

Desarrollo de una metodología para el cálculo de las limitaciones de transferencia de masa para una reacción catalítica en fase líquida en un reactor por lotes isotérmico

Luis Camilo Sanabria Ardila y Diego Alejandro Rojas Salcedo

Trabajo de Grado para optar el título de Ingeniero Químico

Director

Prof. Víctor Gabriel Baldovino Medrano

Codirectores

Marcos Fernando Carrillo Moreno

Rodrigo Valderrama Zapata

Ingenieros Químicos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2025

Dedicatorias

Para mi mamá Martha Cecilia Ardila Quintero y mi papá Luis Francisco Sanabria Sánchez, quienes con todo su esfuerzo, apoyo, amor y consejos me brindaron la oportunidad, la motivación y la fuerza necesaria para cumplir este sueño. Los amo y les agradezco desde lo más profundo de mi corazón Ma y Pa, este logro también es de ustedes.

Luis Camilo Sanabria Ardila

Dedico este trabajo a mi madre Deysi Salcedo Duarte, a mi padre Luis Alejandro Rojas Meza, a mis hermanos, a mis hermanas y a los amigos que hice durante mi formación profesional. Cada una de estas personas fueron un pilar en el que este proceso de formación se sostuvo y ese apoyo será retribuido.

Diego Alejandro Rojas Salcedo

Agradecimientos

A nuestro director y profesor Víctor Gabriel Baldovino Medrano y a nuestros codirectores Rodrigo Valderrama Zapata y Marcos Fernando Carrillo Moreno por su valioso acompañamiento durante el desarrollo de este trabajo. Su dedicación, exigencia, observaciones, consejos y constante apoyo fueron fundamentales para la consolidación y culminación exitosa de este proyecto.

A la Escuela de Ingeniería Química por brindarnos las herramientas académicas, científicas y humanas que han sido fundamentales en nuestra formación profesional.

A la Universidad Industrial de Santander (UIS), gracias por ser el espacio donde crecimos no sólo como profesionales, sino también como personas. Su infraestructura, su ambiente de investigación y su exigencia académica nos impulsaron a dar siempre lo mejor de nosotros.

A nuestros compañeros y compañeras, quienes compartieron largas jornadas de estudio, risas, desafíos y aprendizajes. Gracias por su apoyo, su amistad y por ser una parte esencial de este camino.

A nuestras familias que nos brindaron el apoyo económico y emocional necesario durante el proceso de concretar el primer paso en nuestros proyectos de vida.

Luis Camilo Sanabria Ardila y Diego Alejandro Rojas Salcedo

Tabla de contenido

Introducción	17
1. Objetivos	19
1.1 Objetivo general	19
1.2 Objetivos específicos	19
2. Marco conceptual	20
3. Estado del arte	22
4. Metodología	24
4.1 Fase 1: Revisión bibliográfica	26
4.2 Fase 2: Diseño de un algoritmo para calcular el factor de efectividad	26
4.3 Fase 3: Evaluación del factor de efectividad	26
5. Resultados	27
5.1 Resultados de la Fase 1: Revisión bibliográfica	27
5.2 Resultados de la Fase 2: Diseño de un algoritmo para calcular el factor de efectividad ..	29
5.2.1 Caracterización del sistema	30
5.2.2 Planteamiento de la ecuación de continuidad	30
5.2.2.1 Modelamiento del transporte de masa en la película externa a la partícula (Región I)	32
5.2.2.2 Modelamiento del transporte de masa al interior de la red porosa de la partícula catalítica (Región II)	34
5.2.2.3 Condición inicial	36
5.2.2.4 Condiciones de frontera	36
5.2.3 Cálculo del coeficiente de difusividad efectiva	37

5.2.3.1	Coeficiente de difusividad molecular de la mezcla	37
5.2.3.2	Coeficiente de difusividad efectiva.....	38
5.2.4	Cálculo del coeficiente de transferencia de masa	38
5.2.5	Cálculo de propiedades termodinámicas y de transporte.....	39
5.2.6	Solución numérica de las ecuaciones de continuidad	41
5.2.7	Evaluación del factor de efectividad.....	41
5.3	Resultados de la Fase 3: Evaluación del factor de efectividad frente a cambios en las variables relevantes.....	42
5.3.1	Aplicación de la metodología en un caso de estudio.	42
5.3.2	Análisis de sensibilidad de los factores de efectividad.	47
6.	Conclusiones	50
7.	Recomendaciones	51
	Referencias bibliográficas.....	52
	Apéndices.....	62

Lista de Tablas

Tabla 1. Definición de la ecuación de continuidad aplicada en las Regiones I y II	31
Tabla 2 Definición de la ecuación de continuidad con base molar de la Región I.....	33
Tabla 3. Definición de la ecuación de continuidad con base molar de la Región II.....	35
Tabla 4. Propiedades del catalizador Amberlyst-15	43
Tabla 5. Condiciones de operación del tanque agitado.....	43
Tabla 6. Parámetros de la cinética de reacción	44
Tabla 7. Cantidades iniciales de reactivos	44
Tabla 8. Propiedades termodinámicas y de transporte de las sustancias puras y la mezcla líquida	44
Tabla 9. Niveles de variación del análisis de sensibilidad.....	47
Tabla 10. Metodología de consulta en bases de datos	62
Tabla 11. Ecuaciones de búsqueda bibliográfica	63
Tabla 12. Consideraciones y aproximaciones del sistema.....	68
Tabla 13. Propiedades termodinámicas de la mezcla líquida	72

Lista de Figuras

Figura 1: Etapas de una reacción catalítica en un reactor por lotes agitado e isotérmico.....	20
Figura 2. Representación esquemática de los perfiles de concentración de un reactivo A durante su transporte de una película estancada de fluido hacia los poros de un sólido catalítico para bajas velocidades de transferencia de masa	21
Figura 3. Fases metodológicas para cumplir cada objetivo específico	25
Figura 4. Mapa de citaciones de los recursos bibliográficos seleccionados	27
Figura 5. Mapa de citas ajustado de los recursos bibliográficos seleccionados	28
Figura 6. Metodología general para el cálculo del factor de efectividad.....	29
Figura 7 Representación esquemática de las regiones de flujo.....	30
Figura 8 Perfiles de concentración del glicerol en las Regiones I y II	46
Figura 9 Factor de efectividad en el tiempo en escala logarítmica.....	47
Figura 10. Diagrama de desviaciones promedio del factor de efectividad externo	48
Figura 11 Diagrama de desviaciones promedio del factor de efectividad interno.....	49
Figura 12 Regiones de flujo interno y externo.....	65
Figura 13 Evolución del perfil de concentración interno y externo en el tiempo.....	66
Figura 14 Metodología para el cálculo de limitaciones de transferencia de masa.....	77
Figura 15 Algoritmo para el cálculo de limitaciones de transferencia de masa	79
Figura 16 Factor de efectividad externo variando el diámetro de partícula	82
Figura 17 Factor de efectividad externo variando la velocidad de agitación	82
Figura 18 Factor de efectividad externo variando la temperatura	83
Figura 19 Factor de efectividad interno variando el diámetro de partícula	84
Figura 20 Factor de efectividad interno variando la velocidad de agitación	84

Figura 21 Factor de efectividad interno variando la temperatura	85
Figura 22 Conversión de glicerol variando el diámetro de partícula.....	85
Figura 23 Conversión de glicerol variando la velocidad de agitación.....	86
Figura 24 Conversión de glicerol variando la temperatura.....	86

Lista de apéndices

Apéndice A. Consulta en bases de datos académicas	62
Apéndice B. Desarrollo de la ecuación de transporte	64
Apéndice C. Ajuste de la ecuación de continuidad dentro de la red porosa del catalizador	67
Apéndice D. Consideraciones y aproximaciones del sistema.....	68
Apéndice E. Modelos y correlaciones para el coeficiente de difusividad molecular y efectiva y el factor de tortuosidad	69
Apéndice F. Correlaciones del coeficiente de transferencia de masa y propiedades termodinámicas y de transporte.....	71
Apéndice G. Cálculo de las propiedades puras.....	73
Apéndice H. Estimación de parámetros de la ecuación de Rackett	74
Apéndice I. Determinación del factor λ_i	74
Apéndice J. Metodología y algoritmo detallado de cálculo del factor de efectividad.....	77
Apéndice K. Ecuación del perfil de concentración interno en estado estacionario con una reacción química de orden uno.....	77
Apéndice L. Metodología de cálculo codificada en Google Colab Python 3.....	82
Apéndice M. Variación del factor de efectividad externo en el tiempo	82
Apéndice N. Variación del factor de efectividad interno en el tiempo.....	83
Apéndice O. Conversión de glicerol en el tiempo	85

Glosario

A_p	Área total de intercambio	$[cm^2]$
C_i	Concentración molar de la sustancia i	$[mol/cm^3]$
C_{i0}	Concentración molar de i en el centro de la partícula	$[mol/cm^3]$
C_{ib}	Concentración molar de i en el seno del líquido	$[mol/cm^3]$
C_{RL}	Concentración molar del reactivo limitante	$[mol/cm^3]$
C_{is}	Concentración molar de i en la superficie de la partícula	$[mol/cm^3]$
D_{e_i}	Coeficiente de difusividad efectiva de i	$[cm^2/s]$
$D_{i,m}$	Coeficiente de difusividad molecular de i en la mezcla líquida	$[cm^2/s]$
DP_η	Desviación promedio del factor de efectividad	--
Ga	Número de Galilei	--
J_i	Densidad de flujo molar de i	$[mol/(cm^2s)]$
J_{ir}	Componente radial de la densidad de flujo molar de i	$[mol/(cm^2s)]$
M	Peso molecular promedio	$[g/mol]$
M_i	Peso molecular de i	$[g/mol]$
N	Velocidad de agitación	$[rps]$
N_{min}	Velocidad mínima de agitación	$[rps]$
R	Constante de los gases ideales	$[(atm * cm^3)/(mol * K)]$
Re	Número de Reynolds	--
R_i	Término de generación de i	$[mol/(cm^3s)]$
Sc	Número de Schmidt	--

Sh	Número de Sherwood	--
T	Temperatura de reacción	[K]
T_c	Temperatura crítica de la mezcla líquida	[K]
T_r	Temperatura reducida	--
V_G	Volumen molar del glicerol	[cm ³ /mol]
V_{t-B}	Volumen molar del tert-butanol	[cm ³ /mol]
V_{TL}	Volumen total del líquido	[cm ³]
Z_m^{RA}	Factor de compresibilidad de la mezcla líquida	--
a	Área total de intercambio por unidad de volumen de líquido	[1/cm]
a_p	Área específica de la partícula	[cm ² /g]
d_I	Diámetro del agitador	[cm]
d_p	Diámetro de partícula	[cm]
d_T	Diámetro del tanque	[cm]
e	Potencia suministrada por el agitador, por masa de líquido	[W/g]
g	Aceleración gravitacional	[cm/s ²]
h_T	Altura del tanque	[cm]
k_{s_i}	Coefficiente de transferencia de masa líquido-sólido de i	[cm/s]
k_{ij}	Parámetro de interacción binaria	--
k_m	Constante cinética de reacción	[1/s]
m	Orden de reacción	--
n_i	Moles de i	[mol]
p	Presión de operación	[Pa]

p_c	Presión crítica de la mezcla líquida	[Pa]
r	Coordenada radial	[cm]
r_p	Radio de partícula	[cm]
t	Coordenada temporal	[s]
t_{final}	Tiempo final de reacción	[s]
w	Concentración de sólidos en el líquido	[g/cm ³]
v	Velocidad del fluido	[cm/s]
x_i	Fracción molar del líquido i	--
x_j	Fracción molar del solvente j	--

Letras Griegas

η	Factor de efectividad	--
μ_i	Viscosidad dinámica de i	[Pa * s]
μ_j	Viscosidad dinámica de j	[Pa * s]
μ_L	Viscosidad de la mezcla líquida	[Pa * s]
ξ_r	Número de nodos radiales	--
ε_p	Fracción volumétrica de vacío	--
λ_i	Espesor relativo de la película externa a la partícula	[cm]
χ_G	Conversión final de glicerol	--
ρ_L	Densidad de la mezcla líquida	[g/cm ³]
ρ_p	Densidad esquelética de la partícula	[g/cm ³]
τ	Factor de tortuosidad	--

φ	Factor de asociación	--
ϑ	Concentración adimensional de sólidos	--
v_i	Coefficiente estequiométrico de i	--
v_{RL}	Coefficiente estequiométrico del reactivo límite	--

Resumen

Título: Desarrollo de una metodología para el cálculo de las limitaciones de transferencia de masa para una reacción catalítica en fase líquida en un reactor por lotes isotérmico*

Autores: Luis Camilo Sanabria Ardila y Diego Alejandro Rojas Salcedo**

Palabras Clave: Factor de efectividad, Transferencia de masa, Reacción catalítica, Fase líquida, Fase sólida, Catálisis heterogénea, Catalizador sólido, Isotérmico, Agitación, Limitaciones externas, Limitaciones internas, Concentración molar.

Descripción: El estudio de las propiedades de los sólidos catalíticos, inicia por su eficiencia desde el punto de vista químico, es decir, referida a la velocidad química de reacción, la cual debe estimarse en ausencia de limitaciones de transferencia de masa. Para lograrlo, es necesario que la concentración utilizada en la estimación de la velocidad de reacción corresponda a la de los complejos de transición que se forman en los sitios activos del catalizador. Esto implica, que el ensayo catalítico debe llevarse a cabo bajo condiciones de operación que, proporcionen una velocidad de transferencia de masa lo suficientemente rápida para que no se formen perfiles de concentración dentro y fuera de las partículas catalíticas; lo que se denomina un proceso libre de limitaciones de transferencia de masa. En este contexto, el presente trabajo desarrolló una metodología detallada para evaluar el efecto de las limitaciones de transferencia de masa externas e internas, en una reacción catalítica heterogénea en fase líquida, llevada a cabo en un reactor por lotes agitado e isotérmico, utilizando como criterio el factor de efectividad que relaciona la velocidad de reacción aparente con la velocidad de reacción intrínseca. Además, esta metodología consideró el cálculo de las propiedades termodinámicas y de transporte del líquido, junto con las condiciones de operación del reactor, la cinética de reacción y la solución numérica de los modelos de transferencia de masa, enfatizando en sus consideraciones y aproximaciones. Finalmente, se evaluó el desempeño de los modelos de transferencia de masa, con un análisis de sensibilidad, variando el tamaño de partícula, la velocidad de agitación y la temperatura, en el caso de estudio seleccionado (Esterificación de glicerol por tert-butanol). Como resultado, se logró identificar que para el sistema analizado el factor de efectividad tanto interno como externo fueron más sensibles al cambio de diámetro de partícula que al cambio en la velocidad de agitación o la temperatura.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Víctor Baldovino Medrano. Codirectores Marcos Fernando Carrillo Moreno y Rodrigo Valderrama Zapata.

Abstract

Title: Development of a methodology for calculating mass transfer limitations in a liquid-phase catalytic reaction in an isothermal batch reactor*

Authors: Luis Camilo Sanabria Ardila y Diego Alejandro Rojas Salcedo **

Key words: Effectiveness factor, mass transfer, catalytic reaction, liquid phase, solid phase, heterogeneous catalysis, solid catalyst, isothermal, stirred, external limitations, internal limitations.

Description: The study of catalytic solid properties begins with their efficiency from a chemical perspective, that is, concerning the chemical reaction rate, which must be estimated in the absence of mass transfer limitations. To achieve this, the concentration used in estimating the reaction rate must correspond to that of the transition complexes formed at the catalyst's active sites. This implies that the catalytic testing must be conducted under operating conditions that provide a sufficiently fast mass transfer rate to prevent the formation of concentration gradients inside and outside the catalytic particles a scenario referred to as a mass-transfer-limited-free process. In this context, the present work developed a detailed methodology to evaluate the effect of external and internal mass transfer limitations on a heterogeneous liquid-phase catalytic reaction carried out in an isothermal stirred batch reactor. The methodology used the effectiveness factor as a criterion, which relates the apparent reaction rate to the intrinsic reaction rate. Additionally, this approach considered the calculation of the liquid's thermodynamic and transport properties, along with the reactor's operating conditions, reaction kinetics, and the numerical solution of mass transfer models, emphasizing their assumptions and approximations. Finally, the performance of the mass transfer models was assessed through a sensitivity analysis by varying particle size, agitation speed, and temperature in the selected case study (glycerol etherification with tert-butanol). As a result, it was found that for the analyzed system, both the internal and external effectiveness factors were more sensitive to changes in particle diameter than to changes in agitation speed or temperature.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Víctor Baldovino Medrano. Codirectores Marcos Fernando Carrillo Moreno y Rodrigo Valderrama Zapata.

Introducción

Los catalizadores sólidos son un cúmulo de partículas con poros a escala nanométrica fundamentales en la fabricación de productos químicos, utilizados en aproximadamente el 90% de los reactores en la industria (Cortés-Ortiz & Guerrero-Fajardo, 2020), siendo determinantes en la eficiencia del proceso. Un catalizador aumenta la velocidad de reacción sin ser consumido durante la misma (Vannice, 2005). En este sentido, los reactores que contienen sólidos catalíticos, conocidos como reactores heterogéneos, requieren para su diseño una selección objetiva del sólido catalítico. Para ello, se comparan sus propiedades catalíticas, iniciando por su eficiencia desde el punto de vista químico, es decir, referida a la velocidad química de reacción (Levenspiel, 1998).

La velocidad química de reacción suele estimarse experimentalmente mediante ensayos catalíticos en reactores continuos o discontinuos a escala de laboratorio (Vannice, 2005). Estos ensayos deben considerar las etapas de una reacción catalítica entre un fluido y un sólido. Entre estas etapas, dos son de carácter físico, los procesos de transporte de masa y calor, y una de carácter químico, la reacción en sí misma. Si en el fluido y el sólido no hay transporte de calor, se dice que el proceso es isotérmico, siendo controlado exclusivamente por el transporte de masa o la reacción química. En cuanto al transporte de masa, se postula que inicia con la transferencia de los reactivos desde el seno del fluido hasta la superficie de los poros del catalizador, seguido de su adsorción en los sitios activos y la reacción química, ocurriendo esta última entre los complejos de transición formados entre las moléculas adsorbidas y los sitios activos (Klaewkla et al., 2011). Estos ensayos exigen que los experimentos se realicen bajo condiciones hidrodinámicas que aseguren una rápida velocidad de transferencia de masa, para que la etapa más lenta sea la reacción química (Brooks,

1991). De lo contrario, dicho ensayo no permitirá estimar la velocidad química de reacción, sino una combinación con la velocidad de transferencia de masa (Kapteijn et al., 1997).

Para evitar este problema, se han desarrollado criterios y métodos experimentales que identifican la existencia de limitaciones de transferencia de masa en reactores continuos o discontinuos (Koros & Nowak, 1967; Madon & Boudart, 1982; D. Mears, 1972; D. E. Mears & Boudart, 1966). No obstante, es necesario aplicar varios métodos experimentales para garantizar que el sistema sea isotérmico; además, son menos rigurosos que los métodos teóricos (Bischoff, 1965; R. V. Chaudhari & Ramachandran, 1980; Weisz & Prater, 1954) cuando predominan cinéticas de reacción complejas (Kapteijn et al., 1997). En este sentido, se han diseñado metodologías y algoritmos para el cálculo de los criterios teóricos, como la metodología de García y colaboradores (García et al., 2023), aplicable a reacciones de fase gaseosa, en reactores continuos tubulares o la herramienta web GradientCheck (Hickman et al., 2016), que automatiza los cálculos para reacciones en fase gaseosa o líquida, en reactores continuos. Por otro lado, se han evaluado estos efectos en reacciones de fase líquida en el estado transitorio de reactores por lotes (Graça et al., 2010; Silva & Rodrigues, 2006a; Xiu et al., 2000).

Considerando lo expuesto, hay una brecha en la literatura dado que no existe una metodología sistemática y paso a paso que describa cómo analizar el efecto del transporte de masa al estimar velocidades químicas de reacción en reactores catalíticos por lotes en fase líquida. Además, no se ha realizado un análisis de sensibilidad de los modelos que evalúan estas limitaciones ante variaciones en las propiedades y condiciones de operación del sistema. En este sentido, el presente trabajo busca desarrollar una metodología detallada que permita analizar la existencia o no de limitaciones de transferencia de masa en el transcurso de una reacción química en fase líquida con catalizadores sólidos, en un reactor por lotes agitado e isotérmico.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Desarrollar una metodología para el cálculo de las limitaciones de transferencia de masa para una reacción catalítica en fase líquida en un reactor por lotes agitado e isotérmico.

1.2 Objetivos específicos

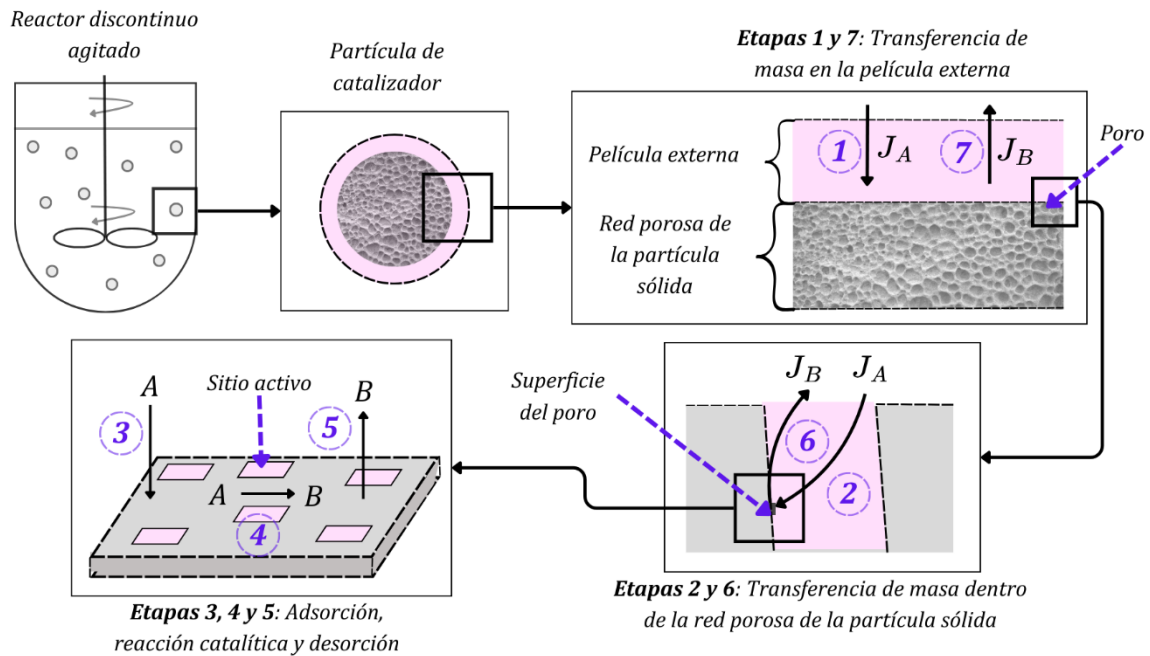
- Identificar a través de una revisión bibliográfica los métodos de determinación de limitaciones de transferencia de masa aplicables a sistemas con reacciones catalíticas heterogéneas en fase líquida.
- Diseñar un algoritmo que permita analizar el efecto de la transferencia de masa sobre la estimación de velocidades de reacción en el tiempo, para sistemas de reacción por lotes en fase líquida con catalizadores sólidos, a través de una secuencia detallada de cálculo.
- Evaluar la sensibilidad y el desempeño del factor de efectividad en el método de cálculo establecido, con énfasis en la velocidad de agitación, el tamaño de partícula y temperatura de reacción.

2. Marco conceptual

Una reacción llevada a cabo entre un fluido y un sólido catalítico comprende las siete etapas ilustradas en la Figura 1, en la que se asume una reacción química unimolecular, como la isomerización de un compuesto A en un producto B :

Figura 1

Etapas de una reacción catalítica en un reactor por lotes agitado e isotérmico



Nota. J_A y J_B son las densidades de flujo molar del reactivo A y el producto B , respectivamente.

Adaptado de (Klaewkla et al., 2011).

Desde el punto de vista del reactivo, la Etapa 1 corresponde a su transporte a través de una película viscosa que se forma alrededor de una partícula de catalizador. Luego, inicia la Etapa 2 en la superficie externa de la partícula, donde el reactivo se transporta por difusión hasta alcanzar

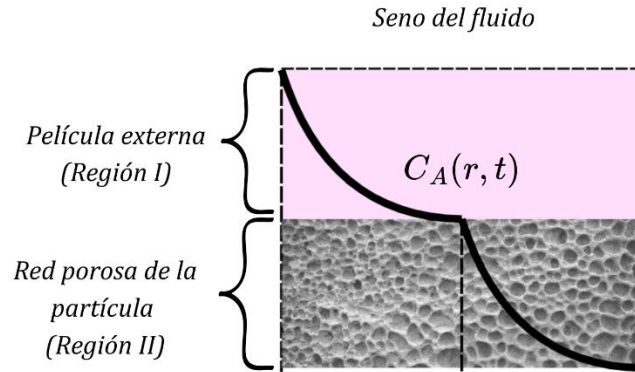
el sitio activo. En este punto, ocurre la Etapa 3 donde el reactivo se adsorbe en el sitio activo. Finalmente, en la Etapa 4, se da la reacción química.

Desde el punto de vista cinético, estas etapas no ocurren a la misma velocidad. Por ejemplo, las Etapas 1 y 2 están gobernadas por la *velocidad de transferencia de masa*, definida como la cantidad de masa (o moles) transferidas a través de un área de transferencia determinada por unidad de tiempo. Esta velocidad suele expresarse por unidad de área de transferencia, definiéndose así, la *densidad de flujo molar* J_i (Bird et al., 2006). En contraste, la Etapa 4 es gobernada por la *velocidad molar de reacción* R_i , referida al consumo de los reactivos en la superficie de los poros de la partícula de catalizador por unidad de tiempo.

Así las cosas, en un sentido amplio, la velocidad global de reacción en un proceso catalítico en un reactor por lotes es función de las propiedades termodinámicas (volumen molar y temperatura) y de transporte (viscosidad y difusividad) del fluido, las condiciones hidrodinámicas del proceso (agitación) (G. Yuan & Keane, 2003) y de las propiedades físicas del sólido catalítico (tamaño de partícula) (M. P. Chaudhari & Sawant, 2005; Zhan et al., 2013). Por consiguiente, si bajo las condiciones mencionadas, la velocidad de transferencia de masa del reactivo no es lo suficientemente alta, se formará un *perfil de concentración* C_i a lo largo de las Etapas 1 y 2. Esto ocasiona que la concentración en el seno del fluido sea mayor en magnitud que la concentración del reactivo en superficie (Etapa 4), como se ilustra en la Figura 2:

Figura 2

Representación esquemática de los perfiles de concentración de un reactivo A durante su transporte de una película estancada de fluido hacia los poros de un sólido catalítico para bajas velocidades de transferencia de masa



Lo cual implica que *la velocidad de reacción aparente*, estimada con la concentración en el seno del fluido y afectada por las limitaciones de transferencia de masa, sea menor que la *velocidad de reacción intrínseca*, calculada con la concentración en la superficie del catalizador bajo el supuesto de ausencia de dichas limitaciones (Satterfield & M.I.T., 2018).

Como se mencionó anteriormente, existen criterios teóricos para evaluar la existencia de limitaciones de transferencia de masa. En este trabajo, se empleó el *factor de efectividad* η (Ecuación 1) (Brooks, 1991), que relaciona la velocidad de reacción aparente con la intrínseca:

$$\eta = \frac{\text{Velocidad de reacción aparente}}{\text{Velocidad de reacción intrínseca}} \quad (\text{Ec.1})$$

$1 > \eta > 0$ Existen limitaciones de transferencia de masa

$\eta \approx 1$ No existen limitaciones de transferencia de masa

3. Estado del arte

El propósito de este trabajo fue desarrollar una metodología detallada que evalúe el efecto de limitaciones de transferencia de masa externas e internas sobre la estimación de velocidades de reacción en un reactor catalítico por lotes y en fase líquida. En la literatura existen múltiples

estudios enfocados en determinar limitaciones de transferencia. Por ejemplo, Chaudhari y Ramachandran (R. V. Chaudhari & Ramachandran, 1980), desarrollaron expresiones del factor de efectividad a partir de la solución analítica de la ecuación de continuidad en coordenadas rectangulares y en estado estacionario, de un reactor semicontinuo. Consideraron cinéticas químicas como ley de potencias, Langmuir-Hinshelwood y modelos de equilibrio para reacciones reversibles. Además, propusieron correlaciones y métodos experimentales para determinar los parámetros involucrados, como el coeficiente de difusividad efectiva y el coeficiente de transferencia de masa. Sin embargo, no presentaron un algoritmo de cálculo, ni consideraron el efecto de la geometría del sólido o el cálculo de las propiedades termodinámicas del líquido.

Muchos años después, Silva y Rodríguez (Silva & Rodrigues, 2006) abordaron el problema desde la perspectiva de un reactor por lotes, solucionando numéricamente las ecuaciones de continuidad en coordenadas esféricas y en estado transitorio, obteniendo la evolución temporal del factor de efectividad, siendo consistente con los datos experimentales de la reacción catalítica en fase líquida que analizaron. En contraste con Chaudhari y Ramachandran, su estudio se centró en determinar el efecto del tamaño de partícula en el factor de efectividad.

A pesar de que estos estudios, constituyen una buena guía para el análisis de las limitaciones de transferencia de masa en reacciones de fase líquida, aún persiste la necesidad de desarrollar una metodología que permita a cualquier investigador aplicar un procedimiento sistemático para estimar criterios teóricos que determinen limitaciones de transferencia de masa.

En este sentido, un ejemplo de cómo estructurar este tipo de metodologías es el estudio realizado por García y colaboradores en el Centro de Investigación en Catálisis de la Universidad Industrial de Santander (CICAT-UIS) (García-Sánchez et al., 2023), que fue aplicada en un reactor isotérmico de lecho empacado en fase gaseosa en estado estacionario. Aunque este sistema no

coincide con el analizado en el presente trabajo, la metodología que presentaron explica cada uno de los fundamentos y consideraciones detrás de la determinación tanto de los modelos de transferencia de masa, como de las propiedades de la fase gaseosa. Los autores utilizaron como criterios de evaluación el factor de efectividad para limitaciones externas (Vannice, 2005) y el número de Weisz-Prater para limitaciones internas (Weisz & Prater, 1954). Para validar la aplicación de la metodología, los autores estudiaron un caso base, con el cual analizaron la respuesta del modelo matemático que soportaba la metodología desarrollada.

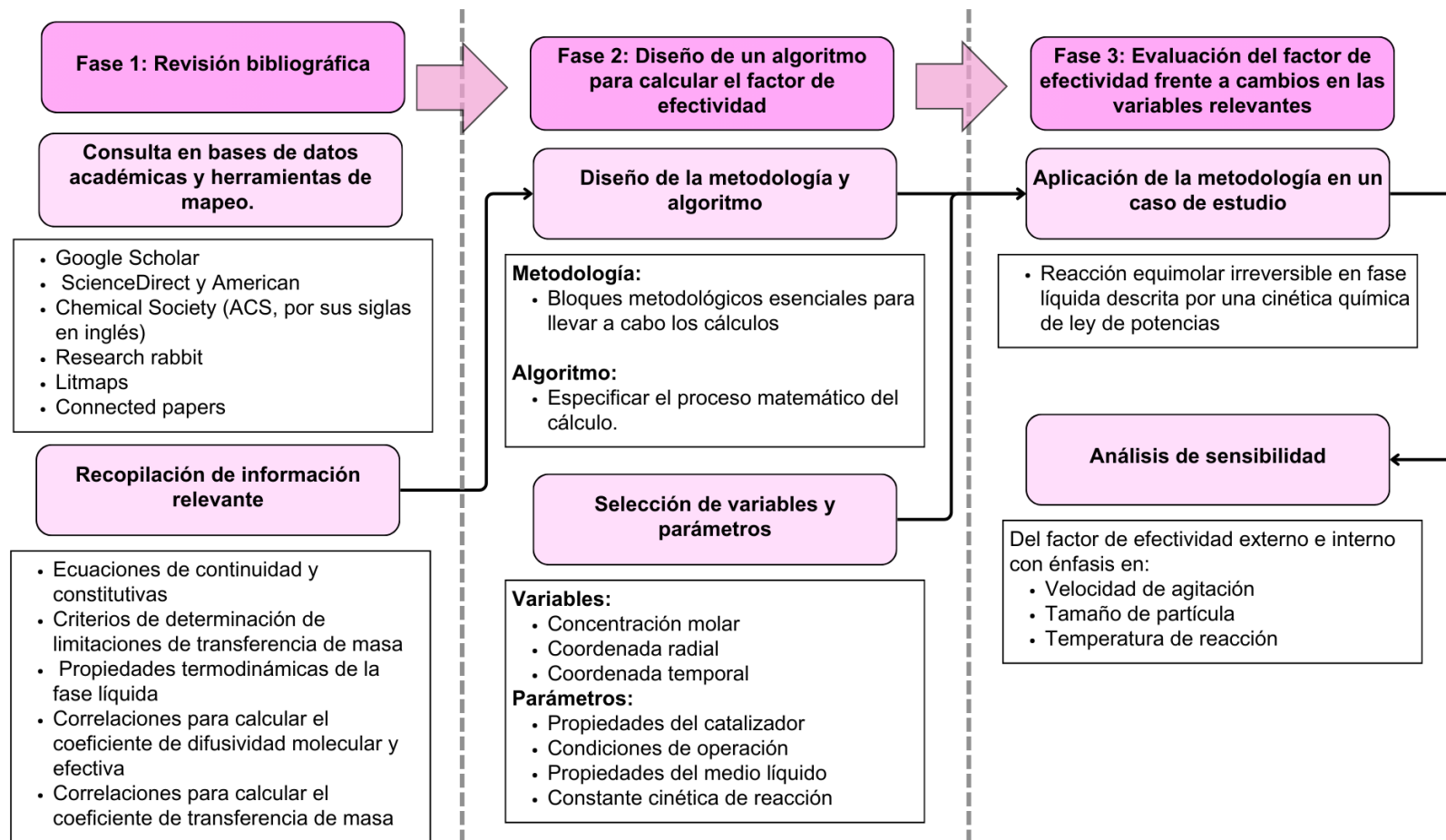
Con base en dichas necesidades, este trabajo desarrolló una metodología para evaluar las limitaciones de transferencia de masa externas e internas, en una reacción catalítica de fase líquida, dentro de un reactor por lotes agitado e isotérmico. Para ello, se detallaron los fundamentos y consideraciones del planteamiento de las ecuaciones que modelan la transferencia de masa, junto con el cálculo de los parámetros involucrados y las propiedades de la fase líquida. Además, dado que la naturaleza discontinua del reactor introduce una evolución temporal en estos efectos, se evaluó su impacto a lo largo del tiempo. Permitiendo comprender cómo la transferencia de masa externa e interna, influye en la estimación de velocidades de reacción en sistemas de fase líquida, con catalizadores sólidos. Con esto, se buscó proporcionar al lector las herramientas necesarias para evaluar estas limitaciones, comprender los conceptos de los cálculos involucrados y reconocer la importancia de las consideraciones en la construcción de los modelos de transferencia de masa.

4. Metodología

La metodología utilizada para dar cumplimiento a los objetivos específicos, se resume en el siguiente diagrama de flujo:

Figura 3

Fases metodológicas para cumplir cada objetivo específico



4.1 Fase 1: Revisión bibliográfica

Se diseñaron ecuaciones de búsqueda científica (obsérvese el Apéndice A) para encontrar información asertiva y relevante que permitiera diseñar y alimentar la metodología. Posteriormente, las ecuaciones de búsqueda se aplicaron en herramientas de consulta y bases de datos académicas como lo son: Google Scholar, Springer, ScienceDirect y American Chemical Society (ACS, por sus siglas en inglés).

Además, se amplificó esta información a partir de sus referencias y citas, utilizando herramientas de mapeo y visualización como: Research Rabbit (Pitt & Webster, 2016), Litmaps (Pitt & Webster, 2016) y Connected Papers (Tarnavsky et al., 2020). Con esta base de información, se diseñó y alimentó la metodología de cálculo.

4.2 Fase 2: Diseño de un algoritmo para calcular el factor de efectividad

Con la información recolectada en la Fase 1, se diseñó un algoritmo que abarcó de forma general y secuencial, el cálculo del factor de efectividad para evaluar la existencia de limitaciones de transferencia de masa externas e internas. Se anexaron en cada bloque los modelos de transporte de masa junto con las correlaciones, ecuaciones y relaciones matemáticas que especifican los parámetros de los modelos, indicando con ello las consideraciones y aproximaciones realizadas.

4.3 Fase 3: Evaluación del factor de efectividad frente a cambios en las variables relevantes

Se evaluó la capacidad de la metodología para determinar la existencia o no de limitaciones de transferencia de masa externas e internas en un caso de estudio, por medio de un análisis de sensibilidad del factor de efectividad externo e interno de las Ecuaciones 2 y 3 (obsérvese la Sección 5.2.7), respectivamente.

$$\eta_{Ext}(t) = \frac{R_i(r_p, t)}{R_i(\lambda_i r_p, t)} \wedge R_i(r, t) = v_i k_m C_{RL}(r, t)^m \quad (\text{Ec.2})$$

$$\eta_{Int}(t) = \frac{\bar{R}_i(t)}{R_i(r_p, t)} \wedge \bar{R}_i(t) = \frac{\int_0^{r_p} r^2 R_i(r, t) dr}{\int_0^{r_p} r^2 dr} \quad (\text{Ec.3})$$

Comparando las desviaciones relativas obtenidas del factor de efectividad con énfasis en la velocidad de agitación, el tamaño de partícula y la temperatura de reacción.

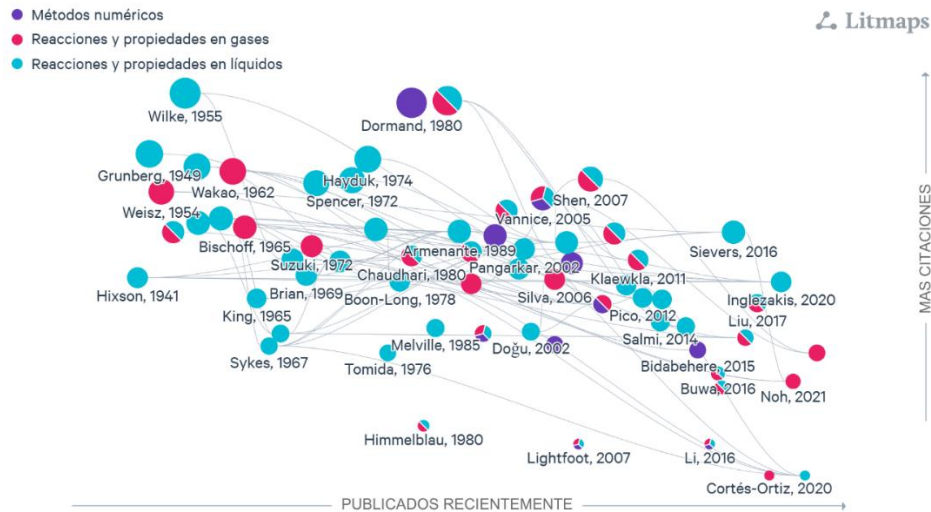
5. Resultados

5.1 Resultados de la Fase 1: Revisión bibliográfica

Se consultaron las bases de datos: Google Scholar, Springer, ScienceDirect y ACS, seleccionando 51 documentos de 80 consultados en total. A su vez, estos documentos se revisaron en Research Rabbit (Liang & L'Hotellier, 2021), Litmaps (Pitt & Webster, 2016) y Connected Papers (Tarnavsky et al., 2020), resultando en la adición de otros 6 estudios. Además, estas herramientas permitieron comparar e ilustrar la cantidad final de información en función de sus citas, lo que está directamente relacionado con el impacto en el campo de los fenómenos de transporte y las reacciones catalíticas heterogéneas, como se observa en la Figura 4.

Figura 4

Mapa de citas de los recursos bibliográficos seleccionados

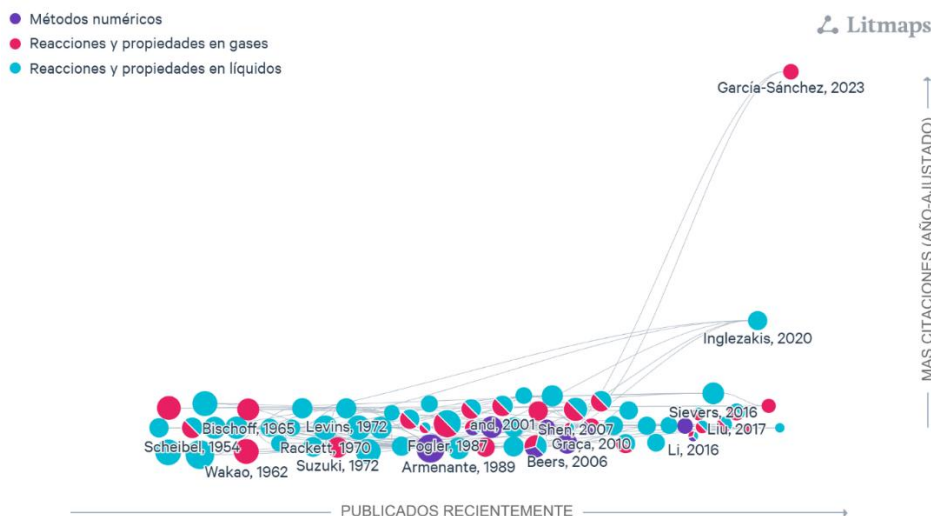


Nota: Mapa generado por Litmaps (Pitt & Webster, 2016).

Además, se clasificó la información priorizando los documentos con mayor número de citas. Como se observa en la Figura 5, la metodología de García y colaboradores (García-Sánchez et al., 2023) encabeza el gráfico. Evidenciando el interés de las recientes investigaciones en catálisis heterogénea, por los principios de las limitaciones de transferencia de masa.

Figura 5

Mapa de citas ajustado de los recursos bibliográficos seleccionados



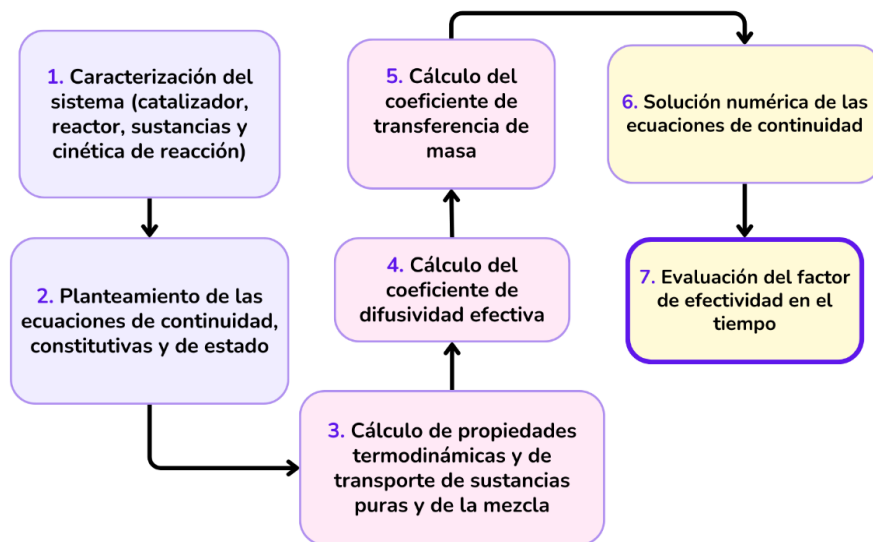
Nota: Mapa generado por Litmaps (Pitt & Webster, 2016).

5.2 Resultados de la Fase 2: Diseño de un algoritmo para calcular el factor de efectividad

A partir de la revisión bibliográfica, se identificó que evaluación del efecto de las limitaciones de transferencia de masa en una reacción catalítica en fase líquida, llevada a cabo en un reactor por lotes agitado e isotérmico; se inicia modelando la transferencia de masa definiendo la distribución de concentración en el espacio-tiempo con la ecuación de continuidad (Ecuación 4). Luego, se describen los mecanismos de transporte de masa con una ecuación constitutiva (Ecuación 5) y se determinan cada uno de los parámetros involucrados. Finalmente, la solución de la ecuación de continuidad produce los perfiles de concentración sobre cuya base, se calcula el factor de efectividad (Bidabehere et al., 2015; Graça et al., 2010; Silva & Rodrigues, 2006b; Xiu et al., 2000). En resumen, la metodología aplicada consta de los siguientes pasos:

Figura 6

Metodología general para el cálculo del factor de efectividad



A continuación, se describe como se especificó cada bloque de la metodología anterior.

5.2.1 Caracterización del sistema

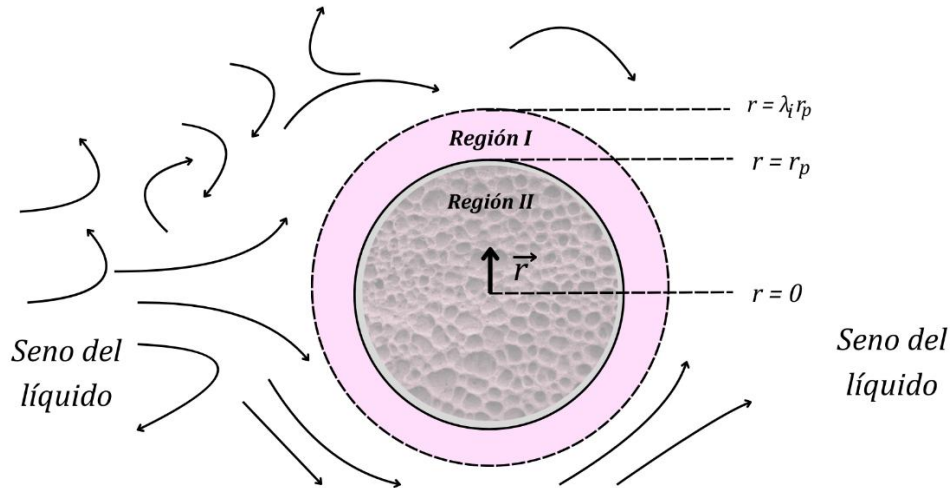
Como se verá a continuación, los parámetros que alimentan la metodología estarán definidos en cuatro conjuntos que son: (1) Condiciones de operación del tanque agitado: temperatura, presión, concentración de sólidos en el líquido y velocidad de agitación. (2) Propiedades del medio líquido: volumen total y cantidades de reactivos. (3) Propiedades físicas de las partículas: Tamaño promedio, densidad esquelética, área superficial específica, fracción volumétrica de vacío y tortuosidad. Por último, (4) datos cinéticos de la reacción como: los coeficientes estequiométricos, la constante cinética, el orden y tiempo final de reacción.

5.2.2 Planteamiento de la ecuación de continuidad

El planteamiento de esta ecuación comienza entendiendo que cuando un reactor por lotes agitado e isotérmico, opera a una velocidad de agitación mayor que su velocidad mínima de agitación (obsérvese la sección 5.2.3), las partículas de catalizador, consideradas de igual tamaño, permanecen suspendidas en el medio líquido el cual está constituido por la mezcla de los reactivos. Adicionalmente, se considera que el seno del líquido (Figura 7) está perfectamente mezclado, con concentración homogénea y propiedades termodinámicas (densidad y temperatura) y de transporte (difusividad y viscosidad) isotrópicas, es decir, independientes de la posición espacial. Sin embargo, en las Regiones I y II (Figura 7), que corresponden a la película externa a la partícula y al líquido dentro de los poros, respectivamente, la concentración no es necesariamente homogénea, debido a las resistencias físicas e hidrodinámicas propias de la transferencia de masa y su contraposición con la velocidad de reacción química.

Figura 7

Representación esquemática de las regiones de flujo



Nota. Donde r_p es el radio de la partícula y λ_i el espesor relativo de la capa límite. Adaptado de (R. V. Chaudhari & Ramachandran, 1980)

Dicho esto, se modeló la transferencia de masa de un reactivo arbitrario i a través de estas regiones, planteando la ecuación de continuidad en coordenadas esféricas (Ecuación 4, obsérvese su desarrollo en el Apéndice B), y aplicándola con base en las consideraciones de cada región.

Tabla 1

Definición de la ecuación de continuidad aplicada en las Regiones I y II

Concepto	Descripción
Ecuación de continuidad	$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\left(\frac{2}{r}J_{ir} + \frac{\partial J_{ir}}{\partial r}\right) + R_i \quad (\text{Ec.4})$
Variables dependientes (3)	C_i = Concentración molar de la sustancia i ; J_{ir} = densidad de flujo molar radial de i ; R_i = término de generación o consumo de i por reacción química
Variables independientes (2)	r = Coordenada radial; t = Coordenada temporal
Consideraciones	<ul style="list-style-type: none"> • Medio continuo • Partículas de igual tamaño

- Fluido incompresible $(\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) = 0$
 - Estado transitorio
 - Sistema isotérmico
 - Seno del líquido perfectamente mezclado
 - Sistema de coordenadas esférico
 - Transporte no dispersivo $J_{i\theta} = J_{i\varphi} = 0$
-

Se puede notar que esta ecuación de continuidad es sensible tanto a cómo se define la densidad de flujo molar (ecuación constitutiva), así como la presencia de reacciones químicas. Lo cual, difiere el modelamiento de las Regiones I y II, como se muestra a continuación:

5.2.2.1 Modelamiento del transporte de masa en la película externa a la partícula (Región I). Para modelar el transporte de masa en esta región se tomó como punto de partida la densidad de flujo molar combinada (Ecuación 5) (Bird et al., 2006), cuyos términos a la derecha, representan la transferencia de masa por mecanismos difusivo y convectivo, respectivamente.

$$J_{ir} = -D_{i,m} \frac{\partial C_i}{\partial r} + C_i v_r \quad (\text{Ec.5})$$

Donde, $D_{i,m}$ es el coeficiente de difusividad molecular de i en la mezcla, que se asume independiente de la concentración y v_r es la velocidad radial del líquido a lo largo de la película.

Dado que el seno del líquido se encuentra perfectamente mezclado debido a la alta velocidad de transferencia de masa proporcionada por el régimen turbulento inducido por la agitación mecánica del tanque (Hanks & Toor, 1995), su concentración sólo cambiará con el tiempo, producto de la transferencia de masa a través de la Región I. Esta última se define como una película estancada y viscosa muy cercana a la superficie externa de la partícula (Bird et al., 2006). A su vez, se asume que la mezcla es diluida y por lo tanto la velocidad en esta región es despreciable. Como resultado, la densidad de flujo molar resulta en:

$$J_{ir} = -D_{i,m} \frac{\partial C_i}{\partial r} \quad (\text{Ec.6})$$

Por otro lado, el espesor relativo de la película λ_i , que relaciona el radio de la película (r_b) entre el radio de la partícula de catalizador (r_p), se calcula en función de la densidad de flujo molar en la interfase líquido-sólido (obsérvese el desarrollo en el Apéndice I). Esta densidad de flujo molar definida por el coeficiente de difusividad molecular y el coeficiente de transferencia de masa se consideran constantes en el tiempo (Cussler, 1997), resultando en:

$$\lambda_i = \frac{k_{s_i} r_p}{k_{s_i} r_p - D_{i,m}} \quad (\text{Ec.7})$$

En cuanto a la reacción química, se considera que solamente ocurre en los sitios activos de la superficie de los poros, por lo tanto, el término de generación o consumo de i (R_i) se descarta.

Al aplicar la ecuación de continuidad (Ecuación 4) en la película externa a la partícula (Región I) con las consideraciones postuladas, se obtiene:

Tabla 2

Definición de la ecuación de continuidad con base molar de la Región I

Concepto	Descripción
Ecuación de continuidad	$\left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_I = D_{i,m} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2}\right)_I \quad (\text{Ec.8})$
Parámetros (1)	$D_{i,m}$ = Coeficiente de difusividad molecular de i en la mezcla
Variable dependiente	C_i = Concentración molar de la sustancia i
Variables independientes (2)	r = Coordenada radial; t = Coordenada temporal

Consideraciones	<ul style="list-style-type: none"> • Mecanismo de transporte netamente difusivo $\vec{v} = 0$ (contraflujo equimolar) • Coeficiente de difusividad molecular isotrópico $\vec{v} \cdot D_{i,m} = 0$ • Espesor de la película constante $\lambda_i \neq \lambda_i(t)$ • Reacción química inexistente
-----------------	--

5.2.2.2 Modelamiento del transporte de masa al interior de la red porosa de la partícula catalítica (Región II). Modelar la transferencia de masa a través de la red porosa es una tarea compleja (Bird et al., 2006), dado que involucra múltiples efectos simultáneos, como la difusión molecular a través del líquido alojado en los poros, la difusión superficial a través de las capas de líquido adsorbidas en la superficie del poro, además de interacciones intermoleculares (Medved' & Černý, 2011). Por simplicidad, se asume que el catalizador es macroporoso (>50 [nm]) y que no existe una distribución de poros, dándose el transporte de masa por el mecanismo de difusión de Knudsen y describiéndose éste mediante el coeficiente de difusividad efectiva D_{e_i} (Sección 5.2.2), que es función tanto de las propiedades termodinámicas y de transporte del líquido como de la estructura de la partícula. En consecuencia, la densidad de flujo molar (Ecuación 6) se reinterpreta como una expresión promedio (Ecuación 9).

$$J_{ir} = -D_{e_i} \frac{\partial C_i}{\partial r} \quad (\text{Ec.9})$$

Por otro lado, la cinética de la reacción química se modela mediante una ley de potencias de orden m respecto al reactivo limitante. A su vez, en la ecuación de continuidad la reacción química se considera como una reacción homogénea en el volumen total de la partícula y no como una condición de frontera en la superficie del poro. Debido a esto, se corrige la ecuación de continuidad

con la fracción volumétrica de vacío en la partícula ε_p , amortiguando el error generado por las simplificaciones mencionadas (obsérvese el desarrollo en el Apéndice C). Resultando en:

Tabla 3

Definición de la ecuación de continuidad con base molar de la Región II

Concepto	Descripción
Ecuación de continuidad	$\varepsilon_p \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_{II} = D_{e_i} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} \right)_{II} + (1 - \varepsilon_p) v_i k_m (C_{RL})_{II}^m \quad (\text{Ec.10})$
Parámetros (5)	D_{e_i} = Coeficiente de difusividad efectiva de i en la mezcla; ε_p = Fracción volumétrica de vacío de la partícula; k_m = Constante cinética de reacción; v_i = Coeficiente estequiométrico de i (Para el reactivo límite debe ser $v_{RL} = -1$); m = Orden de reacción
Variables dependientes	C_i = Concentración molar de la sustancia i ; C_{RL} = Concentración molar del reactivo limitante
Variables independientes (2)	r = Coordenada radial; t = Coordenada temporal
Consideraciones	<ul style="list-style-type: none"> • Difusión molecular reinterpretada como una difusión efectiva • Partícula macroporosa de catalizador, no existe una distribución de poros • Reacción química homogénea cuya cinética se modela con una ley de potencias • El reactivo limitante puede ser o no el reactivo i

Matemáticamente, las ecuaciones de continuidad de las Regiones I y II corresponden a ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden en el radio y de primer orden en el tiempo. Por tanto, cada una requiere dos condiciones de frontera y una condición inicial para ser resueltas (Passty, 1985). Sin embargo, como ambas expresiones se conectan en la coordenada ($r = r_p$), su solución conjunta requiere en total tres condiciones de frontera y una condición inicial.

5.2.2.3 Condición inicial. La condición inicial se define aquí como la concentración del reactivo i en el tiempo cero, sea constante o una función del espacio (Beers, 2006). En este caso, se considera que los poros de la partícula inicialmente están vacíos, por lo que la concentración es cero excepto en la coordenada $\mathbf{r} = \lambda_i \mathbf{r}_p$.

$$CI: t = 0; C_i(0, r) \equiv \begin{cases} 0, & 0 \leq r < \lambda_i r_p \\ C_{ib0}, & r = \lambda_i r_p \end{cases} \quad (\text{Ec.11})$$

Donde, C_{ib0} es la concentración inicial en el seno del líquido o de alimento del reactor y r_p es el radio de la partícula de catalizador.

5.2.2.4 Condiciones de frontera. A continuación, se plantean condiciones de frontera del tipo Dirichlet (Beers, 2006) que describen el cambio temporal de la concentración en el seno del líquido (Ecuación 12) y la condición de flujo en la superficie de la partícula (Ecuación 13) (Silva & Rodrigues, 2006a). Además, se impone una condición de frontera del tipo Neumann (Beers, 2006) que considera la existencia de un mínimo local de concentración en el centro de la partícula:

$$CF1 \text{ (Dirilecht)}: r = \lambda_i r_p; \left. \frac{\partial C_i}{\partial t} \right|_{r=\lambda_i r_p} = a k_{s_i} (C_i|_{r=r_p} - C_i|_{r=\lambda_i r_p}) \quad (\text{Ec.12})$$

$$CF2 \text{ (Continuidad de flujo)}: r = r_p; J_{ir}|_{r=r_p} = -D_{e_i} \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=r_p} \\ = -D_{i,m} \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=r_p} = k_{s_i} (C_i|_{r=r_p} - C_i|_{r=\lambda_i r_p}) \quad (\text{Ec.13})$$

$$CF3 \text{ (Neumman)}: r = 0; \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (\text{Ec.14})$$

Donde, a corresponde a la relación del área total de transferencia (A_p) con el volumen total del líquido (V_{TL}) y k_{s_i} al coeficiente de transferencia de masa de la sustancia i (Sección 5.2.3). Este último introduce el efecto de la condición hidrodinámica del reactor en la transferencia de masa del seno del líquido hacia el sólido catalítico.

Definido el conjunto de ecuaciones de continuidad con su condición inicial y condiciones de frontera, a continuación, se presenta cómo se calculan los parámetros involucrados, siendo éstos los coeficientes de difusividad molecular $D_{i,m}$ y efectiva D_{e_i} en las ecuaciones de las Regiones I y II, respectivamente, y el coeficiente de transferencia de masa interfacial líquido-sólido k_{s_i} , en las condiciones de frontera.

5.2.3 Cálculo del coeficiente de difusividad efectiva

El cálculo de este parámetro se da en dos partes. La primera, consiste en determinar el coeficiente de difusividad molecular de la mezcla líquida y la segunda, en aplicar un factor de corrección que es función de la estructura de la partícula.

5.2.3.1 Coeficiente de difusividad molecular de la mezcla. Uno de los modelos seleccionados para determinar este coeficiente es la correlación para solutos concentrados de Perkins y Geankopolis (Perkins & Geankopolis, 1969), derivada de la correlación de Wilke-Chang (Wilke & Chang, 1955). El modelo considera las interacciones moleculares y el estado de agregación del soluto al incluir un factor de asociación solvente-soluto φ :

$$D_{i,m} = 7.4 \times 10^{-8} \left(\frac{(\varphi M)^{\frac{1}{2}} T}{\mu_j (V_{bi}^{*l})^{0.6}} \right) \quad (\text{Ec.15})$$

$$\varphi M = \left(\frac{\sum_{j \neq i} x_j \varphi_j M_j}{\sum_{j \neq i} x_j} \right) \quad (\text{Ec.16})$$

Donde μ_j [cP] es la viscosidad de la mezcla líquida de las sustancias que no se están difundiendo, V_{bi}^{*l} [cm³/mol] es el volumen molar del soluto i a su temperatura normal de

ebullición, $T [K]$ es la temperatura del sistema, x_j es la fracción molar del solvente j en la mezcla líquida, φ_j es el factor de asociación de j y $M_j [g/mol]$ es el peso molecular de j .

5.2.3.2 Coeficiente de difusividad efectiva. En este caso, se aplicó el factor de corrección antes mencionado que, a su vez, considera la naturaleza tortuosa de los poros (Bird et al., 2006):

$$D_{ei} = \frac{\varepsilon_p D_{i,m}}{\tau} \quad (\text{Ec.17})$$

Donde τ es un factor de tortuosidad, comúnmente determinado con métodos experimentales (Himmelblau, 1980).

Adicionalmente, en el Apéndice E se encuentran otras expresiones semiempíricas para calcular el coeficiente de difusividad molecular y efectiva.

5.2.4 Cálculo del coeficiente de transferencia de masa

En este trabajo se seleccionaron las correlaciones generadas por el método de disolución (Inglezakis et al., 2020), las cuales, suelen desarrollarse a partir de aproximaciones como la teoría de Kolmogoroff de turbulencia isotrópica (Shinnar & Church, 1960), la teoría de la velocidad de deslizamiento, analogías entre transferencia de masa y cantidad de movimiento y el análisis dimensional (Pangarkar et al., 2002). De estas, sólo se dispusieron las correlaciones fundamentadas en la teoría de Kolmogoroff y el análisis dimensional, debido a la disponibilidad de sus parámetros (véase el Apéndice F). En general, estas aproximaciones asumen que el sistema cumple la condición de suspensión completa fuera del fondo, es decir, las partículas no permanecen en reposo en el fondo del tanque durante más de uno o dos segundos (Ayranci & Kresta, 2011). Para garantizar esta condición, se selecciona una velocidad de agitación mayor a la velocidad mínima de agitación $N_{min} [rps]$ (Zwietering, 1958):

$$N_{min} = \frac{\beta_2 d_p^{0.2} \mu_L^{0.1} g^{0.45} (\rho_p - \rho_L)^{0.45} \left[\frac{w}{\rho_L} \right]^{0.13}}{\rho_L^{0.55} d_I^{0.85}} \wedge \beta_2 = \left[\frac{d_T}{d_I} \right]^{1.33} \quad (\text{Ec.18})$$

Donde w [g/cm^3] es la concentración de sólidos en el líquido, d_T [cm] es el diámetro del tanque, d_I [cm] es el diámetro del agitador, ρ_L [g/cm^3] es la densidad de la mezcla líquida, ρ_p [g/cm^3] es la densidad esquelética de la partícula, g [cm/s^2] es la aceleración gravitacional y μ_L [$g/(cm \cdot s)$] es la viscosidad de la mezcla líquida.

La correlación utilizada en el caso de estudio (Sección 5.3.1) fue la de Lal y colaboradores (Ecuación 19) (Lal et al., 1988), basada en la teoría de Kolmogoroff. Esta correlación considera condiciones con y sin deflectores, cuya función es evitar la formación de vórtices, y fue modelada en tanques con diámetros desde 14.5 [cm] hasta 25 [cm] y tamaños de partícula desde 0.513 [cm] hasta 1.21 [cm].

$$\frac{k_{s_i} d_p}{D_{i,m}} = 2 + 0.02 Re^{0.67} Sc^{0.33} \wedge Re = \frac{\pi d_I^2 N \rho_L}{\mu_L}, Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{i,m}} \quad (\text{Ec.19})$$

Donde N [rps] es la velocidad de agitación.

En este punto del trabajo, se conoce cómo determinar los parámetros requeridos por las ecuaciones de continuidad. Sin embargo, aún no se disponen de las propiedades termodinámicas y de transporte que éstos requieren. A continuación, se muestra como proceden estos cálculos.

5.2.5 Cálculo de propiedades termodinámicas y de transporte

Como se observó, es necesario disponer de propiedades termodinámicas como volumen molar y densidad, y propiedades de transporte como la viscosidad tanto de las sustancias puras como de la mezcla líquida. Cuyos valores numéricos se determinaron con el simulador Aspen Plus

versión 14, definiendo una ecuación de estado en conjunto con modelos del coeficiente de actividad, que describe los efectos de solvente relevantes en los líquidos (Sievers et al., 2016).

Iniciando con las propiedades de las sustancias puras, éstas se determinaron a partir de las correlaciones empíricas del Apéndice G. En cuanto a las propiedades de la mezcla líquida, el volumen molar de la mezcla $V_L [cm^3/mol]$ se determinó con la ecuación de Rackett modificada, aplicable en un amplio rango de temperaturas críticas (Spencer & Danner, 1972).

$$V_L = \frac{RT_c (Z_m^{RA})^{1+(1-T_r)^{2/7}}}{p_c} \quad (\text{Ec.20})$$

Donde $T_c [K]$ es la temperatura crítica, Z_m^{RA} es función del factor de compresibilidad a condiciones críticas, $p_c [atm]$ es la presión crítica, $R [(atm * cm^3)/(mol * K)]$ es la constante universal de los gases y T_r es la temperatura reducida (obsérvese su estimación en el Apéndice H).

Para la viscosidad de la mezcla líquida se usó la ecuación de Grunberg-Nissan (Poling et al., 2001), aplicable a mezclas multicomponente con temperaturas entre los 283-373[K] (W. Yuan et al., 2005). Esta ecuación, considera que el medio líquido es newtoniano, por tanto, la viscosidad resulta siendo solamente función de la temperatura, independiente de los esfuerzos aplicados.

$$\begin{aligned} \ln(\mu_L) &= \sum_i x_i \ln(\mu_i) + \sum_i \sum_j (k_{ij} x_i x_j + m_{ij} x_i^2 x_j^2); \\ k_{ij} &= a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}, m_{ij} = c_{ij} + \frac{d_{ij}}{T} \end{aligned} \quad (\text{Ec.21})$$

Donde k_{ij} y m_{ij} son parámetros de interacción binaria y $\mu_i [cP]$ corresponde a la viscosidad de las sustancias puras.

Finalmente, determinados el volumen molar y la viscosidad de la mezcla líquida quedan especificados los parámetros del coeficiente de difusividad efectiva y de transferencia de masa.

5.2.6 Solución numérica de las ecuaciones de continuidad

Inicialmente, se discretizó el espacio radial en ξ_r nodos equiespaciados un valor Δr . Con diferencias finitas centradas para la primer y segunda derivada radial:

$$\left(\frac{\partial C_i^t[i]}{\partial t}\right)_I = D_{i,m} \left(\frac{2}{r[i]} \frac{C_i^t[i+1] - C_i^t[i-1]}{2\Delta r} + \frac{C_i^t[i+1] - 2C_i^t[i] + C_i^t[i-1]}{\Delta r^2} \right) \quad (\text{Ec.22})$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_p \left(\frac{\partial C_i^t[i]}{\partial t}\right)_{II} &= D_e \left(\frac{2}{r[i]} \frac{C_i^t[i+1] - C_i^t[i-1]}{2\Delta r} + \frac{C_i^t[i+1] - 2C_i^t[i] + C_i^t[i-1]}{\Delta r^2} \right)_{II} \quad (\text{Ec.23}) \\ &+ (1 - \varepsilon_p) v_i k_m (C_{RL}^t[i])_{II}^m \end{aligned}$$

Resultando en un sistema de ecuaciones diferenciales *ordinarias* dependientes del tiempo, a este método se le conoce como *método de líneas* (Dorfman & Daoutidis, 2017) convirtiendo el problema en uno de valor inicial, donde las condiciones de frontera determinan las concentraciones en el centro ($r = 0$), borde la partícula ($r = r_p$) y el seno del líquido ($r = \lambda_i r_p$) en cada iteración.

Finalmente, se solucionó numéricamente el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias con el método implícito de pasos múltiples y orden variable *BDF* (Dormand & Prince, 1980), codificándolo a través de una rutina de cálculo en Google Colab-Python 3 (obsérvese el Apéndice K, donde podrá encontrar un enlace de acceso a la rutina de cálculo).

5.2.7 Evaluación del factor de efectividad

Debido a la naturaleza discontinua del sistema, el factor de efectividad presenta una dependencia temporal tanto en la película externa de la partícula (factor de efectividad externo) como en su interior (factor de efectividad interno), dando lugar a curvas dependientes del tiempo.

Para calcular el factor de efectividad externo, se compara la velocidad de reacción a la concentración de la superficie externa de la partícula ($r = r_p$) con la correspondiente a el seno del líquido ($r = \lambda_i r_p$), tal como lo muestra la siguiente ecuación:

$$\eta_{Ext}(t) = \frac{R_i(r_p, t)}{R_i(\lambda_i r_p, t)} \wedge R_i(r, t) = v_i k_m C_{RL}(r, t)^m \quad (\text{Ec.24})$$

El cálculo del factor de efectividad interno es más complejo, debido a que la reacción química se consideró homogénea en esta región. Por lo tanto, es necesario promediar la velocidad de reacción en el interior de la partícula, como se muestra en la integral de la Ecuación 25, la cual, se solucionó numéricamente con el método de integración múltiple trapezoidal (Beers, 2006):

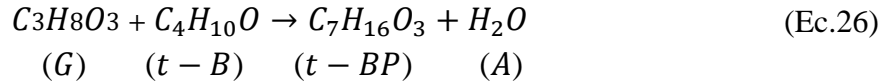
$$\eta_{Int}(t) = \frac{\bar{R}_i(t)}{R_i(r_p, t)} \wedge \bar{R}_i(t) = \frac{\int_0^{r_p} r^2 R_i(r, t) dr}{\int_0^{r_p} r^2 dr} \quad (\text{Ec.25})$$

Finalmente, definidos cada uno de los bloques de la metodología general de la Figura 6, se construyó una metodología y algoritmo para el cálculo del factor de efectividad externo (obsérvese el Apéndice J). Los cuales, se aplicaron al caso de estudio descrito en la siguiente sección.

5.3 Resultados de la Fase 3: Evaluación del factor de efectividad frente a cambios en las variables relevantes

5.3.1 Aplicación de la metodología en un caso de estudio.

Se seleccionó como caso de estudio, el análisis cinético de Pico y colaboradores (Pico et al., 2012), de la reacción de eterificación de glicerol (G) con tert-butanol ($t - B$) produciendo en abundancia 1-tert-butoxypropane-2,3-diol ($t - BP$), como se muestra en la Ecuación 26.



La reacción se llevó a cabo en un reactor cilíndrico (se asume esta geometría característica) por lotes agitado e isotérmico, en presencia de un catalizador macroporoso (*Amberlyst-15*) cuyo diámetro de poro en promedio es de 500 [nm].

Tabla 4

Propiedades del catalizador Amberlyst-15

Parámetro	Notación	Valor
Área específica de la partícula	$a_p [cm^2/g_{cat}]$	22.58
Tamaño promedio del poro	$d_{poro} [cm]$	$50 \cdot 10^{-6}$
Tamaño promedio de la partícula (Zhou et al., 2012)	$d_p [cm]$	0.3
Densidad esquelética de la partícula	$\rho_p [g_{cat}/cm^3]$	1.012
Fracción de vacío	ε_p	0.125
Tortuosidad	τ	8.0

Tabla 5

Condiciones de operación del tanque agitado

Parámetro	Notación	Valor
Temperatura de reacción	$T [K]$	338.15
Presión de operación	$p [atm]$	1
Velocidad de agitación	$N [rpm]$	1200
Diámetro del tanque	$d_T [cm]$	4

Altura del tanque	h_T [cm]	4
Diámetro del agitador	d_I [cm]	1.3
Volumen total del líquido	V_{TL} [cm ³]	6.4
Concentración de sólidos en el líquido	w [g _{cat} /cm ³]	$16.45 \cdot 10^{-3}$

El análisis se desarrolló con el glicerol debido a que es el reactivo limitante y el tert-butanol es alimentado en exceso. En cualquier caso, la metodología es aplicable para cualquier reactivo.

Tabla 6

Parámetros de la cinética de reacción

Parámetro	Notación	Valor
Constante cinética	k_m [(cm ³)/(g _{cat} * s)]	$2.233 \cdot 10^{-3}$
Tiempo de reacción	t_{final} [min]	500

En cuanto a la fase líquida, se especificaron las moles alimentadas de los reactivos. Con estas, se calcularon las propiedades termodinámicas y de transporte.

Tabla 7

Cantidades iniciales de reactivos

Parámetro	Notación	Valor
Moles de glicerol	n_G [mol]	0.014
Moles de tert-butanol	n_{t-B} [mol]	0.055

Tabla 8.

Propiedades termodinámicas y de transporte de las sustancias puras y la mezcla líquida

Parámetro	Notación	Valor
Volumen molar	$V_L [cm^3/mol]$	92.80
Volumen molar de glicerol	$V_G [cm^3/mol]$	74.77
Volumen molar de tert-butanol	$V_{t-B} [cm^3/mol]$	100.6
Densidad de la mezcla	$\rho_L [g/cm^3]$	0.838
Viscosidad de la mezcla	$\mu_L [g/(cm * s)]$	$21.08 \cdot 10^{-3}$

Con estos datos se calculó la concentración molar inicial de glicerol en el seno del líquido, correspondiendo al inverso de su volumen molar:

$$C_{Gbo} = \frac{1}{V_G} = 0.0133 [mol/(cm^3)] \quad (\text{Ec.27})$$

Seguidamente, se calculó el coeficiente de difusividad molecular de glicerol en la mezcla con la Ecuación 15 y con ello, se calculó el coeficiente de difusividad efectiva con la Ecuación 16:

$$D_{G,m} = 1.689 \cdot 10^{-5} [cm^2/s]$$

$$D_{eG} = 2.639 \cdot 10^{-7} [cm^2/s]$$

A continuación, se verificó que el sistema cumple la condición de suspensión completa fuera de fondo calculando la velocidad mínima de agitación N_{min} con la Ecuación 17:

$$N_{min} = 403 [rpm]$$

Dado que $N > N_{min}$, se garantiza que las partículas sólidas están suspendidas en el líquido. Posteriormente, se calcularon los números adimensionales de Reynolds y Schmidt, determinando

que la primera correlación del coeficiente de transferencia de masa de Lal y colaboradores (Lal et al., 1988) (Apéndice F) es aplicable a las condiciones del caso de estudio, resultando en:

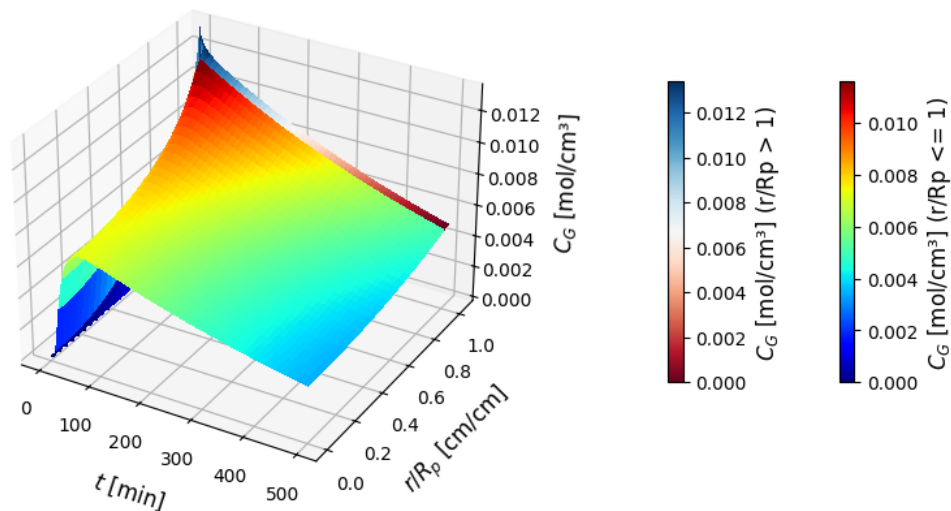
$$Re = 4424.21; Sc = 1489.29$$

$$k_{s_G} = 3.59 \cdot 10^{-3} [cm/s]$$

Luego, se solucionaron numéricamente las ecuaciones de continuidad como se mencionó en la Sección 5.2.6, resultando en el siguiente perfil de concentración.

Figura 8

Perfiles de concentración del glicerol en las Regiones I y II



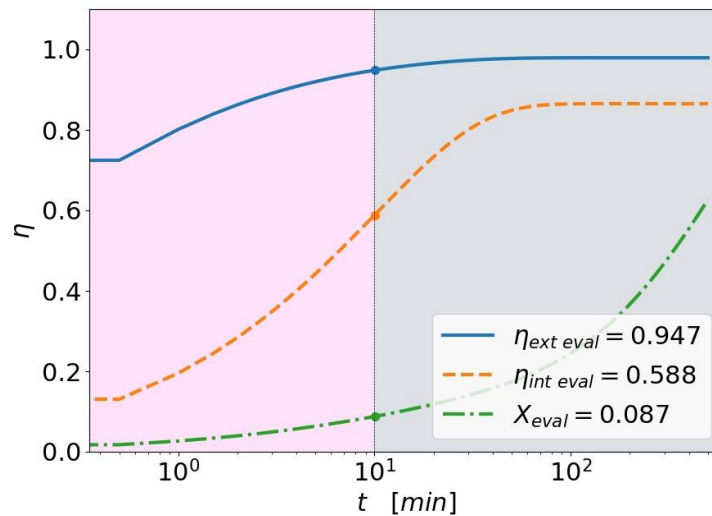
Nota. La región $r/r_p > 1$ corresponde a la película externa (Región I) y $r/r_p \leq 1$ a la red porosa (Región II)

Se puede notar en el perfil de concentración su evolución radial, consecuencia de postular mecanismos de transporte de masa difusivos; y temporal, como consecuencia de la reacción química en la superficie de los poros de la partícula y el cambio de concentración en el seno del fluido, debido a los aportes en la reacción de las demás partículas suspendidas en el líquido. Con

este perfil de concentración, se evaluaron los factores de efectividad con las Ecuaciones 24 y 25, obteniendo el factor de efectividad interno y externo a lo largo del tiempo, como se muestra en la siguiente figura:

Figura 9

Factor de efectividad y conversión de glicerol en el tiempo en escala logarítmica



La simulación del llenado provoca que, en la primera hora de operación se genere un período de transición en el que el perfil de concentración se desarrolla radialmente. Tras el cual, se observa que el sistema está limitado por la transferencia de masa interna.

5.3.2 Análisis de sensibilidad de los factores de efectividad.

Se evaluó el efecto de la velocidad de agitación, tamaño de partícula y la temperatura en los factores de efectividad. Los cuáles, son parámetros comúnmente estudiados a la hora de determinar la existencia de limitaciones de transferencia de masa (Casas-Orozco et al., 2015; Silva & Rodrigues, 2006a). El análisis de sensibilidad se realizó con los siguientes niveles de variación:

Tabla 9

Niveles de variación del análisis de sensibilidad

Parámetro	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Velocidad de agitación N [rpm]	900	1200	1500
Tamaño de partícula d_p [cm]	0.225	0.3	0.375
Temperatura T [K]	323.15	338.15	353.15

Nota. El nivel 2 corresponde a las condiciones del caso de estudio.

Al aplicar la metodología en cada escenario, se obtuvieron las respectivas curvas de los factores de efectividad, las cuales pueden observarse en los Apéndices M y N. Las desviaciones de los factores de efectividad se calcularon promediando las desviaciones punto a punto de las curvas obtenidas utilizando la Ecuación 28.

$$DP_{\eta} = \frac{1}{\omega} \sum_{i=1}^{\omega} \frac{\eta_v[i] - \eta_r[i]}{\eta_r[i]} \quad (\text{Ec.28})$$

Donde ω es el número total de datos, η_v y η_r son los factores de efectividad internos o externos calculados con la variación y a las condiciones del caso de estudio, respectivamente. Obteniendo las siguientes desviaciones promedio:

Figura 10

Diagrama de desviaciones promedio del factor de efectividad externo

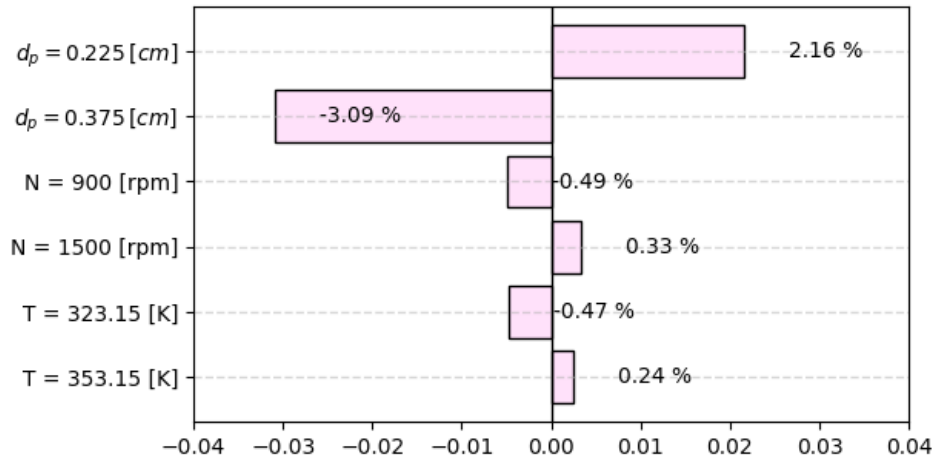
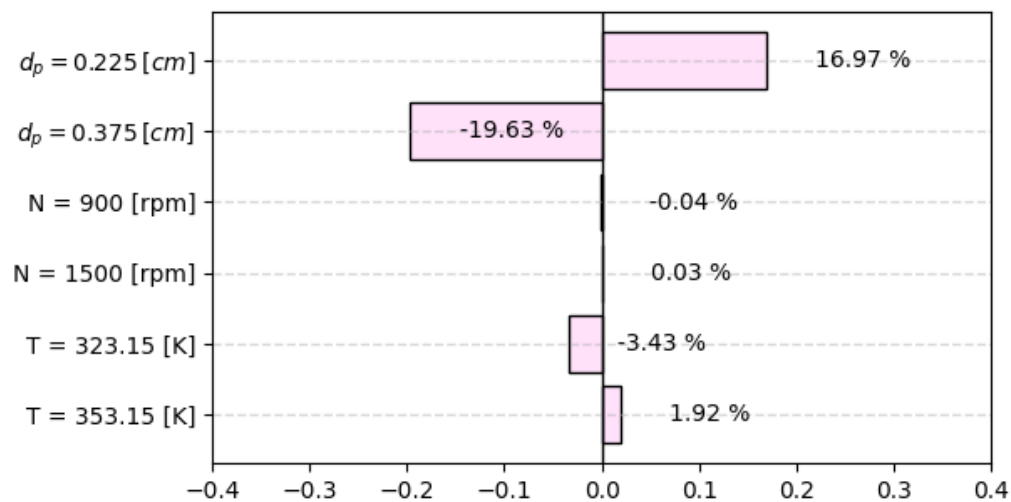


Figura 11

Diagrama de desviaciones promedio del factor de efectividad interno



Teniendo en cuenta los datos de sensibilidad, se identificó que, en caso de trabajar con un sistema físicamente similar al caso de estudio con limitaciones en la transferencia de masa, se recomienda priorizar la disminución del tamaño de partícula. Esto permitiría reducir el efecto de las limitaciones de transferencia de masa en mayor medida, ya que los factores de efectividad fueron aproximadamente cuatro veces más sensibles que los otros parámetros estudiados.

Si no es posible emplear partículas de catalizador más pequeñas, se sugiere aumentar la temperatura del sistema. Ya que, el incremento de temperatura disminuiría la viscosidad del líquido (Poling et al., 2001), lo que, a su vez, aumentará el coeficiente de transferencia de masa.

Finalmente, si ninguna de estas estrategias es viable, se puede aumentar la velocidad de agitación. Sin embargo, este método sólo contribuiría a reducir las limitaciones en la transferencia de masa externas (Casas-Orozco et al., 2015; Leveneur et al., 2009; G. Yuan & Keane, 2003; Zhan et al., 2013). En el caso de estudio, se determinó que la velocidad de agitación requerida para eliminar las limitaciones de transferencia de masa externas era superior a 403 [rpm], lo que garantizaba la condición de suspensión completa fuera de fondo. Por lo tanto, al seleccionar variaciones por encima de la velocidad mínima de agitación, en ningún caso se presentaron limitaciones de transferencia de masa, por lo que se especula que alcanzar esta condición es suficiente para asegurar un sistema libre de limitaciones de transferencia de masa externas.

6. Conclusiones

Se consultaron las bases de datos: Google Scholar, Springer, ScienceDirect y ACS, seleccionando 51 documentos de 80 consultados en total. A su vez, estos documentos se revisaron en Research Rabbit (Liang & L'Hotellier, 2021), Litmaps (Pitt & Webster, 2016) y Connected Papers (Tarnavsky et al., 2020). Identificando los métodos de determinación de limitaciones de transferencia de masa aplicables a sistemas con reacciones catalíticas heterogéneas en fase líquida, sintetizando los resultados en una metodología general.

Se especificaron cada uno de los bloques de la metodología general, resultando en el diseño de una metodología detallada para calcular el factor de efectividad externo e interno, con tal de

analizar la existencia o no de limitaciones de transferencia de masa, en el transcurso de una reacción química en fase líquida en un reactor por lotes, agitado e isotérmico. Proporcionando al lector el algoritmo necesario para evaluar estas limitaciones, comprender los conceptos de los cálculos involucrados y reconocer la importancia de las consideraciones en la construcción de los modelos de transferencia de masa.

Se aplicó la metodología al análisis cinético de Pico y colaboradores (Pico et al., 2012), de la reacción de esterificación de glicerol (G), obteniendo la evolución temporal del factor de efectividad externo e interno. Posteriormente, se realizó un análisis del factor de efectividad externo e interno, variando el tamaño de partícula, la velocidad agitación y la temperatura. Como resultado, se logró identificar que para el sistema analizado el factor de efectividad tanto interno como externo fueron más sensibles al cambio de diámetro de partícula que al variar la velocidad de agitación o la temperatura. A su vez, se especula que alcanzar la condición de suspensión completa fuera de fondo puede asegurar un sistema libre de restricciones en la transferencia de masa externas.

7. Recomendaciones

En futuras investigaciones se recomienda estudiar la dependencia de la concentración sobre las propiedades de la mezcla, incorporando el coeficiente de difusividad molecular como una variable dependiente adicional en las ecuaciones de continuidad y analizando cómo la presencia de otros reactivos, la formación y el transporte de los productos, afectan el factor de efectividad.

Además, extender el estudio de las cinéticas de reacción complejas. Por ejemplo, escenarios en los que estas dependan de uno o más reactivos o que consideren la adsorción en los

sitios activos, como se describen en las cinéticas tipo Langmuir-Hinshelwood. Desde la perspectiva matemática y computacional, se sugiere la resolución no sólo de la ecuación diferencial parcial de un reactivo, sino del sistema completo de ecuaciones diferenciales parciales que describen la transferencia de masa de todas las sustancias involucradas, mediante un algoritmo análogo al propuesto en este trabajo.

Finalmente, se recomienda estudiar la formación del perfil de concentración en los poros, contemplando el transporte difusivo dentro del poro y el paso a través de la capa límite en la superficie formada por el líquido adsorbido en la superficie del poro, lo cual, permitirá un entendimiento más preciso y detallado del fenómeno de transporte de masa.

Referencias bibliográficas

- Armenante, P. M., & Kirwan, D. J. (1989). Mass transfer to microparticles in agitated systems. *Chemical Engineering Science*, 44(12). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(89\)85088-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(89)85088-2)

- Ayranci, I., & Kresta, S. M. (2011). Design rules for suspending concentrated mixtures of solids in stirred tanks. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(10). <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.01.008>
- Barker, J. J., & Treybal, R. E. (1960). Mass transfer coefficients for solids suspended in agitated liquids. *AIChE Journal*, 6(2). <https://doi.org/10.1002/aic.690060223>
- Beeckman, J. W. (1990). Mathematical description of heterogeneous materials. *Chemical Engineering Science*, 45(8). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(90\)80148-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(90)80148-8)
- Beers, K. J. (2006). Numerical Methods for Chemical Engineering. En *Numerical Methods for Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511812194>
- Bidabehere, C. M., García, J. R., & Sedran, U. (2015). Transient effectiveness factors in the dynamic analysis of heterogeneous reactors with porous catalyst particles. *Chemical Engineering Science*, 137. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.06.041>
- Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (2006). Transport Phenomena, Revised 2nd Edition. En *John Wiley & Sons, Inc.*
- Bischoff, K. B. (1965). Effectiveness factors for general reaction rate forms. *AIChE Journal*, 11(2). <https://doi.org/10.1002/aic.690110229>
- Boon-Long, S., Laguerie, C., & Couderc, J. P. (1978). Mass transfer from suspended solids to a liquid in agitated vessels. *Chemical Engineering Science*, 33(7). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(78\)85170-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(78)85170-7)
- Brooks, B. W. (1991). Chemical reactor analysis and design. *The Chemical Engineering Journal*, 47(2). [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(91\)85016-o](https://doi.org/10.1016/0300-9467(91)85016-o)

- Casas-Orozco, D., Alarcón, E., & Villa, A. L. (2015). Kinetic study of the nopol synthesis by the Prins reaction over tin impregnated MCM-41 catalyst with ethyl acetate as solvent. *Fuel*, *149*.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.067>
- Chaudhari, M. P., & Sawant, S. B. (2005). Kinetics of heterogeneous oxidation of benzyl alcohol with hydrogen peroxide. *Chemical Engineering Journal*, *106*(2).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.07.014>
- Chaudhari, R. V., & Ramachandran, P. A. (1980). Three phase slurry reactors. En *AIChE Journal* (Vol. 26, Número 2). <https://doi.org/10.1002/aic.690260202>
- Cortés-Ortiz, W. G., & Guerrero-Fajardo, C. (2020). Preguntas orientadoras para la síntesis de catalizadores y su uso en reacciones de oxidación catalítica selectiva. *Revista UIS Ingenierías*, *20*(1). <https://doi.org/10.18273/revuin.v20n1-2021016>
- Cussler, E. (1997). Diffusion: Mass transfer in fluid systems: Cambridge Univ Pr. *View Article PubMed/NCBI Google Scholar*.
- Dorfman, K. D., & Daoutidis, P. (2017). Numerical Methods with Chemical Engineering Applications. En *Numerical Methods with Chemical Engineering Applications*.
<https://doi.org/10.1017/9781316471425>
- Dormand, J. R., & Prince, P. J. (1980). A family of embedded Runge-Kutta formulae. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, *6*(1). [https://doi.org/10.1016/0771-050X\(80\)90013-3](https://doi.org/10.1016/0771-050X(80)90013-3)
- García-Sánchez, J. T., Valderrama-Zapata, R., Acevedo-Córdoba, L. F., Pérez-Martínez, D., Rincón-Ortiz, S., & Baldovino-Medrano, V. G. (2023). Calculation of Mass Transfer

Limitations for a Gas-Phase Reaction in an Isothermal Fixed Bed Reactor: Tutorial and Sensitivity Analysis. *ACS Catalysis*, 13(10). <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c01282>

Graça, N. S., Pais, L. S., Silva, V. M. T. M., & Rodrigues, A. E. (2010). Oxygenated biofuels from butanol for diesel blends: Synthesis of the acetal 1,1-dibutoxyethane catalyzed by amberlyst-15 ion-exchange resin. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(15). <https://doi.org/10.1021/ie901635j>

Hanks, M. L., & Toor, H. L. (1995). Relative Importance of Macro- and Micromixing in Turbulent, Reacting Jets. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34(10). <https://doi.org/10.1021/ie00037a011>

Hayduk, W., & Laudie, H. (1974). Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. *AIChE Journal*, 20(3). <https://doi.org/10.1002/aic.690200329>

Hickman, D. A., Degenstein, J. C., & Ribeiro, F. H. (2016). Fundamental principles of laboratory fixed bed reactor design. En *Current Opinion in Chemical Engineering* (Vol. 13). <https://doi.org/10.1016/j.coche.2016.07.002>

Himmelblau, D. M. (1980). Reaction kinetics and reactor design (Butt, John B.). *Journal of Chemical Education*, 57(10). <https://doi.org/10.1021/ed057pa297.1>

Hixson, A. W., & Baum, S. J. (1941). Agitation. Mass Transfer Coefficients in Liquid-Solid Agitation Systems. *Industrial & Engineering Chemistry*, 33(4). <https://doi.org/10.1021/ie50376a011>

- Inglezakis, V. J., Balsamo, M., & Montagnaro, F. (2020). Liquid-Solid Mass Transfer in Adsorption Systems - An Overlooked Resistance? *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(50). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05032>
- Joshi, S. S., Vitankar, V. S., Dalvi, V. H., & Joshi, J. B. (2023). Solid Suspension and Solid-Liquid Mass Transfer in Stirred Reactors. En *Handbook of Multiphase Flow Science and Technology*. https://doi.org/10.1007/978-981-287-092-6_49
- Kapteijn, F., Moulijn, J. A., Emig, G., Dittmeyer, R., & Kärger, J. (1997). Kinetics and Transport Processes. En *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. <https://doi.org/10.1002/9783527619474.ch6>
- King, C. J., Hsueh, L., & Mao, K. W. (1965). Liquid Phase Diffusion of Nonelectrolytes at High Dilution. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 10(4). <https://doi.org/10.1021/jc60027a014>
- Klaewkla, R., Arend, M., & F., W. (2011). A Review of Mass Transfer Controlling the Reaction Rate in Heterogeneous Catalytic Systems. En *Mass Transfer - Advanced Aspects*. <https://doi.org/10.5772/22962>
- Koros, R. M., & Nowak, E. J. (1967). A diagnostic test of the kinetic regime in a packed bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 22(3). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(67\)80134-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(67)80134-9)
- Lal, P., Kumar, S., Upadhyay, S. N., & Upadhyay, Y. D. (1988). Solid-liquid mass transfer in agitated newtonian and non-newtonian fluids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 27(7). <https://doi.org/10.1021/ie00079a027>

Leveueur, S., Murzin, D. Y., Salmi, T., Mikkola, J. P., Kumar, N., Eränen, K., & Estel, L. (2009).

Synthesis of peroxypropionic acid from propionic acid and hydrogen peroxide over heterogeneous catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 147(2–3).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.11.045>

Levenspiel, O. (1998). *Chemical reaction engineering*. John Wiley & sons.

Li, S. (2017). Chemical Reaction and Transport Phenomena in Heterogeneous System. En *Chemical Reaction Engineering*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-410416-7.00006-9>

Liang, L., & L'Hotellier, E. (2021). *ResearchRabbit* . <https://www.researchrabbit.ai/>

Lightfoot, R. B. B. W. E. S. E. N., Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (2010). Fenómenos de transporte, 2da Edición. *John Wiley & Sons, Inc.*

Madon, R. J., & Boudart, M. (1982). Experimental criterion for the absence of artifacts in the measurement of rates of heterogeneous catalytic reactions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 21(4). <https://doi.org/10.1021/i100008a022>

Marrero-Morejón, J., & Pardillo-Fontdevila, E. (1999). Estimation of pure compound properties using group-interaction contributions. *AIChE Journal*, 45(3).
<https://doi.org/10.1002/aic.690450318>

Mears, D. (1972). Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 11(2).
<https://doi.org/10.1021/i260042a600>

Mears, D. E., & Boudart, M. (1966). The dehydrogenation of isopropanol on catalysts prepared by sodium borohydride reduction. *AIChE Journal*, 12(2). <https://doi.org/10.1002/aic.690120220>

- Medved', I., & Černý, R. (2011). Surface diffusion in porous media: A critical review. En *Microporous and Mesoporous Materials* (Vol. 142, Números 2–3). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.01.015>
- Mjalli, F. S., Shahbaz, K., & Alnashef, I. M. (2015). Modified Rackett equation for modelling the molar volume of deep eutectic solvents. *Thermochimica Acta*, 614. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.06.026>
- Mukherjee, S., & Vannice, M. A. (2006). Solvent effects in liquid-phase reactions. I. Activity and selectivity during citral hydrogenation on Pt/SiO₂ and evaluation of mass transfer effects. *Journal of Catalysis*, 243(1). <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.021>
- Pangarkar, V. G., Yawalkar, A. A., Sharma, M. M., & Beenackers, A. A. C. M. (2002). Particle-liquid mass transfer coefficient in two-/three-phase stirred tank reactors. En *Industrial and Engineering Chemistry Research* (Vol. 41, Número 17). <https://doi.org/10.1021/ie010933j>
- Passty, G. B. (1985). Elementary Applied Partial Differential Equations with Fourier Series and Boundary Value Problems . By Richard Haberman . *The American Mathematical Monthly*, 92(6). <https://doi.org/10.1080/00029890.1985.11971647>
- Perkins, L. R., & Geankoplis, C. J. (1969). Molecular diffusion in a ternary liquid system with the diffusing component dilute. *Chemical Engineering Science*, 24(7). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(69\)80075-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(69)80075-8)
- Pico, M. P., Romero, A., Rodríguez, S., & Santos, A. (2012). Etherification of glycerol by tert-butyl alcohol: Kinetic model. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(28). <https://doi.org/10.1021/ie300481d>

Pitt, A., & Webster, K. (2016). Litmaps. En 2025-01-16. <https://app.litmaps.com/>

Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O'connell, J. P. (2001). The Properties of Gases and Liquids, 5th Edition. En *Journal of the American Chemical Society* (Vol. 123, Número 27).

Satterfield, C. N., & M.I.T. (2018). Mass Transfer Heterogeneous Catalysis. *Bimetallic Nanostructures*.

Scheibel, E. G. (1954). Correspondence. Liquid Diffusivities. Viscosity of Gases. *Industrial & Engineering Chemistry*, 46(9). <https://doi.org/10.1021/ie50537a062>

Scott Fogler, H. (1987). Elements of chemical reaction engineering. *Chemical Engineering Science*, 42(10). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(87\)80130-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)80130-6)

Shen, L., & Chen, Z. (2007). Critical review of the impact of tortuosity on diffusion. *Chemical Engineering Science*, 62(14). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.03.041>

Shinnar, R., & Church, J. M. (1960). Statistical Theories of Turbulence in... Predicting Particle Size in Agitated Dispersions. *Industrial and Engineering Chemistry*, 52(3). <https://doi.org/10.1021/ie50603a036>

Sievers, C., Scott, S. L., Noda, Y., Qi, L., Albuquerque, E. M., & Rioux, R. M. (2016). Phenomena affecting catalytic reactions at solid-Liquid interfaces. *ACS Catalysis*, 6(12). <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02532>

Silva, V. M. T. M., & Rodrigues, A. E. (2006a). Kinetic studies in a batch reactor using ion exchange resin catalysts for oxygenates production: Role of mass transfer mechanisms. *Chemical Engineering Science*, 61(2), 316–331. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.07.017>

- Silva, V. M. T. M., & Rodrigues, A. E. (2006b). Kinetic studies in a batch reactor using ion exchange resin catalysts for oxygenates production: Role of mass transfer mechanisms. *Chemical Engineering Science*, *61*(2). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.07.017>
- Spencer, C. F., & Danner, R. P. (1972). Improved Equation for Prediction of Saturated Liquid Density. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *17*(2). <https://doi.org/10.1021/je60053a012>
- Suzuki, M., & Smith, J. M. (1972). Axial dispersion in beds of small particles. *The Chemical Engineering Journal*, *3*(C). [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(72\)85029-9](https://doi.org/10.1016/0300-9467(72)85029-9)
- Sykes, P., & Gomezplata, A. (1967). Particle liquid mass transfer in stirred tanks. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, *45*(4). <https://doi.org/10.1002/cjce.5450450402>
- Tarnavsky, A., Mustigman, O., Smolyansky, E., Knaan, I., & Perets, S. (2020). *Connected Papers*. <https://www.connectedpapers.com/>
- Vannice, M. A. (2005). Kinetics of catalytic reactions. En *Kinetics of Catalytic Reactions*. <https://doi.org/10.1007/b136380>
- Wakao, N., & Smith, J. M. (1962). Diffusion in catalyst pellets. *Chemical Engineering Science*, *17*(11). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(62\)87015-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(62)87015-8)
- Weisz, P. B., & Prater, C. D. (1954). Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis. *Advances in Catalysis*, *6*(C). [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60390-9](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60390-9)
- Wilke, C. R., & Chang, P. (1955). Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, *1*(2). <https://doi.org/10.1002/aic.690010222>

- Xiu, G. H., Jiang, L., & Li, P. (2000). Mass-transfer limitations for immobilized enzyme-catalyzed kinetic resolution of racemate in a batch reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39(11). <https://doi.org/10.1021/ie0003234>
- Yaws, L. C. (2003). Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds. En *Knovel* (Vol. 3, Número c).
- Yuan, G., & Keane, M. A. (2003). Liquid phase catalytic hydrodechlorination of 2,4 - dichlorophenol over carbon supported palladium: An evaluation of transport limitations. *Chemical Engineering Science*, 58(2). [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00476-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00476-1)
- Yuan, W., Hansen, A. C., Zhang, Q., & Tan, Z. (2005). Temperature-dependent kinematic viscosity of selected biodiesel fuels and blends with diesel fuel. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82(3). <https://doi.org/10.1007/s11746-005-5172-6>
- Zhan, G., Hong, Y., Lu, F., Ibrahim, A. R., Du, M., Sun, D., Huang, J., Li, Q., & Li, J. (2013). Kinetics of liquid phase oxidation of benzyl alcohol with hydrogen peroxide over bio-reduced Au/TS-1 catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 366. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.09.026>
- Zhou, L., Nguyen, T. H., & Adesina, A. A. (2012). The acetylation of glycerol over amberlyst-15: Kinetic and product distribution. *Fuel Processing Technology*, 104. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.06.001>
- Zwietering, T. N. (1958). Suspending of solid particles in liquid by agitators. *Chemical Engineering Science*, 8(3-4). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(58\)85031-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(58)85031-9)

Apéndices

Apéndice A. Consulta en bases de datos académicas

Para la búsqueda y recopilación de información relevante en este trabajo, se utilizaron diversas bases de datos científicas y académicas. A continuación, se describe el proceso general de consulta en cada una de ellas:

Tabla 10

Metodología de consulta en bases de datos

Bases de datos	Definición	Modo de acceso	Estrategia de búsqueda
Google Scholar (Google Académico)	Google Scholar es un motor de búsqueda enfocado en la literatura académica. La consulta se realizó mediante ecuaciones de búsqueda, es decir, palabras clave y operadores booleanos (AND, OR, NOT).	Disponible de forma gratuita en scholar.google.com	No se utilizaron filtros por año, en cambio, se ordenó por relevancia o número de citas.
ScienceDirect	ScienceDirect es una plataforma de Elsevier que proporciona acceso a artículos científicos revisados por pares.	A través de la biblioteca virtual de la Universidad Industrial de Santander en www.sciencedirect.com	Uso de las ecuaciones de búsqueda en el campo de búsqueda avanzada, aplicando filtros como tipo de publicación (“Review articles” “Research articles”) y disciplina (“Chemical Engineering”)
American Chemical Society (ACS)	ACS es una de las fuentes más relevantes en cuanto a publicaciones en química, ingeniería química y ciencia de materiales.	A través de la biblioteca virtual de la Universidad Industrial de Santander en pubs.acs.org	Uso de ecuaciones de búsqueda, además de filtros por tipo de publicación (“Article” “Review”) y por campo de estudio (“Kinetics, Catalysis and Reaction Engineering”).
Springer	Springer es una de las principales bases de datos interactivas, en los campos de las ciencias, la técnica, la medicina y la recopilación de archivos en línea.	A través de la biblioteca virtual de la Universidad Industrial de Santander link.springer.com	Aplicación de ecuaciones de búsqueda y filtro por tipo de publicación (“Articles” “Review”).

Las ecuaciones de búsqueda aplicadas en las bases de datos, se diseñaron para garantizar resultados asertivos, de acuerdo con la información requerida. En la siguiente tabla, se describen estas ecuaciones de búsqueda:

Tabla 11

Ecuaciones de búsqueda bibliográfica

Concepto	Ecuación de búsqueda
----------	----------------------

Ecuación de continuidad y criterios que evalúen el efecto de las limitaciones de transferencia de masa	("mass transfer limitations" OR "mass transfer resistance" OR "mass transfer controlling" OR "diffusion control" OR "effectiveness factor" OR "rate controlling steps") AND ("slurry reactors" or "two-phase reactors") AND ("batch reactor") AND ("stirred tank" or "agitated vessel")
Correlaciones del coeficiente de difusividad efectiva	("diffusivity coefficient" OR "effective diffusivity" OR "diffusion coefficient") AND ("porous media" OR "porous catalyst" OR "solid particles") AND ("liquid mixture" OR "multicomponent diffusion" OR "binary diffusion" OR "molecular diffusion")
Correlaciones de transferencia de masa interfacial líquido-sólido	("solid-liquid mass transfer" OR "solid-liquid mass transfer" OR "mass transfer coefficient" OR "Sherwood number" OR "mass transfer correlation") AND ("slurry reactors" or "two-phase reactors") AND ("batch reactor") AND ("stirred tank" or "agitated vessel").
Propiedades termodinámicas y de transporte de los líquidos puros y de la mezcla, como volumen molar, densidad y viscosidad	("thermodynamic properties" OR "transport properties") AND ("pure liquids" OR "liquid mixtures") AND ("molar volume" OR "density" OR "viscosity"). Además, fue fundamental la consulta de la documentación de Aspen Plus, simulador donde se determinaron estas propiedades.

Los artículos seleccionados fueron analizados en función de su relevancia o número de citas y su relación con la metodología que se desarrolló en este trabajo. Además, se consultaron sus referencias bibliográficas y citas mediante las herramientas Litmaps, Research Rabbit y Connected Papers.

Apéndice B. Desarrollo de la ecuación de transporte

Usualmente, la transferencia de masa en reactores por lotes es modelada macroscópicamente a través de un balance de masa aplicado al seno del líquido (Scott Fogler, 1987), que relaciona el cambio temporal de la concentración con el término de generación R_i :

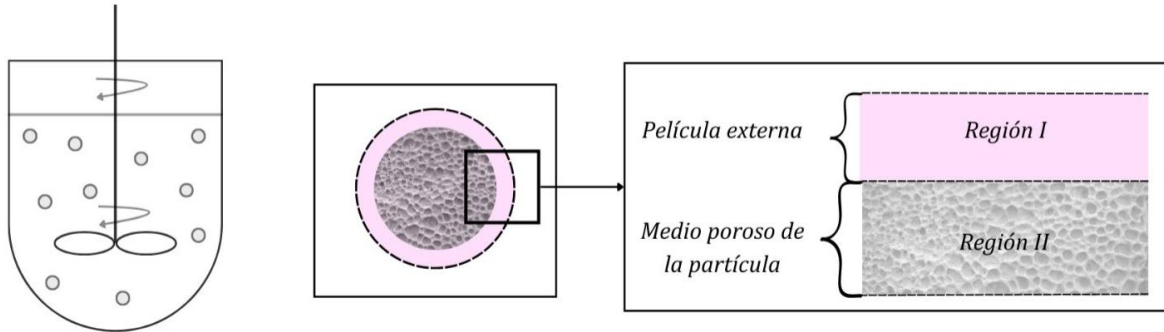
$$\frac{dC_{ib}}{dt} = R_i \quad (\text{Ec.1})$$

Donde C_{ib} es la concentración de la sustancia i en el seno del líquido. En esta ecuación, se suele asumir que la concentración medida en el seno del líquido es la misma que la concentración en la superficie del poro. Sin embargo, en una escala microscópica y mesoscópica, en los alrededores de cada una de las partículas de catalizador se presenta una disminución de la velocidad del líquido que las rodea, provocando la formación de una película viscosa (Bird et al., 2006), como se observa en la Región I de la Figura 12, donde la concentración es homogénea y las propiedades (Densidad, viscosidad y difusividad) no son necesariamente isotrópicas, apareciendo así un perfil de concentración. Cuando se tienen este tipo de películas alrededor de sólidos, Weisz y Prater sugirieron examinar la condición hidrodinámica del flujo (Weisz & Prater, 1954), ya que el desarrollo de una subcapa viscosa alrededor del sólido, donde la viscosidad juega un papel clave (Lightfoot et al., 2010), se debía al régimen turbulento en el seno del líquido.

Análogamente, en el interior de la partícula (Región II), debido a la tortuosidad de los poros, la velocidad del líquido no es la suficiente para transportarse por convección, por ende, el mecanismo de transferencia en esta región es difusivo, formándose un perfil de concentración adicional (Cussler, 1997) (Figura 13).

Figura 12

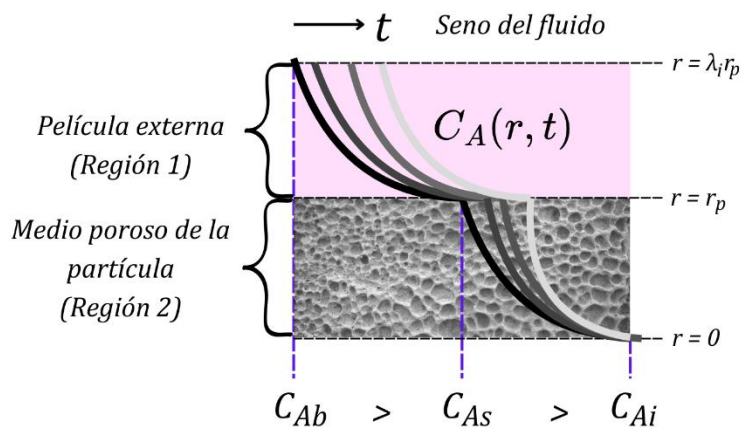
Regiones de flujo interno y externo



Además, dada la ausencia de una corriente de salida en los reactores por lotes y con base en el balance de masa macroscópico, se espera que la concentración tanto en la película externa (Región I) como en el interior de la partícula (Región II), disminuya conforme avanza la reacción, tal como se observa en la Figura 13.

Figura 13

Evolución del perfil de concentración interno y externo en el tiempo



Con base en las consideraciones mencionadas, es necesario sustituir el balance de masa macroscópico de la Ecuación 1, por un balance de masa diferencial (ecuación de continuidad) que describe la distribución de la concentración a lo largo del espacio-tiempo (Ecuación 2).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + (\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i) = R_i \quad (\text{Ec.2})$$

Donde la divergencia ($\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i$), físicamente, indica la entrada o salida de masa en el sistema con base en el sistema de coordenadas definido, en este caso, coordenadas esféricas. Por lo que, al desarrollar la divergencia, la ecuación de continuidad resulta en:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 J_{ir})}{\partial r} + \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial(J_{i\theta} \sin(\theta))}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial(J_{i\varphi})}{\partial \varphi} = R_i \quad (\text{Ec.3})$$

Simplificando la ecuación anterior, se considera que la difusión no es dispersiva, es decir, es uniforme a lo largo de los ejes angulares θ y φ , lo que implica que la densidad de flujo molar es solamente función de la coordenada radial. Obteniendo:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 J_{ir})}{\partial r} = R_i \quad (\text{Ec.4})$$

Posteriormente, esta ecuación de continuidad se aplica en las Regiones I y II, modelando la transferencia de masa, dependiendo de las consideraciones en cada región.

Apéndice C. Ajuste de la ecuación de continuidad dentro de la red porosa del catalizador

$$\varepsilon_p \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_{II} = - \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial(r^2 J_{ir})}{\partial r} \right)_{II} + (1 - \varepsilon_p) R_i \quad (\text{Ec.5})$$

Donde ε_p es la fracción volumétrica de vacío de la partícula, que en la Ecuación 5 funciona como un factor de corrección para el cambio temporal de la concentración, haciendo que este sólo corresponda al volumen vacío dentro de la partícula (volumen de los poros), que puede ser ocupado por el líquido. Simultáneamente, el término de generación acompañado por el factor $(1 - \varepsilon_p)$,

representando la fracción volumétrica sólida de la partícula, indicando que la reacción química no ocurre en el volumen total de la partícula, sino que se limita al volumen sólido de ésta. Estos factores de corrección son consecuencia de asumir la densidad de flujo molar como una cantidad promedio y de considerar matemáticamente la reacción química como homogénea.

Apéndice D. Consideraciones y aproximaciones del sistema

Tabla 12

Consideraciones y aproximaciones del sistema

Sistema	Consideraciones
Líquido y partículas de catalizador	<ul style="list-style-type: none"> • Medio continuo. • Seno del líquido perfectamente mezclado. • Solución diluida. • Sistema isotérmico e isobárico. • Turbulencia isotrópica en el seno del líquido • Propiedades isotrópicas y concentración homogénea en el seno del líquido. • Partículas esféricas de igual tamaño, es decir, no existe una distribución de partículas. • Líquido incompresible, densidad constante independiente de la posición $(\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) = 0$. • Líquido newtoniano. • Estado transitorio. • Sistema de coordenadas esférico. • Se ignoran los efectos de difusión dispersiva, eliminando los términos angulares $J_{i\theta} = J_{i\varphi} = 0$. • Se considera el llenado de los poros de la partícula.
Película externa a la partícula	<ul style="list-style-type: none"> • Mecanismo de transporte netamente difusivo $\vec{v} = 0$ (contraflujo equimolar). • Espesor de la película constante $\lambda_i \neq \lambda_i(t)$. • Coeficiente de difusividad molecular isotrópico $(\vec{\nabla} \cdot D_{i,m} = 0)$. • Reacción química inexistente.

Red porosa de la partícula de catalizador

- Reacción química descrita por una ley de potencias de orden m .
 - Partícula de catalizador macroporosa.
 - No existe una distribución en el tamaño de los poros.
 - Difusión radial como único mecanismo de transporte de masa.
 - Se promedia el mecanismo de transporte a partir del coeficiente de difusividad efectiva (Difusión de Knudsen).
 - En el balance considera el término de reacción, como si se tratase de una reacción homogénea, válido sólo si se considera la anterior aproximación.
 - Perfil de concentración simétrico.
 - El reactivo limitante puede ser o no la sustancia i .
-

Apéndice E. Modelos y correlaciones para el coeficiente de difusividad molecular y efectiva y el factor de tortuosidad

Correlación de Hayduk y Laudie (Hayduk & Laudie, 1974) para la difusividad de un soluto diluido (<10 mol%) en agua.

$$D_{ij}^0 = \frac{8.621 \times 10^{-14}}{\mu_j^{1.14} V_i^{0.589}} \quad (\text{Ec.6})$$

Correlación de Judson y colaboradores (King et al., 1965) para la difusión de un soluto diluido (<10 mol%) en cualquier solvente excepto agua

$$D_{ij}^0 = 4.4 \times 10^{-15} \frac{T}{\mu_j} \left(\frac{V_j}{V_i} \right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{L_j^{\text{vap}}}{L_i^{\text{vap}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Ec.7})$$

Correlación de Scheibel (Scheibel, 1954) para la difusión de un soluto diluido (<10 mol%) en solventes comunes como agua, benceno y metanol.

$$D_{i,j}^0 = \frac{8.2 \times 10^{-8}}{\mu_j V_i^{1/3}} \left[1 + \left(\frac{3V_j}{V_i} \right)^{2/3} \right] \quad (\text{Ec.8})$$

Correlación de Perkins y Geankopolis (Perkins & Geankopolis, 1969) para la difusividad de una mezcla concentrada multicomponente:

$$D_{i,m} \mu_m^{0.8} = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq A}}^n x_i D_{i,j}^0 \mu_j^{0.8} \quad (\text{Ec.9})$$

Donde D_{ij} [cm^2/s], es el coeficiente de difusividad molecular binario D_{ij}^0 [cm^2/s] es el coeficiente de difusividad binario a dilución infinita y L_i^{vap} [$J/kmol$] es la entalpía de vaporización de la sustancia i .

Físicamente la tortuosidad se define como la relación de la distancia real recorrida por la sustancia Δl por unidad de longitud del medio Δx (Shen & Chen, 2007), tal que así:

$$\tau = \frac{\Delta l}{\Delta x} \quad (\text{Ec.10})$$

Sin embargo, puede estimarse con correlaciones semi empíricas, como la ecuación de Wakao y Smith (Wakao & Smith, 1962)

$$\tau = \frac{1}{\varepsilon_p} \quad (\text{Ec.11})$$

Suzuki y Smith (Suzuki & Smith, 1972):

$$\tau = 1.5 - 0.5\varepsilon_p \quad (\text{Ec.12})$$

La ecuación de Beeckman, comúnmente utilizada en catálisis heterogénea (Beeckman, 1990):

$$\tau^2 = \varepsilon_p \left(1 - (1 - \varepsilon_p)^{\frac{1}{3}}\right) \quad (\text{Ec.13})$$

En cuanto al coeficiente de difusividad efectiva, se tiene la ecuación modificada con constantes empíricas para la difusión de un soluto en poros llenos de solvente, (Mukherjee & Vannice, 2006):

$$D_e = D_{i,m} \left(\frac{\varepsilon_p}{\tau}\right) (Ae^{-B\lambda t}) \quad (\text{Ec.14})$$

Donde, $\lambda = r_{molecula}/r_{poro}$, si existe una distribución de poro su radio puede promediarse a partir de $r_{poro} = 2\varepsilon_p/(a_p\rho_p)$; A y B son constantes empíricas. La siguiente correlación tiene las mismas consideraciones que la anterior, sin embargo, esta necesita de un parámetro empírico adicional P (Vannice, 2005):

$$D_e = D_{i,m} \frac{(1 - \lambda)^2}{1 + P\lambda} \quad (\text{Ec.15})$$

Apéndice F. Correlaciones del coeficiente de transferencia de masa y propiedades termodinámicas y de transporte

En principio, las correlaciones generadas a partir de la teoría de Kolmogoroff, producen coeficientes de transferencia de masa que son, exclusivamente, función de la potencia suministrada por el agitador, por unidad de masa de líquido (e [W/g]), en tanques geoméricamente similares. Sin embargo, es de vital importancia conservar esta similitud geométrica, ya que al alejarse de la

configuración geométrica del tanque donde se construyó la correlación, los valores del coeficiente de transferencia de masa empiezan a variar, así se encuentren a la misma “e” (Shinnar & Church, 1960).

Por otro lado, las correlaciones basadas en el análisis dimensional son simples, pero su aplicabilidad es limitada, ya que dependen de la geometría y el sistema líquido-sólido. Además, estudios detallados muestran que, el coeficiente de transferencia de masa varía con múltiples factores que estas correlaciones no consideran, como la velocidad del agitador y la diferencia de densidad líquido-sólido, lo que genera discrepancias significativas en sus predicciones. (Pangarkar et al., 2002).

Tabla 13

Propiedades termodinámicas de la mezcla líquida

Referencia	Correlación	Limitaciones
Correlaciones basadas en el análisis dimensional		
(Hixson & Baum, 1941)	$Sh = 0.16Re^{0.62}Sc^{0.5}$ $Sh = 2.5 \times 10^{-5}Re^{1.4}Sc^{0.5}$ <p style="text-align: center;">Donde</p> $Sh = \frac{k_s d_T}{D_{i,m}}; Re = \frac{N d_T^2 \rho_L}{\mu_L}$	$Re > 6.7 \times 10^4$ $Re < 6.7 \times 10^4$
(Barker & Treybal, 1960)	$Sh = 0.02Re^{0.833}Sc^{0.5}$ $Re = \frac{N\pi d_I^2 \rho_L}{\mu_L}$	
(Sykes & Gomezplata, 1967)	$Sh = 2 + 0.109Re^{0.38}Sc^{0.5}$ $Re = \frac{\left(\frac{N_p \text{ del impulsor}}{N_p \text{ de la turbina}}\right)^{0.33} d_I^2 \rho_L}{\mu_L}$	
(Boon-Long et al., 1978)	$Sh = 0.046Re^{0.283}Ga^{0.173}g^{-0.011} \left(\frac{d_T}{d_p}\right)^{0.019} Sc^{0.461}$	$Re = \frac{2d_p \rho_L d_T \pi^2 N}{\mu_L}$

$$Re = \frac{2d_p \rho_L d_T \pi^2 N}{\mu_L} \quad 1.1 * 10^5 < Ga < 10^6$$

$$Ga = \frac{\rho_L^2 g d_p^3}{\mu_L^2}; \vartheta = \frac{wV_{TL}}{\rho_L d_p^3}; Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{i,m}} \quad 27 < \vartheta < 2900$$

$$30 < \frac{d_T}{d_p} < 215$$

$$300 < Sc < 2000$$

Correlaciones basadas en la teoría de Kolmogoroff de turbulencia isotrópica

(Armenante &
Kirwan, 1989)

$$Sh = 2 + 0.52 Re^{0.52} Sc^{0.33}$$

$$Re = \frac{e^{0.33} d_p^{1.33} \rho_L}{\mu_L}$$

(Lal et al., 1988)

$$Sh = 2 + 0.02 Re^{0.67} Sc^{0.33}$$

$$Sh = 2 + 2.02 Re^{0.25} Sc^{0.33}$$

$$Re = \frac{\pi d_i^2 N \rho_L}{\mu_L}$$

$$Re < 8.5 \times 10^4$$

$$Sc > 1 \times 10^2$$

$$Re > 8.5 \times 10^4$$

$$Sh = 2 + 0.088 Re'^{0.67} N_{Sc}^{0.33}$$

$$Sh = 2 + 3.98 Re''^{0.25} N_{Sc}^{0.33}$$

$$Re' = \frac{\pi N D d_p \rho_L}{\mu_L}$$

$$Re' < 10^4$$

$$Re' > 10^4$$

$$Sh = 2 + 0.474 Re''^{0.67} Sc^{0.33}$$

$$Sh = 2 + 7.525 Re''^{0.25} Sc^{0.33}$$

$$Re'' = \frac{N d_p^{1.33} d_i^{1.67} \rho_L}{d_T^{0.67} H^{0.33} \mu_L}$$

$$1 < Re'' < 800$$

$$Re'' > 800$$

Donde H es la altura del líquido en el reactor [cm]

Nota. Adaptado de (Joshi et al., 2023).

Apéndice G. Cálculo de las propiedades puras

Correlación de Andrade (Poling et al., 2001) para calcular la viscosidad del líquido puro i :

$$\log_{10} \mu_i = A_i + \frac{B_i}{T} + C_i T + D_i T^2 \quad (\text{Ec.16})$$

Donde A_i , B_i , C_i y D_i son constantes empíricas del líquido.

Correlación de (Yaws, L, 2003) para calcular la densidad del líquido puro i :

$$\rho_i = A_i \left(B^{-\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n} \right) \quad (\text{Ec.17})$$

Donde A_i , B_i y n_i son parámetros empíricos del líquido.

En el caso del glicerol, estas dos correlaciones sólo aplican en el rango de temperatura de los 291.3 [K] hasta su temperatura crítica de 723 [K].

En cuanto a la estimación de las propiedades críticas puras, se utilizó el método de contribución de grupos de Joback (Marrero-Morejón & Pardillo-Fontdevila, 1999).

Apéndice H. Estimación de parámetros de la ecuación de Rackett

Dicha ecuación, está sujeta a los siguientes rangos de aplicación: $5[^\circ\text{C}] < T_{ci} < 2000[^\circ\text{C}]$; $10^5[\text{Pa}] < p_{ci} < 10^8[\text{Pa}]$; $0.1 < Z_i^{RA} < 1$

$$T_c = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{ci} V_{cj} \sqrt{T_{ci} T_{cj}} (1 - k_{ij}) / V_{cm}^2 \quad (\text{Ec.18})$$

$$k_{ij} = 1 - 8 \frac{(V_{ci} V_{cj})^{1/2}}{\left(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}\right)^3} \quad (\text{Ec.19})$$

$$\frac{T_c}{p_c} = \sum_i x_i \frac{T_{ci}}{p_{ci}} \quad (\text{Ec.20})$$

Donde Z_m^{RA} se puede estimar a partir de Z_i^{RA} , el cual se calcula a partir de un volumen molar de referencia V_{iR} (Mjalli et al., 2015).

$$Z_m^{RA} = \sum_i x_i Z_i^{*,RA} \quad (\text{Ec.21})$$

$$Z_i^{RA} = \left(\frac{V_{iR} p_i}{RT_{ci}}\right)^{1/\left[1 + \left(1 - \frac{T}{T_{ci}}\right)^{2/7}\right]} \quad (\text{Ec.22})$$

$$V_{cm} = \sum_i x_i V_{ci} \quad (\text{Ec.23})$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (\text{Ec.24})$$

Apéndice I. Determinación del factor λ_i

Para determinar el factor λ_i se lleva a cabo un balance en la ecuación de transporte de la Región 1 (Ecuación 5), asumiendo un estado *pseudoestacionario*, en otras palabras, se descarta la variación en el tiempo, obteniendo de esta manera la siguiente expresión:

$$D_{i,m} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = 0 \quad (\text{Ec.25})$$

$$CF1: C_i(r_p) = C_{is}$$

$$CF2: C_i(\lambda_i r_p) = C_{ib}$$

Inicialmente se resuelve el perfil en $t = 0$, por tanto:

$$D_{i,m} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = 0 \quad (\text{Ec.26})$$

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad (\text{Ec.27})$$

Se considera que C_i tiene la siguiente forma:

$$C_i = r^k \quad (\text{Ec.28})$$

Sustituyendo:

$$r^2 \frac{\partial^2 (r^k)}{\partial r^2} + 2r \frac{\partial (r^k)}{\partial r} = 0 C_i = r^k \quad (\text{Ec.29})$$

$$r^2(k(k-1)r^{k-2}) + 2r(kr^{k-1}) = 0$$

$$r^k(k(k-1) + 2k) = 0$$

$$r^k(k^2 + k) = 0$$

$$r^k(k(k+1)) = 0$$

Como $k \neq -\infty$, entonces $k = 0$ y $k = -1$, por lo que C_i tiene la forma:

$$C_i = C_1 + \frac{C_2}{r} \quad (\text{Ec.30})$$

Aplicando las condiciones de frontera, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$C_{ib} = C_1 + \frac{C_2}{\lambda_i r_p}$$

$$C_{is} = C_1 + \frac{C_2}{r_p}$$

Que al resolverse da como resultado el perfil externo de concentración inicial:

$$C_i = \left(\frac{\lambda_i C_{ib} - C_{is}}{\lambda_i - 1} \right) + \left(\frac{\lambda_i C_{is} - \lambda_i C_{ib}}{\lambda_i - 1} \right) \left(\frac{r_p}{r} \right) C_i = r^k \quad (\text{Ec.31})$$

Determinación del factor λ_i :

$$-D_{i,m} \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=r_p} = k_s (C_i|_{r=r_p} - C_i|_{r=\lambda_i r_p}) \quad (\text{Ec.32})$$

$$\Rightarrow -D_{i,m} \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=r_p} = k_s (C_{is} - C_{ib})$$

$$\Rightarrow \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=r_p} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\left(\frac{\lambda_i C_{ib} - C_{is}}{\lambda_i - 1} \right) + \left(\frac{\lambda_i C_{is} - \lambda_i C_{ib}}{\lambda_i - 1} \right) \left(\frac{r_p}{r} \right) \right) \Big|_{r=r_p}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=r_p} = - \left(\frac{\lambda_i C_{is} - \lambda_i C_{ib}}{\lambda_i - 1} \right) \left(\frac{r_p}{r^2} \right) \Big|_{r=r_p}$$

$$\Rightarrow -D_{i,m} \left(- \left(\frac{\lambda_i C_{is} - \lambda_i C_{ib}}{\lambda_i - 1} \right) \left(\frac{r_p}{r^2} \right) \Big|_{r=r_p} \right) = k_s (C_{is} - C_{ib})$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \left(\frac{D_{i,m}}{r_p}\right) \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_i - 1}\right) (C_{is} - C_{ib}) &= k_s (C_{is} - C_{ib}) \\ \Rightarrow \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_i - 1}\right) &= \left(\frac{k_s r_p}{D_{i,m}}\right) \\ \lambda_i &= \frac{k_s r_p}{k_s r_p - D_{i,m}} \end{aligned} \quad (\text{Ec.33})$$

Apéndice J. Metodología y algoritmo detallado de cálculo del factor de efectividad

Las Figuras 12 y 13, muestran la metodología y algoritmo diseñado para calcular el factor de efectividad externo e interno para una reacción catalítica en fase líquida en un reactor por lotes agitado e isotérmico, respectivamente.

Apéndice K. Ecuación del perfil de concentración interno en estado estacionario con una reacción química de orden uno

Siguiendo la metodología de Li (Li, 2017) para solucionar analíticamente la ecuación diferencial ordinaria no lineal, se obtiene el siguiente perfil de concentración, que puede ser diferenciable y reorganizado para encontrar otra expresión que defina el flux de transferencia de materia. Esto sólo es válido para una cinética de reacción de ley de potencias con orden uno.

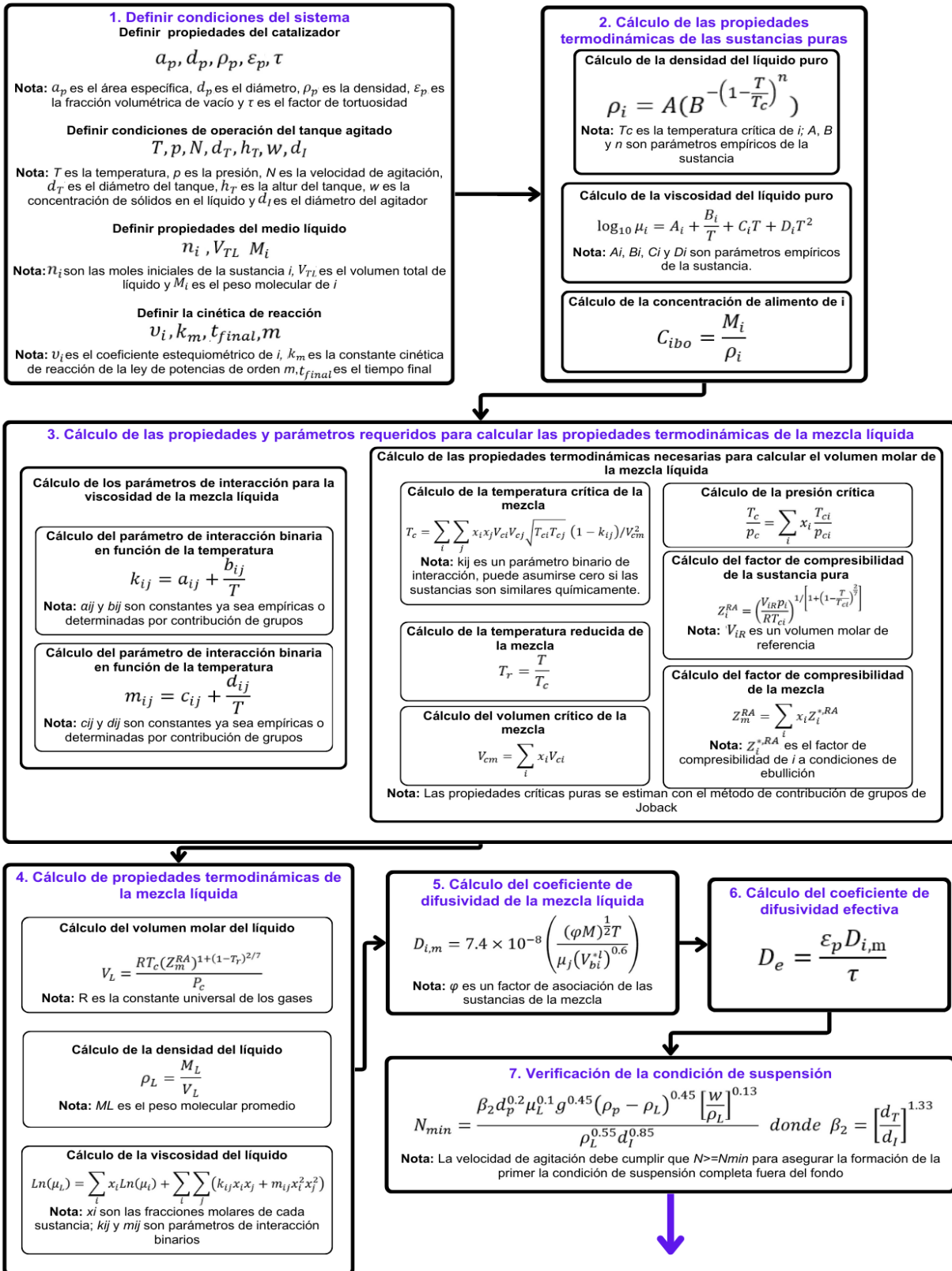
$$C_i = C_i(r_p) \frac{\sinh\left(\phi \left(\frac{r}{r_p}\right)\right)}{\left(\frac{r}{r_p}\right) \sinh(\phi)} \quad \text{donde } \phi = r_p \sqrt{\frac{k_1 \cdot w}{D_e}} \quad (\text{Ec.34})$$

Figura 14

Metodología para el cálculo de limitaciones de transferencia de masa

METODOLOGÍA PARA EL CÁLCULO DE LIMITACIONES DE TRANSFERENCIA DE MASA EXTERNAS E INTERNAS

Luis Camilo Sanabria Ardila - Diego Alejandro Rojas Salcedo
Escuela de Ingeniería Química - Universidad Industrial de Santander



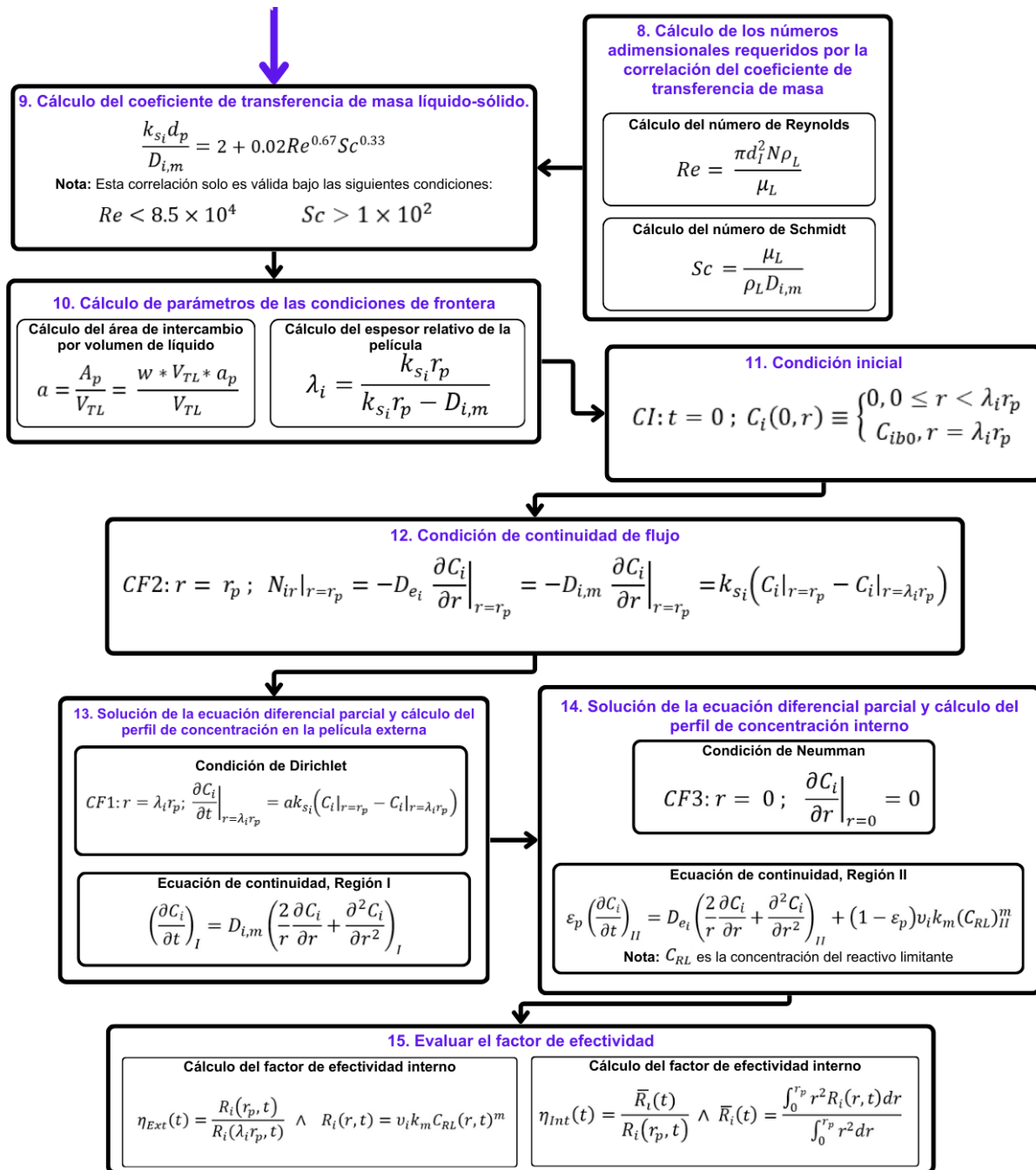
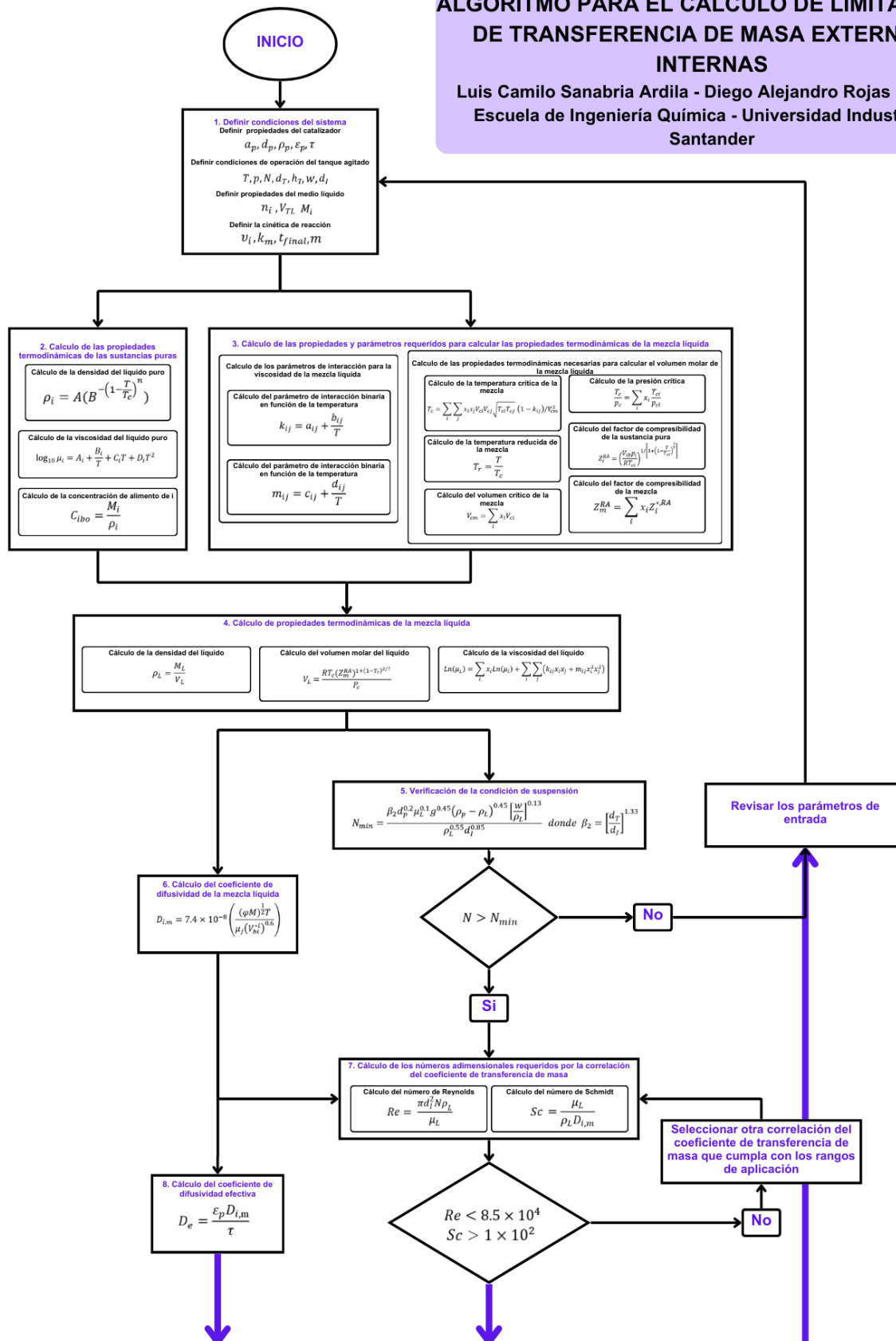
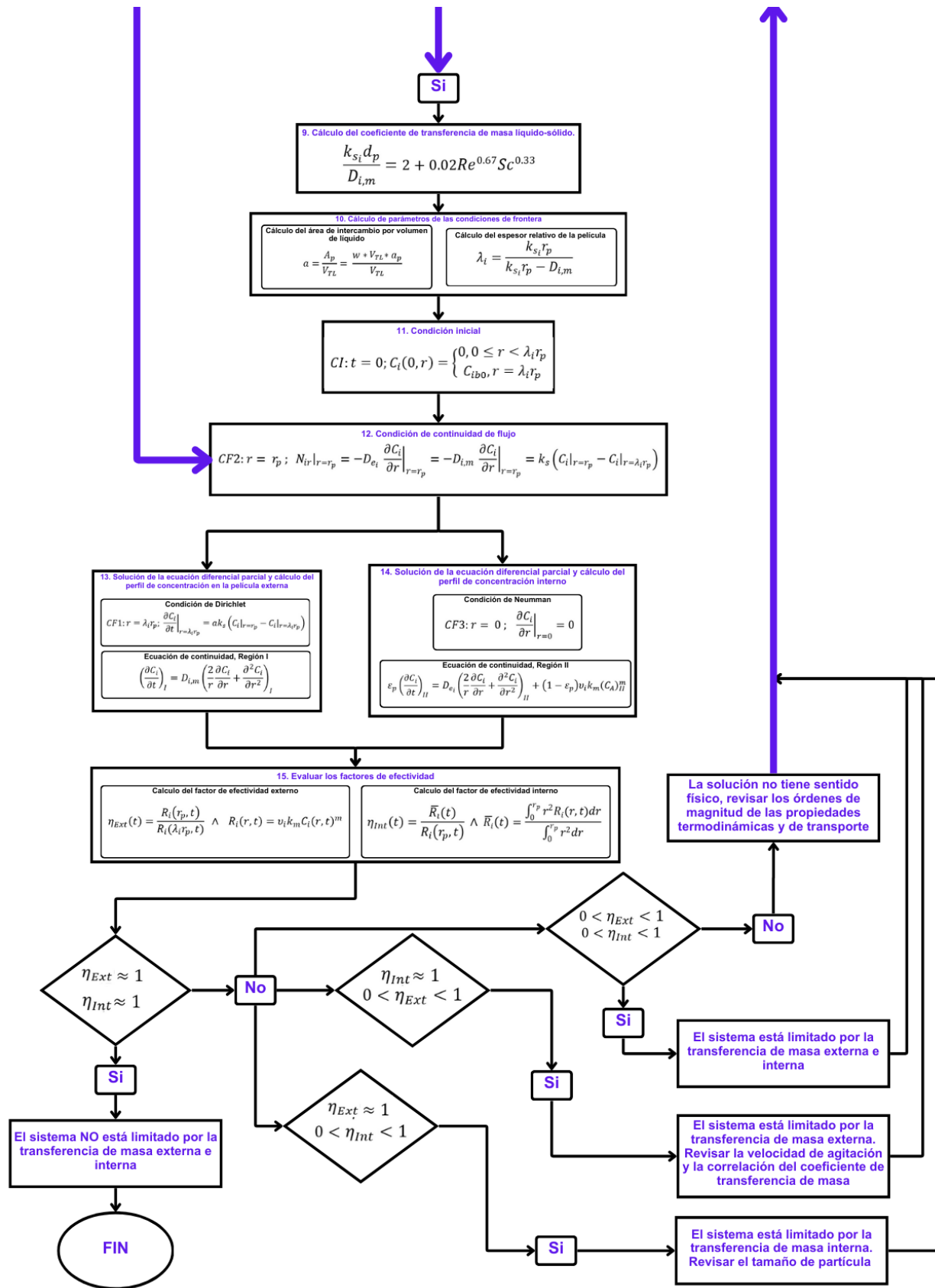


Figura 15

Algoritmo para el cálculo de limitaciones de transferencia de masa

ALGORITMO PARA EL CÁLCULO DE LIMITACIONES DE TRANSFERENCIA DE MASA EXTERNAS E INTERNAS
 Luis Camilo Sanabria Ardila - Diego Alejandro Rojas Salcedo
 Escuela de Ingeniería Química - Universidad Industrial de Santander





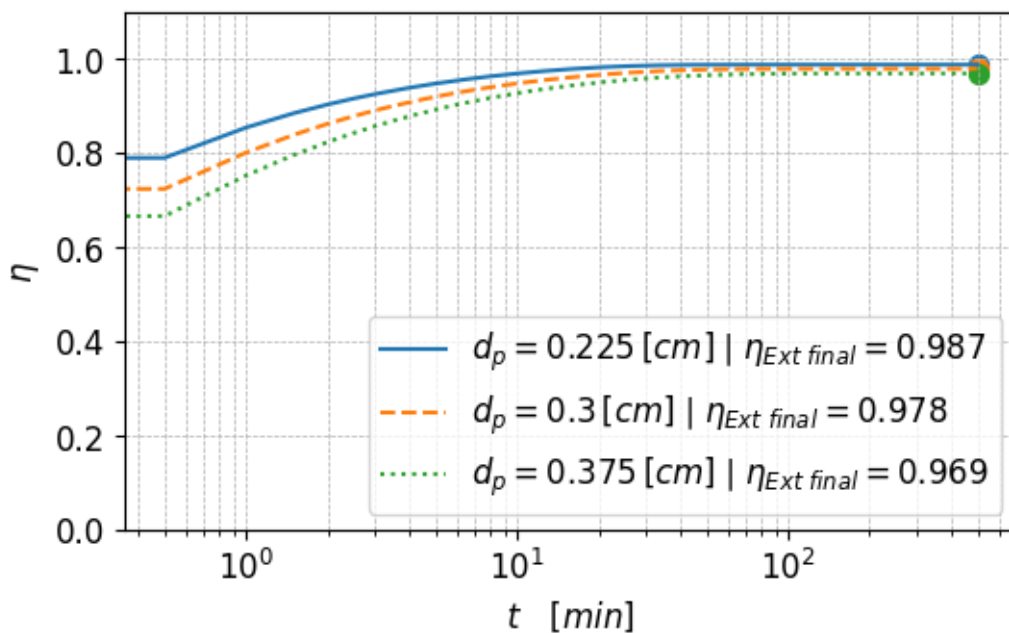
Apéndice L. Metodología de cálculo codificada en Google Colab Python 3

Adjunto se encuentra un enlace que contiene la rutina de cálculo utilizada para llevar a cabo la aplicación del algoritmo de evaluación de las limitaciones de transferencia de masa externas e internas.

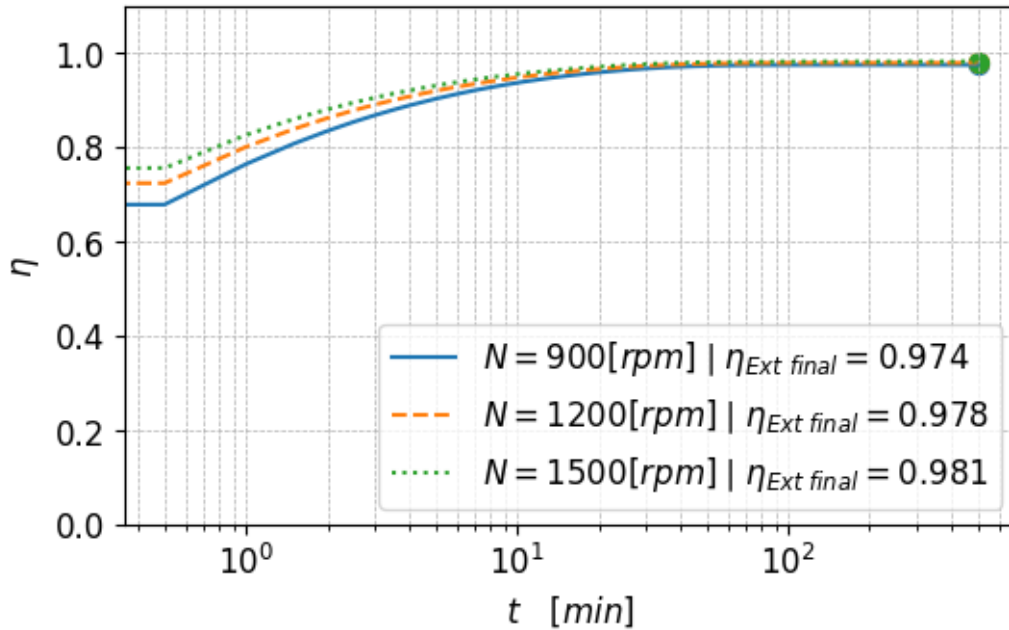
https://drive.google.com/drive/folders/1PqIEEOEnw0_NRgdOGXaM_QTPWLMNKMjy?usp=drive_link

Apéndice M. Variación del factor de efectividad externo en el tiempo**Figura 16**

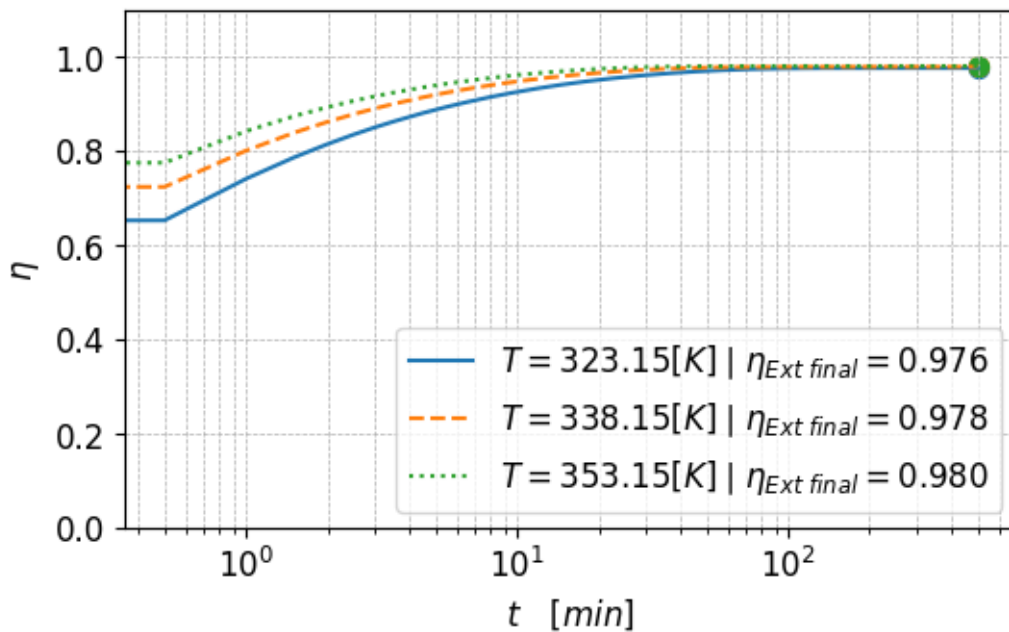
Factor de efectividad externo variando el diámetro de partícula

**Figura 17**

Factor de efectividad externo variando la velocidad de agitación

**Figura 18**

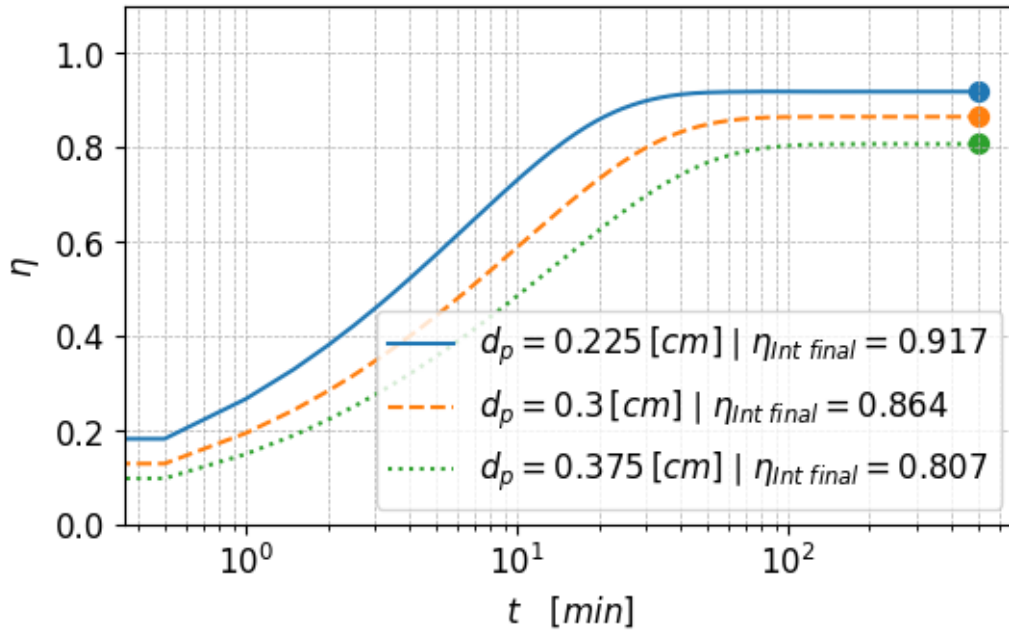
Factor de efectividad externo variando la temperatura



Apéndice N. Variación del factor de efectividad interno en el tiempo

Figura 19

Factor de efectividad interno variando el diámetro de partícula

**Figura 20**

Factor de efectividad interno variando la velocidad de agitación

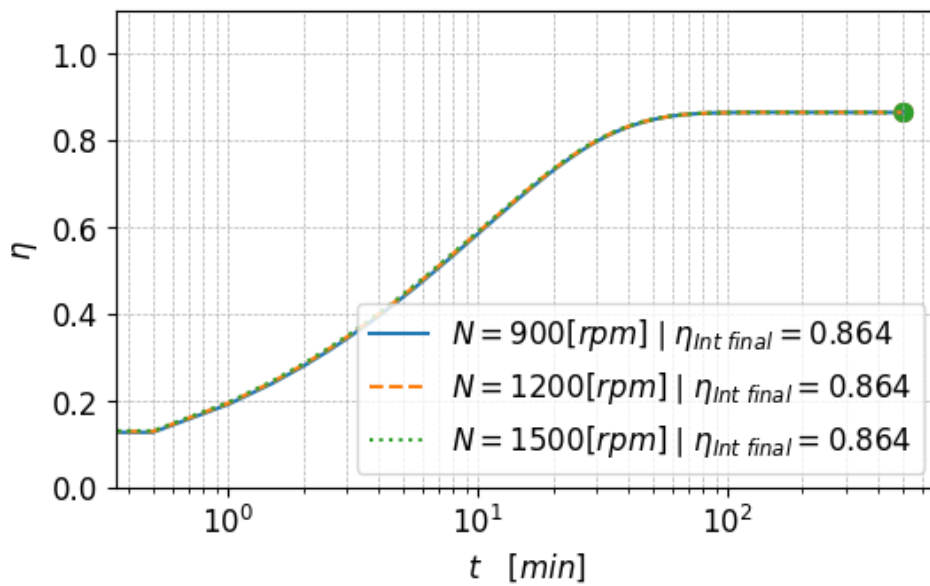
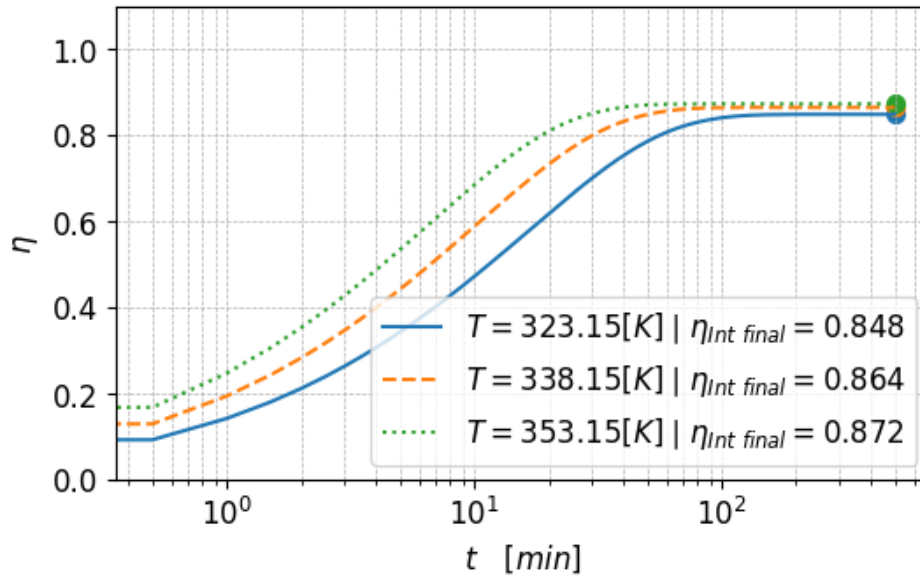


Figura 21

Factor de efectividad interno variando la temperatura



Apéndice O. Conversión de glicerol en el tiempo

Figura 22

Conversión de glicerol variando el diámetro de partícula

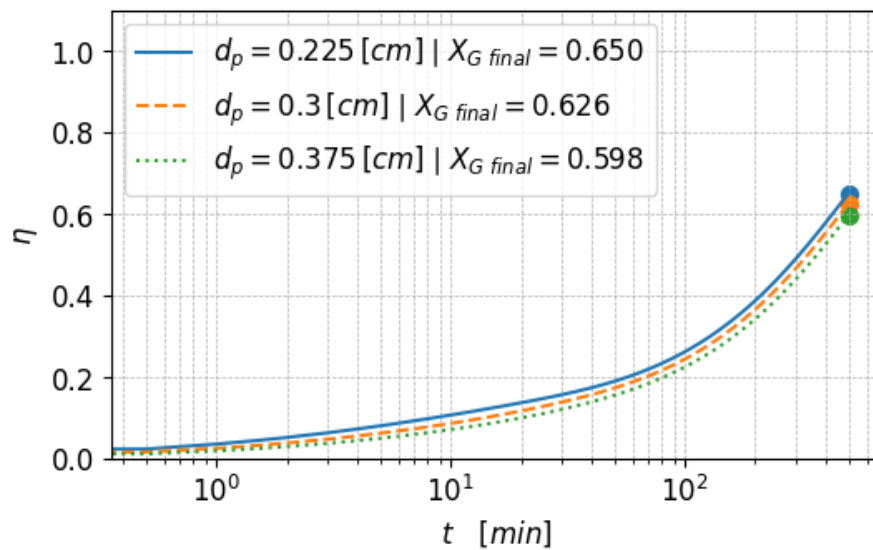
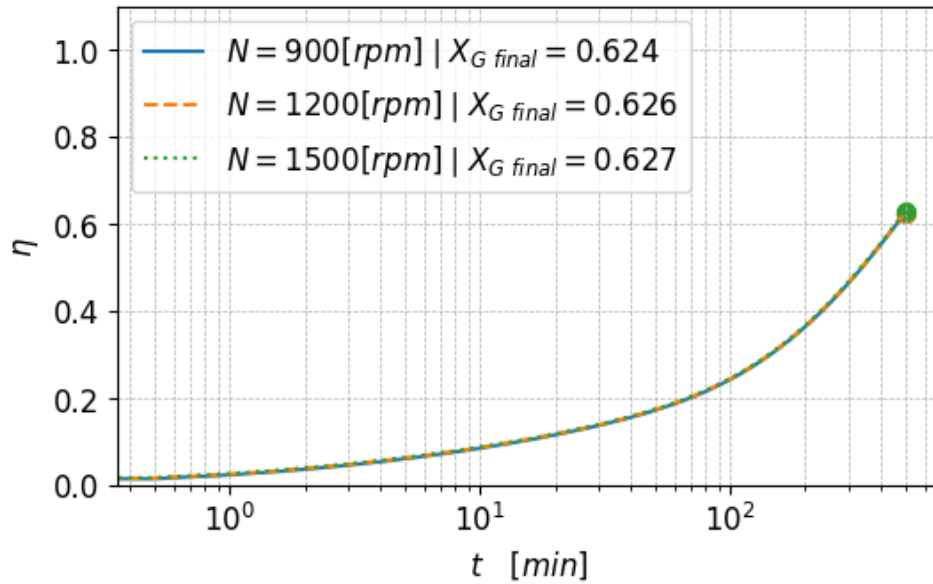


Figura 23

Conversión de glicerol variando la velocidad de agitación

**Figura 24**

Conversión de glicerol variando la temperatura

