerte. El grosor de la película se controla retirando el exceso de producción microbiana normalmente por métodos mecánicos. No presenta problemas de arrastres. Es muy usado en el tratamiento de aguas residuales y recibe el nombre de filtro percolador o de goteo. Es un lecho de inerte sobre el que se forma la película microbiana y en el que el líquido circula en flujo descendente por gravedad mientras que el oxígeno suele hacerlo en ascendente. Su altura varía entre 2 y 15 metros. El control del grosor de la película lo realizan los propios organismos ya que al aumentar se crean problemas de difusión para el oxígeno con lo que los microorganismos no pueden metabolizar el sustrato, pierden adherencia y acaban desprendiéndose.

3. Lecho fluidizado: cualitativamente se puede representar suponiendo que el líquido circula en flujo en pistón y la masa microbiana permanece flotando en el medio en condiciones estacionarias. Como las diferencias de densidad entre flocúlos y líquido son bajas los caudales utilizados son bajos. Un ejemplo típico es la torre de fermentación destinada a la producción de cerveza.

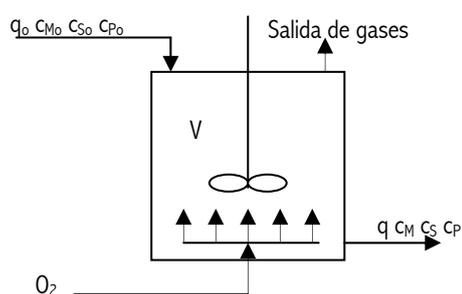
5.3. Bioreactor tanque agitado continuo.

Dado el esquema de reactor mostrado en la figura, el primer paso en el análisis o diseño, es plantear los balances. Cabe primero indicar que el balance de células se realiza sobre las denominadas viables que son aquellas capaces de dividirse y formar una colonia en el medio de cultivo. Así, se tiene

$$\text{Células viables: } \frac{d(Vc_M)}{dt} = q_0(c_{M_0} - c_M) + V(r_M - r_d) \quad (5.10)$$

$$\text{Substrato: } \frac{d(Vc_S)}{dt} = q_0(c_{S_0} - c_S) - V(r_{SM} + r_{sm} + r_{SP}) \quad (5.11)$$

$$\text{Producto: } \frac{d(Vc_P)}{dt} = q_0(c_{P_0} - c_P) + Vr_P \quad (5.12)$$



donde V es el volumen del reactor, c_{S_0} y c_S son las concentraciones de sustrato en el alimento y en la corriente de salida, respectivamente ($\text{kg sustrato}/\text{m}^3$), c_{M_0} , c_M son las concentraciones de masa celular viable en el alimento y en la corriente de salida, respectivamente ($\text{kg células}/\text{m}^3$), y q es el cabal volumétrico (m^3/h).

Si se considera que el alimento es estéril y que el sustrato se consume principalmente para el crecimiento celular, las ecuaciones anteriores se simplifican del modo siguiente, después de dividir por V :

$$\text{Células: } \frac{dc_M}{dt} = r_M - Dc_M \quad (5.13)$$

$$\text{Substrato: } \frac{dc_S}{dt} = D(c_{S_0} - c_S) - r_S \quad (5.14)$$

donde q/V se denomina velocidad de dilución, D , que es un inverso del tiempo de residencia. En estado estacionario se tiene, entonces,

$$\begin{aligned} Dc_M = r_M = \mu c_M \\ D = \mu \end{aligned} \quad (5.15)$$

Es decir, la velocidad específica de crecimiento puede ser controlada por el operador mediante la velocidad de dilución.

5.3.1 Cinética de Monod sin envenenamiento. Cinética controlada por el sustrato y estado estacionario

Introduciendo el modelo de Monod en el balance de biomasa se obtiene

$$0 = \frac{\mu_{\max} c_S c_M}{K_S + c_S} - D c_M$$

De donde:

$$\begin{aligned} c_S &= \frac{D K_S}{\mu_{\max} - D} \\ c_M &= Y_{M/S} [c_{S_0} - c_S] = Y_{M/S} \left[c_{S_0} - \frac{D K_S}{\mu_{\max} - D} \right] \end{aligned} \quad (5.16)$$

$$c_P = c_{P_0} + Y_{P/S} (c_{S_0} - c_S) \quad (5.17)$$

5.3.2 Influencia de la velocidad de dilución. Cálculo del lavado del bioreactor

Para caudales pequeños y fijado el volumen, el valor de D es también pequeño y tiende a cero cuando lo hace el caudal, $q_0 \rightarrow 0$; $D \rightarrow 0$. En consecuencia de la ecuación (5.??) se deduce que c_S también tiende a cero, $c_S \rightarrow 0$, lo cual significa que el sustrato se ha consumido prácticamente ya que los microorganismos han tenido tiempo suficiente para hacerlo. Cuando el caudal aumenta y, por tanto, D aumenta se observa que la concentración de sustrato aumenta primero ligeramente en forma lineal y después de forma brusca cuando D se acerca a μ_{\max} .

De la ecuación (5.16) se deduce que cuando $D \rightarrow \mu_{\max}$, $c_S \rightarrow \infty$ lo que no tiene sentido, ya que $c_S \leq c_{S_0}$. Como mucho la concentración de sustrato puede ser igual a la inicial de entrada. Paralelamente, la concentración de biomasa disminuye primeramente de una forma lenta y luego lo hace bruscamente tendiendo a cero cuando $c_S \rightarrow c_{S_0}$. Es decir, antes que $D = \mu_{\max}$ ya se ha producido $c_S = c_{S_0}$ y $c_M = 0$ lo que significa que las células han desaparecido del bioreactor. Se ha producido el lavado de las mismas. El valor de la velocidad de dilución para el que se produce tal situación límite se denomina velocidad de dilución de lavado (washout) y se determina de la ecuación () haciendo $c_S = c_{S_0}$,

$$D_{\max} = D_{\text{washout}} = \frac{\mu_{\max} c_{S_0}}{K_S + c_{S_0}} \quad (5.18)$$

En la figura 5.3 se reproduce la situación comentada en donde se observa la gran sensibilidad de las concentraciones con la velocidad de dilución.

Por otro lado, en el caso de una alimentación no estéril, $c_{M0} \neq 0$, no se produce el lavado del reactor ya que cuando $D \rightarrow \infty$, $c_M = c_{M0}$.

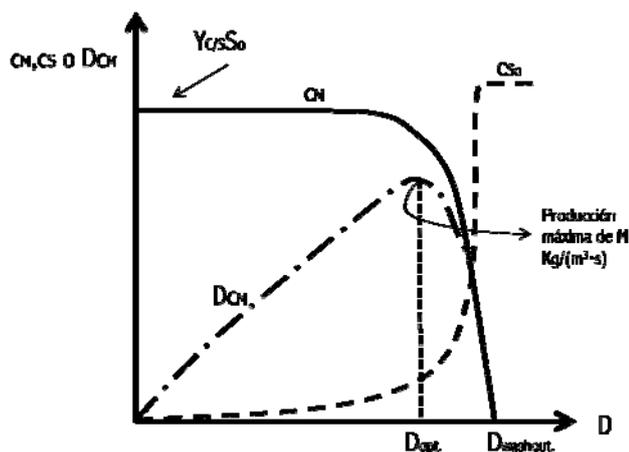


Figura 5.3: Variación de las concentraciones de sustrato, biomasa y producción celular con la velocidad de dilución

5.3.3 Condiciones óptimas de operación.

En la grafica se puede observar que la producción celular por unidad de volumen, $D c_M$ ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$) presenta un máximo. Si el objetivo de la producción es obtener biomasa, el reactor debería de trabajar en dicho óptimo. Derivando la expresión correspondiente a la producción celular respecto a D , permite calcular el valor de la velocidad de dilución que producirá la máxima cantidad de biomasa por unidad de volumen

$$\frac{d(Dc_M)}{dD} = 0 = \frac{d \left[D Y_{M/S} \left(c_{S0} - \frac{DK_S}{\mu_{\max} - D} \right) \right]}{dD}$$

de donde,

$$D_{\text{opt}} = m_{\max} \left(1 - \sqrt{\frac{K_S}{K_S + c_{S0}}} \right) = \left(\frac{q}{V} \right)_{\text{opt}} \quad (5.19)$$

los valores óptimos de c_S , c_M , y c_P se obtienen sustituyendo en las formulas correspondientes el valor de D_{opt} .

Por otro lado, la velocidad de formación de biomasa

$$r_M = Y_{M/S} (-r_S) = \frac{m_{\max} c_S c_M}{K_S + c_S}$$

será máxima para un valor de la concentración de sustrato que cumpla con $\frac{dr_M}{dc_S} = Y_{M/S} \frac{d(-r_S)}{dc_S} = 0$. Dicho valor resulta

$$\text{ser } c_{S(r_{\max})} = \sqrt{K_S^2 + K_S(c_{S_0} + Y_{S/M} c_{M_0})} - K_S \quad (5.20)$$

Para éste valor el volumen de bioreactor será mínimo dado un valor de q, ya que

$$\frac{1}{D_{\max}} = \frac{V_{\min}}{q} = \left(\frac{1}{-r_S}\right)_{\max} (c_{S_0} - c_S) \quad (5.21)$$

De este modo, de la gráfica $(1/r_S)$ frente a c_S se puede determinar el valor de $1/D_{\max}$ del área sombreada trazada a partir del mínimo de la curva (Figura 5.4).

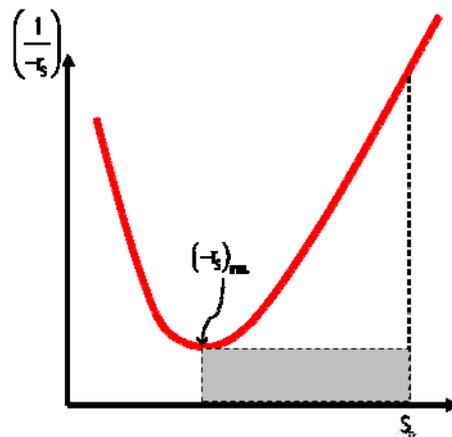


Figura 5. 4: Determinación del volumen mínimo de fermentador continuo tanque agitado

5.3.4 Estimación de constantes cinéticas

En el caso de disponer de un fermentador continuo tanque agitado isoterma, las constantes cinéticas del modelo de Monod se pueden obtener a partir del balance de microorganismos linealizado de la siguiente manera:

$$\frac{1}{c_S} = -\frac{1}{K_S} + \frac{\mu_{\max}}{K_S} \frac{1}{D} \quad (5.22)$$

Así, de la representación gráfica de pares de valores $1/c_S$ y $1/D$ se obtiene K_S de la ordenada en el origen y μ_{\max} de la pendiente (Figura 5.5). También se puede observar que se puede obtener el valor de D_{\max} , correspondiente al lavado de las células correspondiente a $c_S = c_{S_0}$.

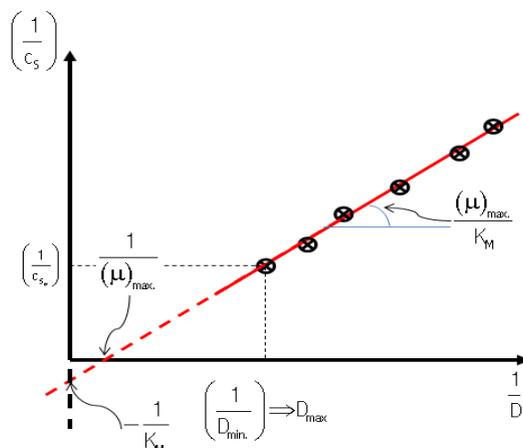


Figura 5.5: Determinación experimental de constantes cinéticas y del caudal de lavado

5.3.5 Recirculación de células

Una alimentación no estéril se consigue fácilmente mediante recirculación de parte del producto previa separación y concentración de microorganismos. En la figura 5.6 se muestra un esquema de este procedimiento.

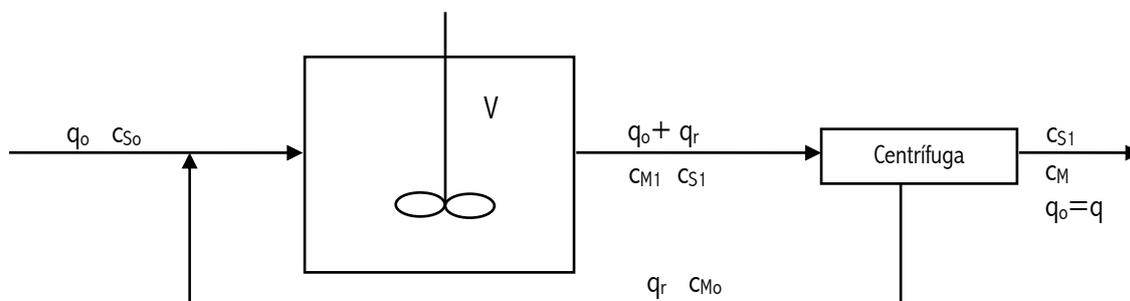


Figura 5.6: Fermentador tanque agitado continuo con recirculación de microorganismos

Un balance de microorganismos al biorreactor conduce a,

$$0 = q_r c_{M_o} - (q_o + q_r) c_{M_1} + r_M V = q_r c_{M_o} - (q_o + q_r) c_{M_1} + \mu c_{M_1} V$$

Si se define como velocidad de dilución externa D al cociente $q_o/V = q/V$ y como

$$\alpha = \frac{q_r}{q_o} \quad \beta = \frac{c_{M_o}}{c_{M_1}}$$

se obtiene tras sustituir la siguiente relación,

$$D = \frac{\mu}{1 - \alpha(\beta - 1)} \quad (5.23)$$

Considerando que los microorganismos en la corriente de recirculación están más concentrados que en la corriente de salida de bioreactor resulta $\beta > 1$. En consecuencia, ahora la velocidad de dilución es superior a la velocidad específica de crecimiento y, por tanto, con la misma velocidad de crecimiento, la utilización de la recirculación celular permite tratar más alimento por unidad de tiempo y de volumen que cuando no hay recirculación. Comparando con la ecuación (5.23) se tiene

$$D_{\text{conrecirculación}} = \frac{D_{\text{sinrecirculación}}}{1 - \alpha(\beta - 1)} \quad (5.24)$$

También se puede demostrar que si se cumple el modelo de Monod para μ , la recirculación de células aumenta el caudal de lavado en la cantidad $[1 - \alpha(\beta - 1)]$.

La fracción de células recirculadas se obtiene de la relación

$$\left[\begin{array}{l} \text{Fracción} \\ \text{células} \\ \text{recirculadas} \end{array} \right] = \frac{q_r c_{M_0}}{(q_o + q_r) c_{M_1}} = \frac{\alpha c_{M_0}}{(1 + \alpha) c_{M_1}} = \frac{\alpha \beta}{(1 + \alpha)} \quad (5.25)$$

Un balance de biomasa en el separador conduce a la relación

$$(q_o + q_r) c_{M_1} = q_o c_M + q_r c_{M_0}$$

introduciendo las variables α y β , se llega a

$$c_M = c_{M_1} [1 - \alpha(\beta - 1)] \quad (5.26)$$

y a partir de un balance global de biomasa al reactor de la Figura 7.6

$$0 = -q_o c_M + r_M V = -D c_M + \frac{\mu_{\max} c_{M_1} c_{S_1}}{K_S + c_{S_1}}$$

tras sustituir c_M por c_{M_1} , se llega a la relación que proporciona la concentración de sustrato a la salida y en la corriente de recirculación

$$c_{S_1} = \frac{D [1 - \alpha(\beta - 1)] K_S}{\mu_{\max} - D [1 - \alpha(\beta - 1)]} \quad (5.27)$$

5.3.6. FCTA con cinética de Monod y envenenamiento por producto

Se supone alimentación estéril ($c_{M_0}=0$) y ausencia de producto en la alimentación ($c_{P_0}=0$). Con $n=1$ y $c_S \gg K_M$ el modelo cinético se reduce a

$$r_M = \mu_{\max} \left(1 - \frac{c_P}{c_P^*} \right) c_M \quad (5.28)$$

Un balance de producto al bioreactor conduce a

$$0 = -q c_P + r_P V = -q c_P + Y_{P/M} r_M V = -q c_P + \mu_{\max} \left(1 - \frac{c_P}{c_P^*} \right) c_M Y_{P/M} V$$

y considerando que en este caso $c_M = c_{M_0} + Y_{M/P} (c_P - c_{P_0}) = Y_{M/P} c_P$ se llega a la expresión

$$\frac{\mu_{\max}}{D} = \frac{c_p^*}{c_p^* - c_p} = \frac{1}{1 - \frac{c_p}{c_p^*}} \quad (5.29)$$

como que $c_p/c_p^* < 1$ resulta $\mu_{\max}/D > 1$.

Para estimar de los parámetros cinéticos en esta situación se realizan experimentos a diferentes velocidades de dilución y calculando la concentración de producto en cada caso. A continuación se efectúa una regresión no lineal de los datos de c_p frente a D o bien se realiza una regresión lineal de la ecuación (5.29) linealizada de la siguiente manera

$$c_p = c_p^* - \left(\frac{c_p^*}{\mu_{\max}} \right) D \quad (5.30)$$

Así, de la representación de c_p frente a D (figura 5.7) se debería obtener una línea recta, en caso de cumplirse las hipótesis mencionadas, con ordenada igual a c_p^* y pendiente c_p^*/μ_{\max} . Es interesante observar que el valor de D para $c_p = 0$ corresponde al valor de lavado.

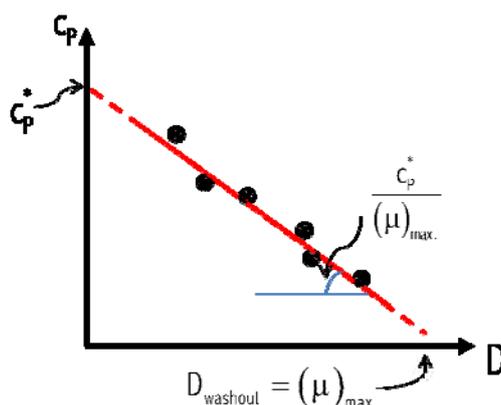


Figura 5.7: Obtención de parámetros cinéticos en un FCTA con envenenamiento por producto y $n = 0$

Si se deriva la ecuación (5.30) con respecto a c_p resulta que hay un máximo de velocidad de reacción para

$$c_{p,p_{\max}} = c_{p_{\text{ópt}}} = \frac{1}{2} c_p^* \quad (5.31)$$

sustituyendo en la ecuación de diseño () se tiene

$$\frac{\mu_{\max}}{D_{\text{ópt}}} = \frac{c_p^*}{c_p^* - \frac{c_p^*}{2}} = 2 \quad (5.32)$$

y, por tanto,

$$q_{\text{ópt}} = \frac{\mu_{\max} V}{2} \quad (5.33)$$

En condiciones de lavado, $c_P = 0$ y $\frac{\mu_{max}}{D_{lavado}} = \frac{c_P^o}{c_P^o - 0} = 1$; $\mu_{max} = D_{lavado}$ independientemente de la alimentación.

La producción óptima en kg/h se obtendrá de

$$(qc_P)_{opt} = \frac{\mu_{max} V c_P^*}{4} \tag{5.34}$$

En el caso que $n \neq 1$, $c_{M0} = c_{P0}$, y $c_S \gg K_S$ se obtiene: $\frac{\mu_{max}}{D} = 1 / (1 - \frac{c_P}{c_P^*})^n$ (5.35)

Las características de esta ecuación de diseño se pueden observar en la Figura 5.8.

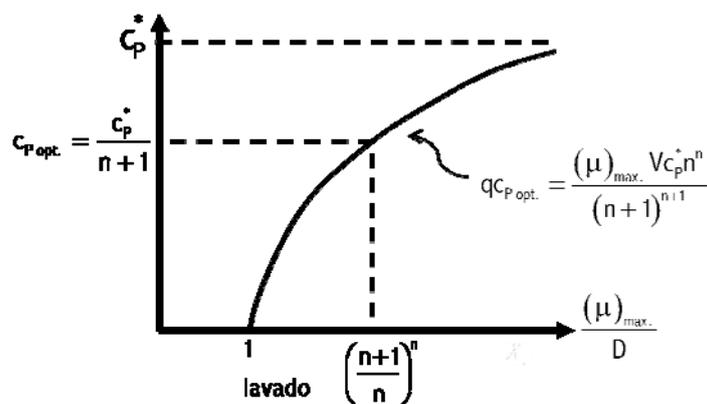


Figura 5.8: Variación de la concentración de producto al variar el caudal de dilución cuando hay envenenamiento por producto y $n \neq 1$. Alimentación estéril y ausencia de producto en la misma.

Para estimar el valor crítico de P , c_P^* , y de las constantes biocinéticas μ_{max} , y n , en primer lugar, se determina c_P^* en un experimento en discontinuo utilizando un exceso de sustrato y tiempo tendiendo a infinito, o bien utilizando un tanque agitado continuo a D muy pequeñas. Conocido c_P^* los otros dos parámetros se estiman de la regresión lineal siguiente

$$\ln D = \ln \mu_{max} + n \ln \left(1 - \frac{c_P}{c_P^*}\right) \tag{5.36}$$

5.4. Fermentadores tubulares con flocos

Al igual que en los reactores ordinarios, el balance global a todo el reactor no es válido ya que las condiciones no son uniformes con la posición en el reactor. En el fermentador tubular ideal de flujo en pistón (figura 5.9), la concentración de sustrato disminuye desde la entrada hasta la salida, y la de las células y productos aumentan. Otro factor primordial a tener en cuenta es la necesidad de una alimentación no estéril ya que, en caso contrario, no pueden existir microorganismos en su interior.

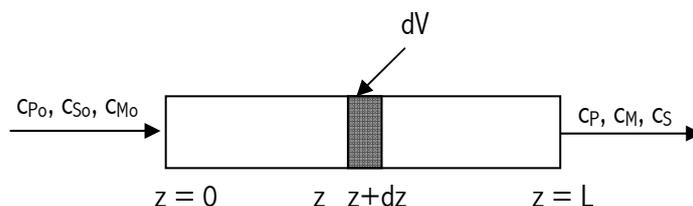


Figura 5.9: Esquema de un biorreactor tubular

En estado estacionario, las condiciones varían con la posición pero no con el tiempo. Así fijado un elemento de volumen suficientemente pequeño, las condiciones y, por consiguiente, la velocidad es prácticamente constante, y el balance para la biomasa en dicho volumen se expresa del siguiente modo:

$$0 = qc_M - q(c_M + dc_M) + r_M dV$$

es decir, $q dc_M = r_M dV$

Integrando entre $V = 0, c_M = c_{M0}$ y $V = V, c_S = c_S$ se obtiene la ecuación de diseño

$$\frac{1}{D} = \theta = \tau = \bar{t} = \frac{V}{q} = \int_{c_{M0}}^{c_M} \frac{dc_M}{r_M} = \int_{c_{S0}}^{c_S} \frac{dc_S}{Y_{S/M} r_M} \quad (5.37)$$

que nos permitirá analizar y diseñar el fermentador tubular ideal. Se requiere para integrar, desde luego, explicitar la velocidad de reacción en función de la concentración correspondiente. Conocida una de las concentraciones las otras dos se pueden determinar utilizando los coeficientes de rendimiento.

5.4.1 Cinética controlada por el sustrato.

La ecuación anterior, admitiendo que se cumple la cinética de Monod sin envenenamiento, toma la forma:

$$\frac{1}{D} = \tau = \int_{c_{M0}}^{c_M} \frac{dc_M}{\frac{\mu_{\max} c_S c_M}{K_S + c_S}} = \frac{1}{\mu_{\max}} \int_{c_{M0}}^{c_M} \frac{(K_S + c_S)}{c_S c_M} dc_M$$

Considerando la relación entre c_S y c_M a través de $\Psi_{S/M}$ se llega a

$$\mu_{\max} \tau = \left(\frac{K_S}{c_{S0} + Y_{S/M} c_{M0}} + 1 \right) \ln \frac{c_M}{c_{M0}} - \left(\frac{K_S}{c_{S0} + Y_{S/M} c_{M0}} \right) \ln \frac{c_S}{c_{S0}} \quad (5.38)$$

La expresión anterior es igualmente válida para un fermentador discontinuo agitado e isotermo con tal que se sustituya τ por el tiempo t . Recordar que lo que ocurre en un fermentador tubular en la posición z es equivalente a lo

que pasa en un fermentador discontinuo al cabo de un tiempo t igual al necesario para llegar desde la entrada del tubular a la posición z .

La interpretación gráfica del balance permite calcular τ (figura 5.10)

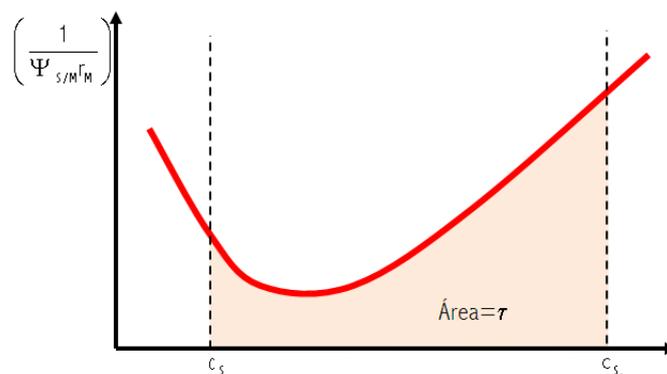


Figura 5.10: Interpretación gráfica del balance

Casos particulares:

1. Si c_s es muy alta tal que $c_s \gg K_S$, la ecuación de Monod se reduce a $r_M = \mu_{\max} c_M$ y la ecuación de diseño a

$$\mu_{\max} \tau = \ln \frac{c_M}{c_{M0}} \quad (5.39)$$

2. Si c_s es muy baja tal que $c_s \ll K_S$, la ecuación de Monod se convierte en autocatalítica en c_s , y la ecuación de diseño queda en la forma

$$\mu_{\max} \tau = \frac{K_S}{c_{S0} + Y_{S/M} c_{M0}} \ln \frac{c_{S0} c_M}{c_S c_{M0}} \quad (5.40)$$

5.4.2 Fermentador tubular con recirculación y cinética de Monod

Considerando el balance de sustrato en el punto de mezcla de la entrada al reactor

$$q c_{S0} + q_r c_S = (q + q_r) c_{S,e}$$

$$c_{S,e} = \frac{c_{S0} + R c_S}{R + 1}$$



y el caudal de entrada al fermentador $q + q_r = q + Rq = q(R + 1)$, la ecuación de diseño con cinética de Monod toma la forma

$$\tau = (R + 1) \int_{c_S}^{\frac{c_{S0} + R c_S}{R + 1}} \frac{dc_S}{Y_{S/M} r_M} = (R + 1) \int_{c_S}^{\frac{c_{S0} + R c_S}{R + 1}} \frac{K_S + c_S}{Y_{S/M} \mu_{\max} c_S c_M} dc_S$$

Integrando con $c_M = c_{M0} + Y_{M/S} (c_{S0} - c_S)$ se obtiene

$$\mu_{\max} \tau = (R+1) \left[\frac{K_S}{c_{S0} + Y_{S/M} c_{M0}} \ln \frac{c_M (c_{S0} + R c_S)}{c_S (c_{M0} + R c_M)} + \frac{c_{S0} + K_S + Y_{S/M} c_{M0}}{c_{S0} + K_S} \ln \frac{c_M (R+1)}{c_{M0} + R c_M} \right] \quad (5.41)$$

En el caso de alimentación estéril, $c_{M0} = 0$, la expresión anterior se reduce a

$$\mu_{\max} \tau = (R+1) \left[\frac{K_S}{c_{S0}} \ln \frac{c_{S0} + R c_S}{R c_S} + \ln \frac{R+1}{R} \right] \quad (5.42)$$

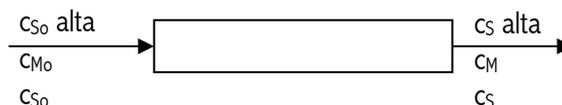
En este caso, con $c_{M0} = 0$, la razón de recirculación óptima para obtener un máximo de producción de biomasa, se obtiene de $(\partial c_M / \partial R)_\tau = 0$, la siguiente relación

$$\frac{K_S}{c_{S0}} \ln \frac{c_{S0} + R c_S}{R c_S} + \ln \frac{R+1}{R} = \frac{R+1}{R} \frac{K_S}{c_{S0} + R c_S} + \frac{1}{R} \quad (5.43)$$

ecuación que se ha de resolver numéricamente.

5.4.3 Fermentador tubular con envenenamiento. Cinética controlada por el producto.

Si $n = 1$ y c_S es muy elevada

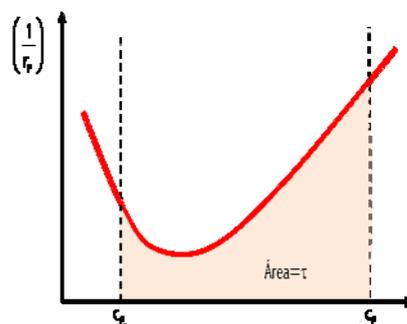


el tiempo necesario para obtener una determinada concentración de producto c_P se obtendrá de integrar la expresión siguiente,

$$\tau = \int_{c_{P0}}^{c_P} \frac{d c_P}{r_P} = \int_{c_{M0}}^{c_M} \frac{d c_M}{r_M}$$

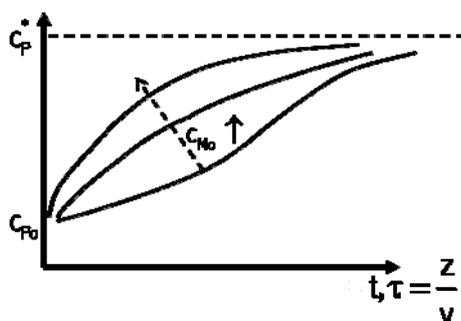
donde

$$r_P = \mu_{\max} \left(1 - \frac{c_P}{c_P^*} \right) Y_{P/M} c_M = \mu_{\max} \left(1 - \frac{c_P}{c_P^*} \right) (c_P - c_{P0} + Y_{P/M} c_{M0})$$

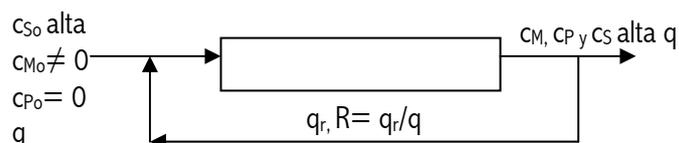


la integración conduce a

$$\mu_{\text{máx}} \tau = \frac{c_P^*}{c_P^* - c_P + Y_{P/M} c_{M_0}} \ln \frac{c_M (c_P^* - c_{P_0})}{c_{M_0} (c_P^* - c_P)} \quad (5.44)$$



5.4.4 Fermentador tubular con recirculación y envenenamiento



Con alimentación no estéril, la ecuación de diseño resulta ser

$$\tau = (R + 1) \int_{c_P}^{\frac{c_{P_0} + R c_P}{R + 1}} \frac{d c_P}{r_P}$$

sustituyendo r_P por la expresión cinética con $n = 1$ se obtiene tras integrar

$$\mu_{\text{máx}} \tau = \frac{(R + 1) c_P^*}{c_P^* - c_{P_0} + Y_{P/M} c_{M_0}} \ln \left[\frac{c_M}{(c_{M_0} + R c_M)} \left(R + \frac{c_P^* - c_{P_0}}{c_P^* - c_P} \right) \right] \quad (5.45)$$

En el caso particular de una alimentación estéril y $c_{P_0} = 0$, la ecuación de diseño se reduce a

$$\mu_{\text{máx}} \tau = (R + 1) \ln \left[1 + \frac{1}{R \left(1 - \frac{c_P}{c_P^*} \right)} \right] \quad (5.46)$$

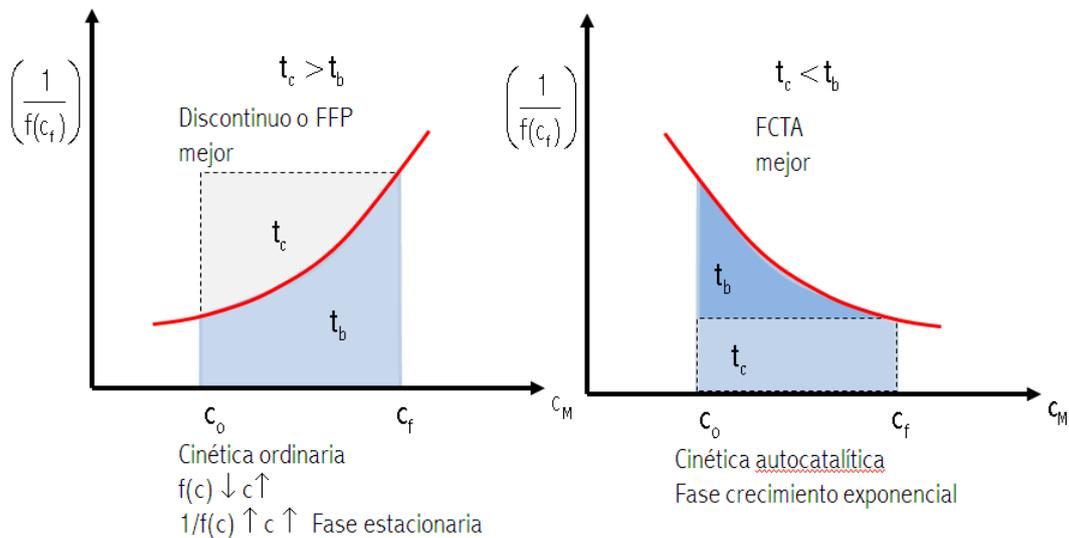
y para este caso, la razón de recirculación óptima para encontrar un tiempo de permanencia mínimo, τ , fijado c_p , se obtiene, tras resolver $(\partial\tau / \partial R)_{c_p} = 0$

$$\ln \left[1 + \frac{1}{R \left(1 - \frac{c_p}{c_p^*} \right)} \right] = \frac{R+1}{R} \left[\frac{1}{1+R \left(1 - \frac{c_p}{c_p^*} \right)} \right] \quad (5.47)$$

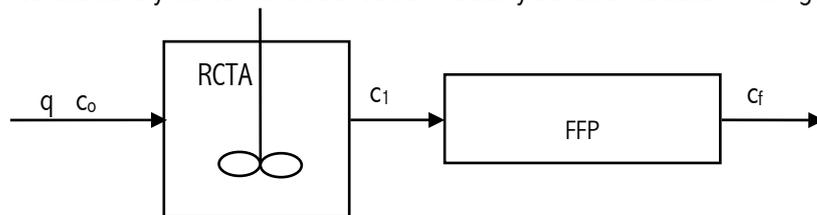
Para $n \neq 1$ las ecuaciones son muy complejas y no van a ser consideradas en el presente texto.

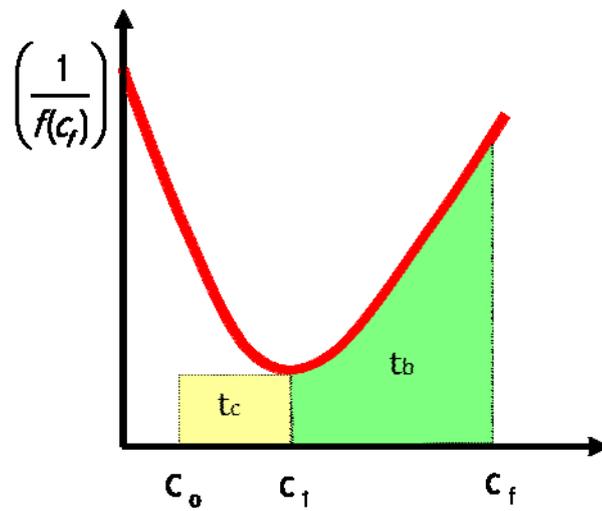
5.5 Comparación de bioreactores

Muchos procesos microbianos presentan modelos cinéticos combinados. Es decir, combinaciones de cinéticas ordinarias y autocatalíticas. Efectivamente, mientras que el comportamiento autocatalítico domina en la fase de crecimiento exponencial, la cinética estacionaria es más bien propia de la fase estacionaria y, a veces, de la de muerte. Dicho panorama sugiere que en algunas fermentaciones, el diseño óptimo implique la utilización de combinaciones de fermentadores.



En la siguiente Figura se muestra la conveniencia de situar primero un FCTA seguido de un FT con el fin de tener un volumen total mínimo, fijados los caudales y las concentraciones de entrada y salida señaladas en la Figura .





Estas consideraciones son especialmente útiles cuando los objetivos del diseño son la utilización del sustrato o la producción del producto, ya que en determinadas fermentaciones estos objetivos se consiguen trabajando en la fase estacionaria. Así, un FCTA sería apropiado para una producción máxima de biomasa, mientras que una combinación de FCTA seguida de un FT maximizaría la formación de producto.

Problemas

5.1 El crecimiento de un cultivo de una bacteria, *Escherichia coli*, en un sustrato de manitol puede representarse por la ecuación siguiente

$$r_M = \frac{1.2 c_S c_M}{2 + c_S} \left(\frac{\text{g células}}{\text{m}^3 \text{ h}} \right)$$

$c_S = \text{g manitol/m}^3$, $Y_{M/S} = 0.1 \text{ g células/g manitol}$

1. Determinar la concentración de salida de las células producidas al alimentar un fermentador tanque agitado continuo con una corriente de $1 \text{ m}^3/\text{h}$ de solución de manitol ($c_{S0} = 6 \text{ g/m}^3$) y un volumen $V = 1 \text{ m}^3$.
2. El D de lavado
3. La concentración de salida de las células si $V = 5 \text{ m}^3$

Res.: 1. 0 g células/m^3 ; 2. 0.9 h^{-1} ; 3. $0.56 \text{ g células/m}^3$

5.2. El crecimiento del microbio *E. coli* en glucosa sigue la cinética de Monod de acuerdo con la siguiente expresión:

$$r_M = \frac{1.333 c_S c_M}{4 + c_S} \left(\frac{\text{g células}}{\text{m}^3 \text{ h}} \right)$$

con $Y_{M/S} = 0.1$ i c_S con g glucosa/ m^3 . Determinar el caudal de alimentación de una solución de glucosa ($c_{S0} = 60 \text{ g/m}^3$) a un fermentador continuo tanque agitado ($V = 1 \text{ m}^3$) que daría una velocidad máxima de consumo de glucosa y una velocidad máxima de producción de células. Determinar también este valor.

Res.: $1 \text{ m}^3/\text{h}$, $r_M = 4.8 \text{ g células}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$

5.3. Una corriente de sustrato S ($c_{S0} = 3$, $c_{M0} = 0$ i $c_{P0} = 0$ en kg/m^3) se descompone de acuerdo con la fermentación microbiana $S + M \rightarrow P + M$ i modelo cinético

$$r_M = \frac{2 c_S c_M}{1 + c_S} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ h}} \right)$$

El rendimiento $Y_{M/S}$ es $0.5 \text{ kg células/kg}$ de sustrato. Determinar el valor de c_S que se podría obtener en un fermentador tanque agitado ($V = 1 \text{ m}^3$) con recirculación con $\alpha = 2$ y $\beta = 1.3$, siendo el caudal de alimentación fresca $1 \text{ m}^3/\text{h}$. Comparar con el correspondiente valor sin recirculación.

Res.: $c_S = 1 \text{ kg/m}^3$, $c_S(\text{rec.}) = 0.25 \text{ kg/m}^3$

5.4. Un sustrato A se convierte por fermentación en un alcohol (P) segu la siguiente cinética, en la que se ha supuesto que el producto es el único factor limitante

$$r_P = \mu \left(1 - \frac{c_P}{c_P^*} \right)^n c_M$$

Donde $\mu = 1.73 \text{ h}^{-1}$, $n = 0$ en verano, $n = 1$ en primavera, $n = 2$ en invierno, $c_P^* = 0.12 \text{ g alcohol/g solución}$ i $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$. Calcular la cantidad máxima de alcohol que se podrá producir en cada una de las estaciones (kg/día) en un fermentador tanque agitado comercial ($V = 30 \text{ m}^3$) para un caudal de alimentación arbitraria.

Res.: Primavera, 37368 kg/día; verano, 149472 kg/día; invierno, 22144 kg/día.

5.5. Producir glucosa en un fermentador tanque agitado a escala piloto ($V= 50$ l) se utiliza papel triturado que se taca con la ayuda de un microbio. En presencia de un exceso de papel triturado (materia incomprensible), la glucosa producida resulta ser el factor limitante de la conversión. Los resultados obtenidos son los siguientes:

cuando $q= 16$ l/h $c_P = 54$ mmol/l

cuando $q= 4$ l/h $c_P = 75$ mmol/l

cuando $q \rightarrow 0$ $c_P \rightarrow 90$ mmol/l

Determinar el caudal necesario para maximizar la producción de glucosa y encontrar su velocidad de producción.

Res.: 31 L/h , 1095 $\mu\text{mol/h}$

5.6 El crecimiento de una bacteria sigue el modelo cinético siguiente:

$$r_M = \mu_{\max} \left(1 - \frac{c_M}{c_M^*} \right) c_M$$

Con $\mu_{\max} = 0.5 \text{ h}^{-1}$ i $c_M^* = 20 \text{ g/L}$. El substrato se encuentra en exceso.

1. Deducir la velocidad de dilución de lavado de un chemostato para una alimentación estéril.
2. Cuál sería la concentración de biomasa si la velocidad de dilución fuese 0.4 h^{-1} ?
3. En caso de hacer funcionar el reactor anterior de manera discontinua, determinar el tiempo necesario para alcanzar una concentración celular de 10 g/L si la concentración de inculo fue de 0.4 g de células. Menospreciar la fase de adaptación o iniciación de les células.

Res.: 1. $D = \mu_{\max}$ 2. $c_M = 4 \text{ g/L}$; 3. 7.78 h

5.7. Se está diseñando un proceso para reducir en condiciones óptimas la concentración de un substrato en una corriente estéril desde $c_{s0} = 60$ a 3 g m^{-3} , que consiste en una combinación en serie de dos bioreactores, un chemostato seguido de un reactor en flujo en pistón. El modelo cinético es $r_M = \frac{(4/3) c_s c_M}{4 + c_s}$ en $\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Además $Y_{S/M} = 10$ y $q = 2.5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

1. Determinar el volumen total mínimo y comparar con el resultado obtenido utilizando un solo FCTA.
2. Calcular la razón de recirculación óptima en el caso de utilizar un solo reactor tubular con recirculación.

Comparar el volumen de reactor necesario con los valores obtenidos en el apartado anterior.

Res.: 1. 3.2 m^3 , $V_{\text{FCTA}} = 4.4 \text{ m}^3$; 2. $R = 2.5$, $V = 3.2 \text{ m}^3$

5.8 Se quiere un sistema de fermentación continuo para tratar una alimentación estéril de caudal 250 L/h con una concentración de substrato $c_{s0} = 25 \text{ g/L}$, para producir 2100 kg/año de producto P, considerando 300 días/año y 24 h/día .

1. Recomendarias un sistema de fermentación con un único bioreactor o con dos bioreactors conectados en serie?.
2. Diseñar un sistema de fermentación que manteniendo la producción señalada, minimice el volumen total de fermentación. Señalar los volúmenes, concentraciones de biomasa, substrato y producto de todo el sistema.

Para obtener el modelo cinético y los coeficientes de rendimiento se han realizado dos experimentos continuos a escala de laboratorio con un chemostato de 1 L utilizando una alimentación estéril con una concentración de sustrato $c_{S0} = 30$ g/L. Los resultados se indican en la tabla siguiente:

Caudal (mL/h)	Concentraciones, g/L		
	c_S	c_M	c_P
27.5	10.0	12.0	1.04
18.8	2.32	16.7	1.44

Res: $c_{M1} = 12$ g/L, $c_{S1} = 4.91$ g/L, $c_{P1} = 1.04$ g/L, $c_M = 13.39$ g/L, $c_S = 2.69$ g/L, $c_P = 1.16$ g/L;
1 RCTA y 1 FT en serie, $V_{RCTA} = 10.6$ m³ $V_{FT} = 1.24$ m³

5.9 Per tal de reducir el impacto ambiental y al mismo tiempo producir ácido láctico, el efluente de una fábrica de quesos un caudal de 1 m³/h y una concentración de 60 kg de lactosa/m³, se trato en una planta de fermentación que consiste en un FCTA de 3m³. El modelo cinético encontrado en la bibliografía señala que la producción del ácido láctico puede seguir el siguiente modelo

$$r_M = m_{\max} \left(1 - \frac{c_P}{c_P^*} \right) \frac{c_S c_M}{K_M + c_S}$$

$$\mu_{\max} = 0.5 \text{ h}^{-1}$$

$$K_M = 0.3 \text{ kg/m}^3$$

$$c_P^* = 50 \text{ kg/m}^3$$

$$Y_{M/S} = 0.1 \text{ kg biomasa/kg lactosa}$$

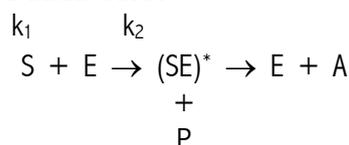
$$Y_{P/M} = 8 \text{ kg ácido láctico/ kg biomasa}$$

1. Determinar si la corriente tratada se puede enviar a la red de aguas residuales considerando que la concentración máxima permitida de lactosa es 12 kg/m³.
2. En caso de incumplimiento de la normativa se ha pensado instalar a la salida del FCTA un segundo fermentador de tipo tubular para rebajar la concentración de lactosa hasta los niveles permitidos. Cual ha de ser el volumen de este segundo reactor?
3. Otra alternativa para cumplir la normativa es la de substituir el FCTA por uno igual pero más grande. Qué volón habría de tener?

Discutir los resultados

Res: 1. $c_S = 39.35$ kg/m³; 2. $V_{FT} = 6.72$ m³; 3. $V_{FCTA} = 8.6$ m³

5.10. Bender and Marshall han estudiado la hidrólisis del p-nitrofenol por la acción de la encima elastasa. Estos autores han propuesto el siguiente mecanismo para la citada reacción



donde P= producto

A = ácido trimetil acético

$k_1 = 150$ m³/mol ks

$k_2 = 2.60$ ks⁻¹

1. Deducir una ecuación de velocidad para la producción de P en función de k_1 , k_2 , c_{E_0} (concentración total de elastasa en las dos formas, E y $(SE)^*$) y de c_S , concentración instantánea de sustrato.
2. La Badger Chemical Company está investigando la producción del p-nitrofenol mediante este proceso en un tanque agitado continuo con un volumen de 0.3 m^3 . Si se ha de convertir el 90% del sustrato en producto, determinar el caudal de alimentación que puede tratarse cuando las concentraciones de elastasa y sustrato sean de 10 y 100 moles/m^3 respectivamente

Res.: $2.031 \text{ m}^3/\text{h}$

5.11 En los últimos años se ha incrementado la utilización de enzimas como catalizadores. El proceso implica la fijación de las mismas en un soporte sólido y la disposición del mismo en un tubo por el que circula un líquido. Se ha pensado el tratamiento de una solución acuosa de lactosa para convertirla en glucosa y galactosa, lo que permitiría la transformación de residuos de la industria de quesos en productos útiles. La expresión de velocidades de reacción media para este tipo de procesos por unidad de volumen de lecho puede escribirse como

$$-r_s = \frac{k c_S}{c_S + K_M \left(1 + \frac{c_{P_1}}{K} \right)}$$

para una reacción del tipo $S \rightarrow P_1 + P_2$

A una determinada temperatura los parámetros k , K_M y K son constantes. ¿Cuál será el tiempo espacial necesario en un reactor tubular para alcanzar una conversión de lactosa del 80% a 40°C para la que $K_M = 0.0528 \text{ M}$, $K = 0.0054 \text{ M}$ y $k = 5.53 \text{ mol/L min}$? La concentración inicial de lactosa es de 0.149 mol/L

Res.: 0.25 min .