

**GRADO EN INGENIERIA QUÍMICA**  
**INGENIERÍA de la REACCIÓN QUÍMICA**

**Hoja: 12. PROBLEMAS de DIFUSIÓN EXTERNA E INTERNA**

1. En un reactor tubular de 1,5 cm de diámetro se ha estudiado la reacción enzimática  $A \longrightarrow R$ . La enzima se ha inmovilizado en un soporte de celulosa en forma de esferas de 0,03 cm de diámetro. Determinése la influencia de la difusión externa y la concentración de sustrato en la superficie de las partículas.

Datos:

$$(-r_A)_{\text{obs}} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ mmol/min.mg}_{\text{enz}} \therefore C_E = 0,1 \text{ mg/g}_{\text{sop}} \therefore \rho_p = 1,0 \text{ g/cm}^3 \therefore C_{AF} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ mmol/cm}^3$$

$$D_{Am} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \therefore Q = 2 \text{ L/h} \therefore \rho_L = 1,0 \text{ g/cm}^3 \therefore \mu_L = 5 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm.s}$$

2. Las velocidades de reacción de la tabla corresponden a la reacción de oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ :

$X_{\text{SO}_2}$	$r$ (mol/g <sub>cat</sub> .h)	$P_{\text{SO}_2}$ (atm)	$P_{\text{SO}_3}$ (atm)	$P_{\text{O}_2}$ (atm)
0,1	0,0956	0,0603	0,0067	0,201
0,6	0,0189	0,0273	0,0409	0,187

El reactor es un lecho fijo de porosidad 0,323, con partículas esféricas de 0,39 cm de diámetro. A través del lecho pasan los gases a una velocidad másica de 71,77 g/h·cm<sup>2</sup> y una presión de 790 mm Hg. La temperatura es de 480°C, la composición inicial de la mezcla es de 6,42% de  $\text{SO}_2$  y 93,58% de aire. Determinése la diferencia de concentración de  $\text{SO}_2$  entre la corriente de gas y la superficie del catalizador.

Datos:

$$\mu_m(480^\circ\text{C}) = 1,34 \text{ g/h}\cdot\text{cm} \therefore D_{\text{SO}_2\text{-aire}} = 1.021,9 \text{ cm}^2/\text{h} \therefore S_{\text{ext}}/W_{\text{cat}} = 10,49 \text{ cm}^2/\text{g}$$

3. La isomerización de glucosa a fructosa se ha realizado empleando la enzima glucosa isomerasa, soportada en partículas esféricas de quitosán. La reacción se ha llevado a cabo en un reactor tubular que funciona de forma isoterma a 70°C, trabajando en condiciones diferenciales (bajas conversiones). La ecuación cinética que describe el proceso es:

$$\mu = \frac{\mu_{\text{max}} \cdot C_A}{K_M + C_A} \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{h}} \right)$$

Determinése la influencia de la difusión interna cuando se emplean partículas de 0,01, 0,02 y 0,03 cm de diámetro ¿Qué tamaño de partícula habría de emplearse para minimizar la resistencia de la difusión interna?

Datos:

$$C_{AF} = 5,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3; D_{e,Am} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{h}; \mu_{\text{max}} = 2,04 \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{h} \text{ (a } 70^\circ\text{C)}; K_M = 4,91 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$$

4. La hidrólisis de lactosa se lleva a cabo con una enzima  $\beta$ -galactosidasa de *Kluyveromices fragilis* inmovilizada en sílice-alúmina. La cinética de esta reacción es:

$$\mu_w = \frac{(\exp(10,03 - \frac{5848}{T})) \cdot C_E \cdot C_S}{(\exp(8,0 - \frac{4002}{T}) + C_S)}$$

Siendo las unidades de  $\mu_w$ : mol<sub>lact</sub>/g<sub>sop</sub>·min;  $C_E$ : mg<sub>enz</sub>/g<sub>sop</sub>;  $C_S$ : mol<sub>lact</sub>/L.

Se ha empleado un soporte esférico con 0,35 mg<sub>enz</sub>/g<sub>sop</sub>, siendo la concentración de lactosa en el fluido de 25 g/L. La temperatura se ha variado entre 6 y 40°C.

- a) ¿A qué tamaño de partícula se ha obtenido la ecuación cinética?  
b) ¿Cuánto vale el factor de efectividad cuando se trabaja a 40°C y con radios de partícula de 0,5 y 1 mm?  
c) Repetir el problema cuando se utiliza una concentración de lactosa de 5 g/L.

Datos:

$$\rho_s = 0,9 \text{ g/cm}^3_{\text{sop}} \therefore D_{e,Am} = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \therefore M_{\text{lactosa}} = 342,5 \text{ g/mol}$$

5. Se ha realizado un experimento para medir la velocidad de transformación de un reactivo A, utilizando un catalizador sólido en forma esférica.
- ¿Influye la resistencia al transporte en la película la velocidad observada?
  - ¿Y la resistencia a la difusión en la partícula?
  - Estimar la diferencia de temperatura en el interior del sólido y en la película.

Datos:

$$d_p = 2,4 \text{ mm} \quad \therefore \quad D_{e,Am} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \therefore \quad k_e = 0,4 \text{ kcal/h} \cdot \text{m} \cdot \text{K} \quad \therefore \quad h = 40 \text{ kcal/h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K} \quad \therefore \quad k_c = 300 \text{ m/h}$$

$$(-\Delta H_R) = 40 \text{ kcal/mol} \quad \therefore \quad (-r_A)_S = 10^5 \text{ mol/h} \cdot \text{m}^3 \quad \therefore \quad C_{A,f} = 20 \text{ mol/m}^3$$

6. Un contaminante gaseoso se elimina por combustión empleando aire en un reactor de lecho fijo cargado con partículas esféricas de catalizador de 0,6 cm de diámetro y una densidad de partícula de 1,65 g/cm<sup>3</sup>. La reacción es de primer orden respecto del contaminante y la constante cinética a la temperatura de reacción es de  $3 \cdot 10^{-4} \text{ L/g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$ .
- Determinar el factor de efectividad y comentar el resultado obtenido.
  - ¿Cómo se podría evaluar experimentalmente una posible limitación por difusión interna en esta reacción?

Datos:

$$D_{Am} = 8,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \therefore \quad \varepsilon = 0,45 \quad \therefore \quad \tau (\text{tortuosidad}) = 1,49$$

7. La oxidación de un compuesto gaseoso se realiza catalíticamente en un lecho fijo utilizando un catalizador sólido esférico y poroso. En las condiciones de reacción se puede considerar que la velocidad de reacción responde a una ecuación cinética de primer orden:

$$-r_A \left( \frac{\text{mol}_A}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}} \right) = 1,44 \cdot 10^4 \left( \text{L} / \text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \right) C_A$$

La corriente de alimento al reactor está formada fundamentalmente por aire, siendo la concentración del compuesto a oxidar a la entrada del reactor de  $10^{-3} \text{ mol/L}$ . El reactor funciona a  $427^\circ\text{C}$  y a presión atmosférica, y se le alimenta una corriente gaseosa con un flujo másico de  $30 \text{ g/h} \cdot \text{cm}^2$ . La viscosidad de esta corriente es de  $2,5 \text{ g/cm} \cdot \text{h}$ , y la difusividad del compuesto a oxidar  $1.000 \text{ cm}^2/\text{h}$  (considerar el mismo valor para la difusividad efectiva). Las partículas de catalizador tienen un diámetro de 3 cm y la densidad de la partícula es de 0,8 kg/L.

- Calcular el efecto de las limitaciones difusionales en el proceso.
  - ¿Cómo afectaría al proceso la sustitución del catalizador por otro del doble de diámetro?
8. En el laboratorio se ha empleado un catalizador para el craqueo de nafta en forma de esferas de 3 mm de diámetro. Si no se tiene en cuenta la expansión del gas por la reacción y la ecuación de velocidad es la siguiente:

$$(-r_A) = 30 \cdot \exp(-7000/T) \cdot C_A \text{ (kmol/kg} \cdot \text{s)}$$

- ¿Podría existir una limitación por difusión interna? ¿Cuánto vale el factor de eficacia?
- Estimar la diferencia de temperatura entre las partículas y el fluido en un punto del reactor en el que la concentración de reactivo sea de  $0,01 \text{ kmol/m}^3$ . Estímese la diferencia máxima de temperatura en el catalizador.

Datos:

$$D_{e,Am} = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \quad \therefore \quad h = 0,01 \text{ kW/m}^2 \cdot \text{K} \quad \therefore \quad k_e = 0,01 \text{ W/m} \cdot \text{K} \quad \therefore \quad k_c = 0,02 \text{ m/min}$$

$$(-\Delta H_R) = -10^5 \text{ kJ/kmol (end.)} \quad \therefore \quad \rho_L = 900 \text{ kg/m}^3 \quad \therefore \quad \varepsilon_L = 0,4 \quad \therefore \quad T = 600 \text{ K}$$

9. La hidratación de etileno en fase gaseosa se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo usando partículas esféricas de catalizador. Al reactor se alimenta etileno y vapor de agua (15 moles de vapor de agua por mol de etileno) a  $150^\circ\text{C}$ . En las condiciones de reacción la cinética es de primer orden respecto del etileno, con una constante cinética de  $6,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg} \cdot \text{s}$ . La presión del reactor es de 2 atm. Suponiendo comportamiento ideal para los gases y densidad constante, determinar:

- El factor de eficacia suponiendo sistema isoterma.
- ¿Son significativos los gradientes de temperatura en la película fluido-sólido y en el interior del catalizador?

Datos:

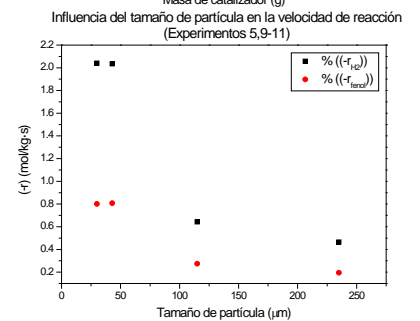
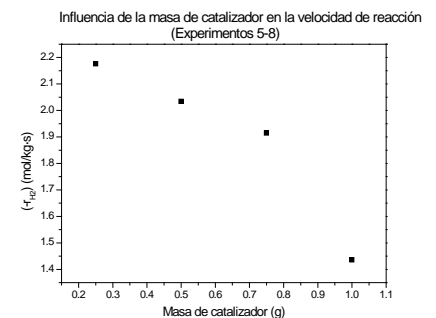
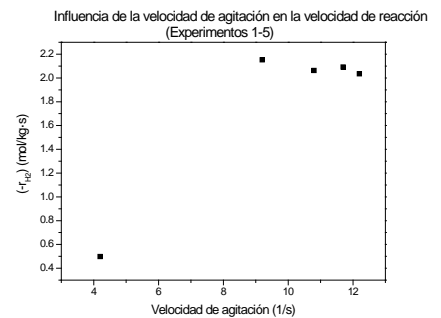
$$D_{e,Am} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \quad \therefore \quad h = 4 \text{ cal/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K} \quad \therefore \quad k_e = 0,028 \text{ cal/m} \cdot \text{s} \cdot \text{K} \quad \therefore \quad k_c = 0,1 \text{ m/s}$$

$$(-\Delta H_R) = 22.000 \text{ cal/mol} \quad \therefore \quad \rho_p = 1500 \text{ kg/m}^3 \quad \therefore \quad d_p = 6,35 \text{ mm}$$

$$E_a = 106 \text{ kJ/mol}$$

10. Se ha estudiado el proceso de hidrogenación de fenol a ciclohexanona y ciclohexanol en fase líquida (disolvente: metilciclohexano) empleando un catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en suspensión en un reactor tanque que opera en discontinuo para la fase líquida y en continuo para la fase gas (H<sub>2</sub>). Con el fin de determinar las condiciones de control cinético se han realizado una serie de reacciones a 373 K y 27,8 atm, variando la masa de catalizador, el tamaño de partícula de catalizador y la velocidad de agitación del sistema. Utilizando los resultados experimentales que se recogen en la tabla, los gráficos, los datos y las expresiones para la estimación de los coeficientes de transporte de materia que se muestran a continuación, determinar:
- La información que se puede obtener a partir de los resultados experimentales mostrados en los gráficos.
  - La influencia de la difusión externa gas-líquido y líquido-sólido y de la difusión interna en el proceso a partir del estudio teórico del control difusional.
  - ¿Concuerda la información extraída de los gráficos con lo establecido a partir del estudio teórico?

Experimento	N (1/s)	W (g)	dp (m)	(-r <sub>fenol</sub> ) (mol/kg·s)	(-r <sub>H2</sub> ) (mol/kg·s)
1	4,2	0,50	4,30·10 <sup>-5</sup>	0,216	0,498
2	9,2	0,50	4,30·10 <sup>-5</sup>	0,854	2,152
3	10,8	0,50	4,30·10 <sup>-5</sup>	0,822	2,062
4	11,7	0,50	4,30·10 <sup>-5</sup>	0,834	2,092
5	12,2	0,50	4,30·10 <sup>-5</sup>	0,806	2,034
6	12,2	0,25	4,30·10 <sup>-5</sup>	0,864	2,176
7	12,2	0,75	4,30·10 <sup>-5</sup>	0,803	1,915
8	12,2	1,00	4,30·10 <sup>-5</sup>	0,602	1,436
9	12,2	0,50	3,00·10 <sup>-5</sup>	0,800	2,040
10	12,2	0,50	1,15·10 <sup>-4</sup>	0,274	0,642
11	12,2	0,50	2,35·10 <sup>-4</sup>	0,194	0,464



#### Datos:

Condiciones de operación: T: 373 K, P: 27,8 atm, Q(H<sub>2</sub>): 150 mLN/min, N: 4,2-12,2 s<sup>-1</sup>; C<sub>fenol(F)</sub>: 5,47 mol/L, C<sub>H2(F)</sub>: 0,24 mol/L; Constante de Henry (en las condiciones de operación): 16 atm.

Parámetros de diseño: d<sub>i</sub>: 1 cm; d<sub>R</sub>: 3 cm; V<sub>R</sub>: 200 mL.

Propiedades de los fluidos: D<sub>fenol/mezcla</sub>: 5,04·10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s; D<sub>H2/mezcla</sub>: 1,81·10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/s; μ<sub>fluido</sub>: 3,2·10<sup>-3</sup> g/cm·s; ρ<sub>fluido</sub>: 0,93 g/cm<sup>3</sup>.

Propiedades del catalizador: partículas esféricas; ρ<sub>a</sub>: 1,31 g/cm<sup>3</sup>; ρ<sub>al</sub>: 1,79 g/cm<sup>3</sup>; ε: 0,52, dp: 30-235 μm.

Nota: Condiciones isotermas: resolver el problema suponiendo que no existen gradientes de temperatura.

#### Nomenclatura:

ρ<sub>a</sub>: densidad aparente

ρ<sub>al</sub>: densidad de la partícula con los poros llenos de líquido

d<sub>i</sub>: diámetro del agitador

d<sub>R</sub>: diámetro del tanque de reacción (tanque cilíndrico)

#### Expresiones:

$$k_1 a_v = 1,099 \cdot 10^{-2} \left( N^{1,16} \cdot u_g^{0,32} \cdot d_I^{1,979} \cdot V_R^{-0,521} \right) \quad \left( \frac{k_c \cdot d_p}{D_{Am}} \right)^2 = 16 + 4,84 \cdot \left( \frac{g \cdot d_p^3 \cdot (\rho_{al} - \rho_f)}{18 \cdot \mu_f \cdot D_{Am}} \right)^{2/3}$$

$$\phi = \frac{r_p}{3} \sqrt{\frac{k \cdot \rho_a}{D_e}} \quad \eta = \frac{1}{\phi} \cdot \left( \frac{1}{\tanh 3\phi} - \frac{1}{3\phi} \right)$$

Estimación de k<sub>a</sub>: parámetros en unidades del sistema cegesimal para que el valor del coeficiente de transporte se exprese en s<sup>-1</sup>.