



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

Técnicas de Cálculo Aplicadas al Estudio del
Fenómeno de Adsorción en Catálisis Heterogénea

T E S I S

Que para obtener el título de:

Ingeniero Químico

P r e s e n t a

Luis Manuel Cano Domínguez



México, D. F.

1986



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

I.	OBJETIVOS	1
II.	GENERALIDADES SOBRE ADSORCION	3
	2.1 Fenómeno	3
	2.2 Teorías	3
	2.3 Cuantificación del fenómeno de adsorción	15
	2.4 Aplicaciones del fenómeno de adsorción	32
III.	CALCULOS RELACIONADOS CON LA ADSORCION PARA EL DISEÑO DE REACTORES CATALITICOS HETEROGENEOS	33
	3.1 Estimación de propiedades de catalizadores.	33
	3.1.1 Superficie de sólido adsorbente	34
	3.1.2 Porosidad	36
	3.1.3 Distribución de radios de poro	38
	3.1.4 Radio esperado de poro	39
	3.1.5 Radio medio integral	39
	3.1.6 Radio medio de poro	41
	3.2 Mecanismos de reacción	42
	3.2.1 Análisis de los fenómenos de superficie	43
	3.2.2 Ecuaciones de velocidad en términos de concentraciones en la fase fluida	49
	3.2.3 Estimación de parámetros para establecer la rapidez global de reacción	55
	3.2.4 Predicciones cualitativas	57
	3.2.5 Efectos del cambio en la presión de opera ción	60
IV.	ESTIMACION DE ENERGIAS DE ADSORCION Y DESORCION	

MODELO GENERALIZADO DEL FENOMENO DE ADSORCION	61
4.1 Estimación de la energía de activación de ad- sorción	63
4.2 Estimación del calor de adsorción	65
V. TECNICAS DE CALCULO APLICADAS AL FENOMENO DE AD- SORCION	67
5.1 Determinación de la superficie de sólido adsorben- te	67
Programa	72
5.2 Radio medio integral	74
Programa	76
5.3 Distribución de radios de poro	
Radio esperado de poro	77
Programa	78
5.4 Estimación de parámetros para establecer la expresión de rapidez global de reacción	80
Programa	85
5.5 Aplicaciones	87
VI. SIMULACION Y ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO DE UN REACTOR QUIMICO EN EL CUAL CONTROLA EL FENOMENO DE ADSORCION	90
6.1 Operación isotérmica	92
6.2 Operación no isotérmica	98
6.3 Técnicas numéricas	100
6.4 Simulador	104
6.5 Aplicaciones	106
VII. CONCLUSIONES	112
BIBLIOGRAFIA	114

CAPITULO I

OBJETIVOS

Resulta casi imposible imaginar cuál sería el estado actual de la industria química de no haberse contado con la contribución de la catálisis heterogénea, proporcionando diversas alternativas en los procesos de transformación química.

Así mismo, el gran desarrollo que han alcanzado las computadoras, ha impulsado fuertemente la evolución de métodos numéricos para resolver problemas matemáticos en general. En particular, los paquetes de simulación de procesos se han popularizado debido a la gran facilidad con que actualmente se puede tener acceso a una terminal de computadora.

El propósito de esta tesis es hacer una revisión del fenómeno de adsorción, realizando su participación dentro de la catálisis heterogénea. Posteriormente, se procederá a la simulación y análisis de un reactor químico heterogéneo, empleándose como lenguaje de programación el BASIC versión Applesoft que es compatible con las microcomputadoras con que cuenta la Facultad. Sin embargo, la presentación de algoritmos se hará de tal manera que puedan ser aplicados en cualquier otro dispositivo de cálculo.

El enfoque que se ha dado a este trabajo, permite dirigi--
rlo a profesores y alumnos en general que deseen contar con
material de ayuda para sus asignaturas ya que, por este medio
se puede lograr una mayor comprensión de problemas y ejerci--
cios que, de otra forma resultarían oscuros y poco entendi--
bles.

CAPITULO II

GENERALIDADES SOBRE ADSORCION

2.1 Fenómeno

Quando un gas o vapor entra en contacto con una superficie sólida limpia, parte del mismo se une a la superficie en forma de una capa adsorbida. La adsorción es, por tanto, un fenómeno de concentración de las moléculas de un compuesto -- llamado adsorbato (que en este caso es el gas o vapor) por -- efectos de superficie, sobre la masa de otro llamado adsorbente.

2.2 Teorías

Aunque es posible que todos los sólidos adsorban gases -- en algún grado, la adsorción, por regla general, no es muy -- pronunciada a menos que el adsorbente posea una superficie -- considerable por unidad de masa. Los mejores adsorbentes son, por consiguiente, sólidos muy porosos que pueden adsorber volúmenes apreciables de gas. El grado de adsorción puede incrementarse aún más por activación de los adsorbentes, generalmente por calentamiento. La activación lleva en sí -- aparentemente -- una eliminación de las impurezas y conduce a la exposición de mayores superficies de adsorción libre.

Es bien sabido que existen fuerzas de atracción del tipo

van der Waals entre las moléculas y que aquellas son responsables de la existencia de estados condensados.

Las moléculas que están situadas en el seno de un sólido o líquido, están sometidas a fuerzas iguales de atracción en todas direcciones, en tanto que las situadas en la interfase sólido-aire, por ejemplo, experimentan fuerzas de atracción no equilibradas, con un empuje resultante hacia el interior.

La adsorción reduce el desequilibrio de fuerzas que existe en una superficie y, por tanto, la energía libre superficial del sistema heterogéneo. En este aspecto es similar el comportamiento tanto de las superficies sólidas como el de las líquidas. Las principales diferencias entre estas provienen del hecho de que las superficies sólidas son heterogéneas en lo que se refiere a la actividad, con propiedades que dependen en cierta medida del tratamiento previo.

Cuando ocurre la adsorción, las moléculas de gas se inmovilizan si la adsorción es localizada o su movimiento queda restringido a desplazamientos en sólo dos dimensiones. Por tanto, los procesos de adsorción van acompañados de una disminución de la entropía del sistema. Puesto que la adsorción también implica una disminución de la energía libre, de acuerdo con la ecuación termodinámica

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

el calor de adsorción, ΔH_{ads} , debe ser siempre negativo; es -

decir, todos los procesos de adsorción de gases y vapores sobre sólidos son exotérmicos. La magnitud de la adsorción -en condiciones de equilibrio- aumenta al disminuir la temperatura.

Las fuerzas que intervienen en la adsorción de gases y vapores por sólidos pueden ser: no específicas, del tipo de van der Waals, parecidas a las implicadas en la licuefacción, o bien, específicas y mucho más fuertes como las que forman los enlaces químicos. Las primeras son responsables de la adsorción física y las segundas de la quimisorción.

Adsorción Física

Este tipo de adsorción es no específica y, en cierto modo, similar a los procesos de condensación. Las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie del sólido son relativamente débiles y el calor liberado durante la adsorción es del mismo orden de magnitud que el calor de condensación, 0.5 a 5 Kcal/gmol. El equilibrio entre la superficie sólida y las moléculas de gas se alcanza rápidamente en la mayoría de las veces y es altamente reversible, debido a que los requerimientos energéticos son pequeños. La energía de activación para la adsorción física es generalmente no mayor de 1 Kcal/gmol. La fisisorción no puede explicar la actividad catalítica que presentan algunos sólidos en reacciones entre moléculas relativamente estables, debido a que no existe posibilidad de una reducción significativa en la energía de activa-

ción. Es en aquellas reacciones con baja energía de activación y que involucran especies tales como átomos y/o radicales libres, en donde la adsorción física puede jugar un papel importante. Resumiendo, la actividad catalítica de un sólido no puede ser atribuida únicamente a la fisisorción. De hecho, todos los sólidos pueden presentar adsorción física, pero no todos pueden actuar como catalizadores.

La magnitud de la adsorción física disminuye rápidamente conforme aumenta la temperatura y, generalmente es mínima por encima de la temperatura crítica del gas adsorbido. Esto es una evidencia más de que la fisisorción no es responsable de la actividad catalítica, pues un gran número de reacciones catalizadas se llevan a cabo en estas condiciones.

La adsorción física no depende en mucho de las irregularidades de la superficie, pero varía casi siempre en forma directamente proporcional a la cantidad de superficie sin cubrir. Sin embargo, este tipo de adsorción no está limitada a una capa monomolecular en la superficie del sólido, especialmente cerca de la temperatura de condensación. A medida que las capas de moléculas se adsorben una sobre otra, el proceso se asemeja más al fenómeno de condensación.

Los estudios en adsorción física se han enfocado a la determinación de propiedades de catalizadores, tales como área superficial y distribución de radios de poro.

Quimisorción

Este segundo tipo de adsorción es específico e involucra

fuerzas de mucho mayor magnitud que las encontradas en la adsorción física. Debido al alto calor de adsorción (5 a 100 -- Kcal/gmol) la energía con que cuentan las moléculas quimisorbidas puede ser sustancialmente diferente de la de las moléculas simples, por lo que la energía de activación para reacciones con moléculas quimisorbidas, es considerablemente menor -- que la necesaria para reacciones con moléculas simples. Es -- por esto que la quimisorción ofrece una explicación del efecto catalítico de las superficies sólidas.

Una característica importante de la quimisorción es que su magnitud no excederá a una capa monomolecular. Esta limitación se debe al hecho de que las fuerzas que mantienen a las moléculas en la superficie, disminuyen rápidamente con la distancia. Estas fuerzas se vuelven demasiado pequeñas como para formar el compuesto de adsorción cuando la distancia es mayor a las longitudes de enlace habituales.

La diferencia entre la adsorción física y la química puede ilustrarse con el proceso de adsorción de un gas diatómico X_2 sobre un metal M (Fig. 2.1).

La curva P representa la energía de interacción física -- entre M y X_2 . Esta incluye, inevitablemente, una contribución negativa de corto alcance (fuerza de atracción) que procede -- de las fuerzas de dispersión de London-van der Waals así como una contribución positiva de todavía más corto alcance (repulsión de Born) debida a un traslape de las nubes electrónicas. También se incluye una contribución por atracción (fuerzas de

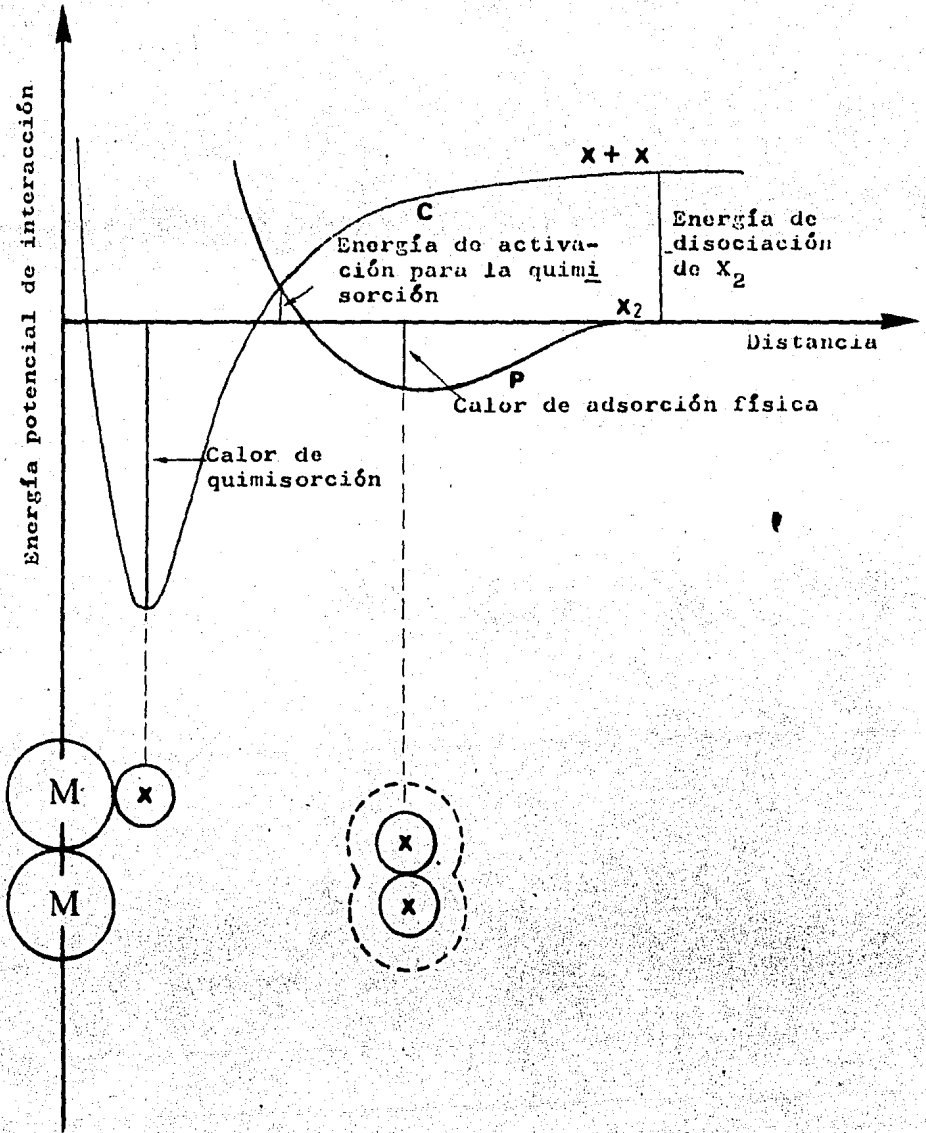


Fig. 2.1 Curvas de energía potencial para adsorción física y quimisorción

van der Waals) si existen dipolos permanentes.

La curva C representa a la quimisorción, en la que el adsorbato X_2 se disocia para dar $2 X$. Por esta razón, se representa a grandes distancias una energía igual a la energía de disociación de X_2 . La curva también está caracterizada por un mínimo relativamente profundo, que representa al calor de quimisorción situado a una distancia menor de la superficie sólida que el mínimo -relativamente poco profundo- de la curva de adsorción física.

De estas curvas se desprende que la adsorción física inicial es una característica más importante que la quimisorción misma. Si no existiera la adsorción física, la energía de activación para la quimisorción sería igual a la alta energía de disociación de las moléculas del gas adsorbato. En realidad, una molécula de gas se adsorbe primero físicamente, lo cual implica aproximarse a la superficie sólida por un camino de baja energía. La transición de adsorción física a quimisorción tiene lugar en el punto en que se cortan las curvas P y C, en donde la energía es igual a la energía de activación para la quimisorción. La magnitud de esta energía de activación depende, por consiguiente, de las formas de adsorción física y quimisorción, al ser representadas en la gráfica y, varía mucho de un sistema a otro.

Si la energía de activación para la quimisorción es apreciable, la velocidad de quimisorción a bajas temperaturas puede ser tan pequeña que en la práctica sólo se observe adsor-

ción física.

La figura 2.2 muestra cómo varía la cantidad de gas adsorbido en función de la temperatura para una presión determinada. La curva A representa el equilibrio de adsorción física y la curva B el equilibrio de quimisorción.

A bajas temperaturas, predomina la adsorción física, en tanto que a temperaturas cercanas a la temperatura crítica de el gas la quimisorción se vuelve cada vez más apreciable. -- Existe, por tanto, una zona en la cual coexisten ambos tipos de adsorción y que corresponde al rango de actividad catalítica del sólido.

La descripción fenomenológica del proceso de adsorción, puede hacerse en función de una expresión empírica, $v=f(P,T)$ donde v es la cantidad de gas adsorbido, generalmente expresada en cm^3 (medidos a condiciones normales de temperatura y -- presión) por gramo de adsorbente. Por conveniencia, usualmente se determina la isoterma de adsorción, $v = f(P)_T$.

En la adsorción física pueden intervenir tres fenómenos:

- 1) Adsorción monomolecular
- 2) Adsorción multimolecular
- 3) Condensación en poros o capilares

Con frecuencia hay una superposición de los tres y la interpretación de los estudios de adsorción puede ser complicada. Brunauer clasificó las isotermas de adsorción según los -

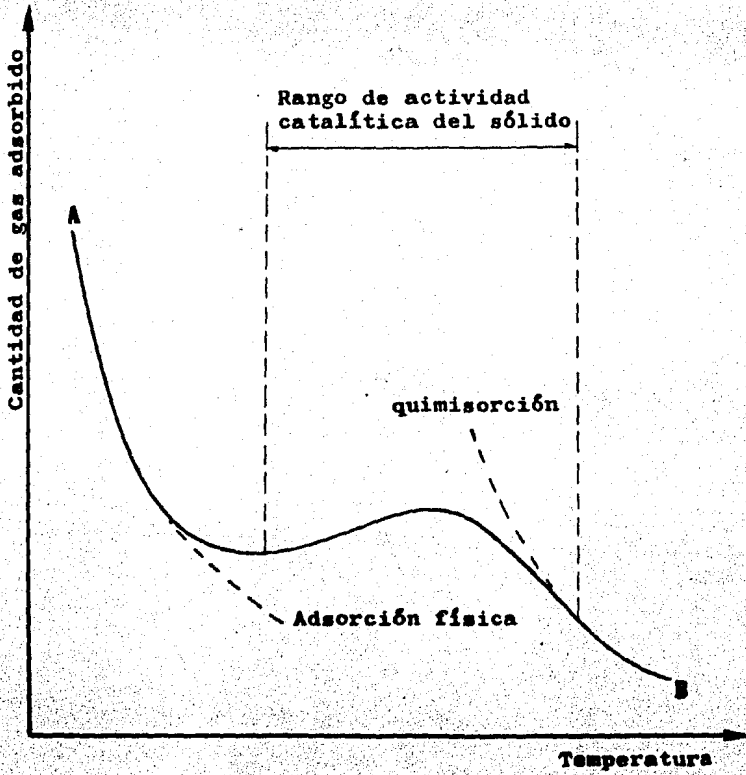


Fig. 2.2 Isobara de adsorción esquemática que indica la transición entre adsorción física y quimisorción

cinco tipos característicos que se muestran en la figura 2.3.

Las isothermas del tipo I (por ejemplo, amoniaco sobre carbón a 273 °K) muestran un aumento bastante rápido de adsorción al aumentar la presión hasta alcanzar un valor límite. Este tipo de curvas se obtienen cuando la adsorción está restringida a una monocapa. Por este motivo, las isothermas de quimisorción son aproximadamente de esta forma. También se han encontrado en casos de adsorción física de sólidos que tienen una estructura porosa muy fina.

Las isothermas del tipo II (por ejemplo, nitrógeno sobre gel de sílice a 77 °K) se obtienen con frecuencia y representan una adsorción física en multicapas sobre sólidos no porosos. Se les llama isothermas de forma sigmoide. Para este tipo de sólidos, el punto B representa la formación de una monocapa adsorbida. La adsorción física en sólidos con microporos también puede dar isothermas del tipo II. En estos casos, el punto B representa la adsorción de una monocapa en la superficie en conjunto y la condensación en los poros pequeños. El resto de la curva representa la adsorción de multicapas como para los sólidos no porosos.

Las isothermas del tipo IV (por ejemplo, benceno sobre gel de óxido férrico a 320 °K) dejan de crecer cerca de la presión de vapor de saturación y se cree que reflejan la condensación capilar en sólidos porosos con diámetros de poro efectivos generalmente entre 2 y 20 nm. El límite superior de

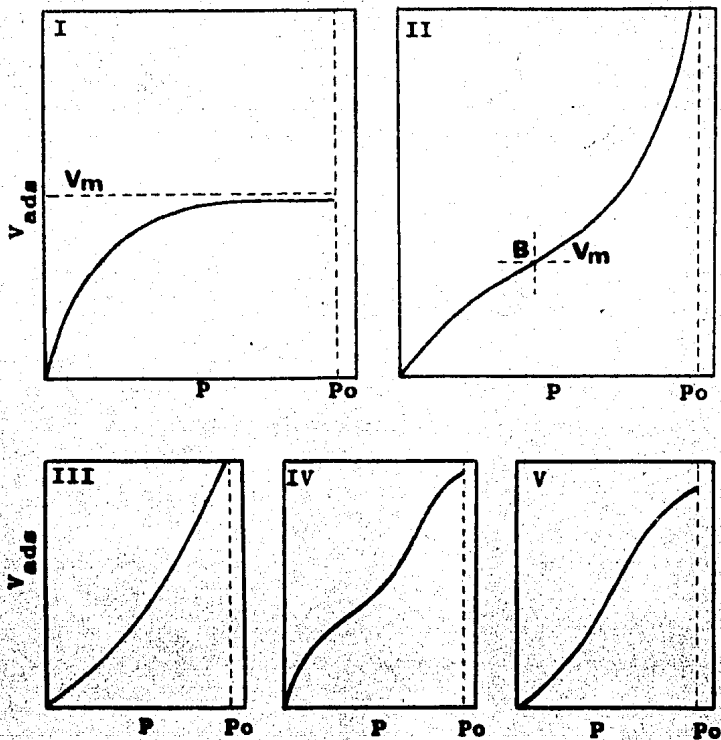


Fig. 2.3 Clasificación de Brunauer de isothermas de adsorción

P_o = Presión de vapor de saturación

adsorción viene regido principalmente por el volumen total de los poros.

Las isothermas del tipo III (por ejemplo, bromo sobre gel de sílice a 352 K) no muestran una rápida toma inicial de gas y aparecen cuando las fuerzas de adsorción en la primera monocapa son relativamente pequeñas. Algo similar ocurre con las isothermas del tipo V (por ejemplo, vapor de agua sobre carbón a 373 K). Estos comportamientos son poco frecuentes.

Energías de Adsorción

Una de las características más importantes de los modelos en los que se basan las ecuaciones de isothermas de adsorción -que posteriormente se describirán- es el hacer suposiciones respecto al calor de adsorción y al recubrimiento de la superficie. En este sentido es conveniente tener en cuenta varios factores: Las superficies sólidas son normalmente heterogéneas; por consiguiente, ya que la adsorción está favorecida en los sitios más activos, es de esperar que los calores de adsorción física de una monocapa y de la quimisorción sean menos exotérmicos a medida que el recubrimiento de la superficie aumente.

En la quimisorción puede ocurrir que las moléculas de gas adsorbato cedan o reciban electrones del sólido adsorbente. A medida que cualquiera de estos procesos continua, la subsiguiente adsorción se va haciendo cada vez más difícil y

el recubrimiento de la monocapa no se alcanza tan rápidamente. El calor de adsorción se hace menos exotérmico a medida que el recubrimiento se aproxima al de una monocapa.

Cuando se adsorbe una molécula de gas sobre una superficie sólida que ya está recubierta parcialmente por una capa monomolecular, además de la interacción con el sólido tendrá lugar una interacción lateral con las moléculas de gas adsorbido. En este sentido, cabe esperar que el calor de adsorción se haga más exotérmico a medida que aumenta el recubrimiento de la superficie.

La forma de una isoterma de adsorción física en multicapas, depende de la tendencia de cada película monomolecular adsorbida (especialmente la primera) de completarse antes de que tenga lugar la adsorción de las capas siguientes. Esta situación está favorecida si la energía de adsorción necesaria para que se complete la película es significativamente más exotérmica que la correspondiente al comienzo de las capas adsorbidas siguientes.

2.3 Cuantificación del Fenómeno de Adsorción

El fenómeno de adsorción ocurre siempre en la superficie formada cuando dos fases inmiscibles se ponen en contacto. Las moléculas adsorbidas, se encuentran en equilibrio dinámico con aquellas en la fase gas o vapor. También se puede considerar que las moléculas adsorbidas constituyen una fase adicional en la superficie de separación -una fase bidimensional.

Por tanto, se puede aplicar la regla de las fases que en este caso tiene la forma

$$P + F = C + 2 + i \quad (2.2)$$

donde P, F y C representan respectivamente, el número de fases, los grados de libertad y el número de componentes del sistema; i es el número de superficies formadas por el contacto de las fases.

Al poner un gas en contacto con un sólido se forma un sistema con dos fases y dos componentes. Si se considera que la fase sólida tiene i diferentes superficies, y se toma en cuenta la adsorción en ellas, el número de fases será $P = 2 + i$ y, de acuerdo con la ecuación (2.2) el número de grados de libertad es dos. No importa cuantos tipos diferentes de superficies haya, la concentración en cada una de ellas queda determinada a una presión y temperatura dadas. Esta conclusión concuerda con los sistemas que existen en la realidad en los que un solo adsorbente presenta, invariablemente, una gran cantidad de superficies diferentes, lo cual puede ser causado por el arreglo cristalino del mismo o incluso por contaminación.

La experiencia comprueba lo anterior, demostrando que el equilibrio de distribución de las moléculas de adsorbato entre la superficie del adsorbente y la fase gaseosa, depende de la presión, temperatura, naturaleza y área del adsorbente y la naturaleza del adsorbato. Una isoterma de adsorción mues

tra cómo la cantidad adsorbida depende de la presión de equilibrio del gas a temperatura constante. Una isobara de adsorción señala cómo la cantidad adsorbida varía con la temperatura a presión constante. Una isoterma relaciona la presión de equilibrio con la temperatura de adsorción para una cantidad dada de gas adsorbido.

La isoterma es el método más conveniente para cuantificar el equilibrio de adsorción. Las isotermas, derivadas teórica o empíricamente, pueden ser representadas por ecuaciones sencillas en las que aparece directamente cómo varía la concentración de la especie adsorbida con la presión del gas.

Aquí se presentan tres de las isotermas más conocidas y que a su vez sirvieron de base para el desarrollo de la ecuación de BET.

Isoterma de Langmuir

Langmuir (1916), basándose en la rapidez con que disminuyen las fuerzas intermoleculares al aumentar la distancia, supuso que las capas adsorbidas no deben tener un espesor mayor al de una molécula. En la actualidad, esta opinión se admite generalmente para la quimisorción y para la adsorción física a presiones bajas y temperaturas moderadamente altas.

La isoterma de Langmuir corresponde a una situación altamente idealizada, basada en las siguientes suposiciones:

1. La máxima cantidad que puede adsorberse es aquella -- que corresponde a una monocapa.

2. La adsorción es localizada y ocurre por colisión de -- las moléculas en la fase gas con los sitios vacíos.

3. La energía de las especies adsorbidas es la misma en cualquier parte de la superficie y es independiente de la -- existencia de moléculas adsorbidas a su alrededor. Eso implica que la interacción entre moléculas adsorbidas vecinalmente es despreciable, de tal forma que la probabilidad de que haya adsorción en un sitio vacío, no depende de que estén ocupados o no los espacios adyacentes. Esto sugiere que la superficie es completamente uniforme, energéticamente hablando. Dicha su posición se suele expresar, diciendo que existe un determinado número de sitios activos, todos con la misma energía y capacidad de adsorción, en tanto que el resto de la superficie no tiene ninguna.

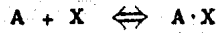
4. Las moléculas de gas se adsorben en puntos discretos en la superficie, estableciéndose sitios de adsorción. Cada -- uno de estos sitios puede acomodar únicamente a una molécula.

5. La rapidez de desorción depende solo de la cantidad -- de material en la superficie.

Dado que la adsorción se limita a la cobertura completa por una monocapa, la superficie puede dividirse en dos partes que son: la fracción cubierta por las moléculas adsorbidas -- (θ) y la fracción que se encuentra libre ($1 - \theta$).

El proceso de adsorción de un gas A sobre un sustrato X

puede ser representado de la siguiente manera:



En el equilibrio, la rapidez neta con que ocurre el fenómeno es cero.

$$r = k_{ef} C_A C_X - k_{ees} C_{A \cdot X} = 0 \quad (2.3)$$

Si C_T es el número total de centros activos,

$$1 - \theta = C_X / C_T \quad (2.4)$$

$$\theta = C_{A \cdot X} / C_T \quad (2.5)$$

y por tanto

$$k_{ef} C_A (1 - \theta) - k_{ees} \theta = 0 \quad (2.6)$$

La constante de equilibrio K queda definida como

$$K = k_{ef} / k_{ees} \quad (2.7)$$

siendo sus unidades de (concentración)⁻¹. Sustituyendo en la ecuación (2.6).

$$K C_A (1 - \theta) - \theta = 0$$

$$\theta = \frac{K C_A}{K C_A + 1} \quad (2.8)$$

La ecuación (2.8) al ser escrita en términos de la presión parcial del adsorbato, toma su forma más conocida.

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{K P}{1 + K P} \quad (2.9)$$

donde, V = volumen de gas adsorbido

V_m = volumen de gas adsorbido correspondiente a una monocapa

Esta ecuación puede manipularse de tal manera que origine expresiones de mayor aplicabilidad como son las siguientes

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{K V_m} + \frac{P}{V_m} \quad (2.10)$$

$$\frac{V}{V_m P} = \frac{K V}{V_m} + K \quad (2.11)$$

$$\frac{V_m}{V} = \frac{1}{K P} + 1 \quad (2.12)$$

de las cuales, la más empleada es la (2.10) de cuya observación resulta obvio que la relación entre P/V y P es lineal, por lo que al construir una gráfica con la variable P en las abscisas y P/V en las ordenadas, se obtendrá una recta con pendiente $(1/V_m)$ y ordenada al origen $(1/K V_m)$. De la misma expresión se deduce que la isoterma de Langmuir produce, a

presiones muy bajas, una relación lineal entre la cantidad ad sorbida y la presión de equilibrio, $V = V_m KP$. A presiones al tas, la ecuación indica que V se acerca asintóticamente al va lor de V_m . La curvatura de la isoterma a presiones interme-- dias depende del valor de K y, por tanto, de la temperatura.

Este tipo de isotermas corresponden al comportamiento -- señalado en el tipo I de la clasificación de Brunauer.

Isoterma de Freundlich

Actualmente se cuenta con abundante evidencia de que el calor de adsorción disminuye conforme aumenta la superficie - cubierta.

Tres diferentes investigadores, Freundlich, Küster y Zel dowitch, desarrollaron -por separado- ecuaciones empíricas en las que la variación en el calor de adsorción sigue una ten-- dencia logarítmica.

Lo que realmente estaban suponiendo, es que los sitios - activos se encuentran distribuidos exponencialmente con res-- pecto al calor de adsorción.

La variación del calor de adsorción con la superficie cu bierta es del tipo

$$\Delta H_{ad} = \Delta H_0 \ln \theta \quad (2.13)$$

y, si la expresión para la constante de equilibrio es

$$K \cdot A^c = \frac{-\Delta H_{ad}}{RT} \cdot A^c = \frac{-\Delta H_0 \ln \theta}{RT} \quad (2.14)$$

Sustituyendo en la ecuación (2.9)

$$\theta = \frac{PA e^{\frac{-\Delta H_0 \ln \theta}{RT}}}{1 + PA e^{\frac{-\Delta H_0 \ln \theta}{RT}}}$$

$$\theta(1 + PA e^{\frac{-\Delta H_0 \ln \theta}{RT}}) = PA e^{\frac{-\Delta H_0 \ln \theta}{RT}}$$

$$\theta + PA \theta^{\frac{-\Delta H_0}{RT} + 1} = PA \theta^{\frac{-\Delta H_0}{RT}}$$

$$\theta = PA \theta^{\frac{-\Delta H_0}{RT}} (1 - \theta)$$

$$(1 - \theta)\theta = PA \theta^{\frac{-\Delta H_0}{RT}} (1 - \theta)$$

$$\theta - \theta^2 = PA \theta^{\frac{-\Delta H_0}{RT}} (1 - \theta^2)$$

$$\theta^2 \ll 1.0$$

$$\theta = PA \theta^{\frac{-\Delta H_0}{RT}}$$

$$1 = PA \theta^{\frac{-\Delta H_0}{RT} - 1}$$

$$\theta = \left(\frac{1}{PA} \right)^{\frac{-RT}{\Delta H_0 - RT}} \left(\frac{1}{P} \right)^{\frac{-RT}{\Delta H_0 - RT}}$$

sean

$$k = \left(\frac{1}{A} \right)^{\frac{-\Delta H_0}{2H_0 \cdot RT}}; \quad n = \frac{\Delta H_0 + RT}{RT}$$

entonces

$$\frac{V}{V_m} = \theta = k P^{\frac{1}{n}} \tag{2.15}$$

donde k y n (n mayor que la unidad) son constantes empíricas.

En su forma logarítmica:

$$\log V = \log k' + \frac{1}{n} \log P \tag{2.16}$$

la isoterma de Freundlich muestra que la representación gráfica de log V como ordenada y log P como abscisa debe dar una recta con pendiente (1/n) y ordenada al origen log k'.

Esta ecuación es válida para presiones moderadas o bien -debido a que se supone que $\theta^2 \ll 1.0$ - cuando la superficie cubierta es pequeña.

Isoterma de Slygin-Frumkin o Isoterma de Tempkin

En el desarrollo de esta ecuación, se supuso que la disminución en el calor de adsorción conforme aumenta la cobertura de la superficie es lineal y no logarítmica como en la ecuación de Freundlich.

La linealidad puede deberse a distintas causas: la repulsión entre especies de adsorbato en una superficie uniforme, tanto como una intrínseca heterogeneidad de la superficie.

La variación del calor de adsorción con la superficie cubierta es del tipo

$$\Delta H_{2d} = \Delta H_0 \theta \quad (2.17)$$

y la expresión para la constante de equilibrio es

$$K = A e^{\frac{-\Delta H_0 \theta}{RT}} \quad (2.18)$$

Sustituyendo en la ecuación (2.9),

$$\theta = \frac{A P e^{\frac{-\Delta H_0 \theta}{RT}}}{1 + A P e^{\frac{-\Delta H_0 \theta}{RT}}} = \frac{V}{V_m}$$

entonces,

$$V_m = 1 + A P e^{\frac{-\Delta H_0 \theta}{RT}}$$

$$\frac{V_m - 1}{A} \left(\frac{1}{P} \right) = e^{\frac{-\Delta H_0 \theta}{RT}}$$

$$\ln \left(\frac{V_m - 1}{A} \right) \left(\frac{1}{P} \right) = \frac{-\Delta H_0 \theta}{RT}$$

$$\frac{-RT}{\Delta H_0} \ln \left(\frac{V_m - 1}{A} \right) \left(\frac{1}{P} \right) = \theta$$

Sean

$$k_1 = \frac{RT}{\Delta H_0} \quad , \quad k_2 = \frac{v_m - 1}{A}$$

Obteniéndose así, la ecuación que representa a la isoterma de Tempkin

$$\theta = k_1 \ln k_2 P \quad (2.19)$$

donde k_1 y k_2 son constantes a una temperatura dada.

Isoterma de BET

Debido a que las fuerzas que actúan en la adsorción física son del mismo tipo que las que intervienen en la licuefacción (fuerzas de van der Waals), la adsorción física, incluso en superficies planas y convexas, no está limitada a una mono capa, sino que puede continuar hasta que la superficie adsorbente quede cubierta por una capa multimolecular de líquido.

Brunauer, Emmett y Teller atacaron el problema de adsorción desde un punto de vista cinético. Enfocaron su atención en el proceso de intercambio de moléculas entre la fase gaseosa y la película adsorbida siguiendo el camino marcado por -- Langmuir. Langmuir supuso que la superficie del sólido era un arreglo de sitios de adsorción, siendo cada sitio capaz de ad

sorber una molécula. El postuló que cuando una molécula en la fase gaseosa golpea un sitio de adsorción vacío, se adsorbe ahí por un cierto periodo y después se reevapora. En 1938, -- estos tres investigadores extendieron el mecanismo de Langmuir a la segunda -y subsecuentes- capas moleculares.

Se supone que un equilibrio dinámico prevalece para cada una de las capas; en la i -ésima capa, por ejemplo, el número de moléculas que se evaporan por segundo es igual al número de moléculas que se condensan por segundo en la capa $(i - 1)$.

La ecuación se basa en la simplificación introducida al suponer que el calor característico de adsorción del vapor en cuestión, sirve para la primera monocapa, en tanto que el calor de licuefacción del vapor es válido para las siguientes monocapas.

Se presenta el desarrollo de esta ecuación.

Sea $s_0, s_1, s_2, \dots, s_i$ la superficie cubierta por 0, 1, 2, ..., i capas de moléculas adsorbidas. En el equilibrio, la rapidez de condensación sobre s_0 es igual a la rapidez de evaporación en s_1 .

$$s_1 s_0 = s_1 s_1 \exp\left[\frac{-E}{RT}\right] \quad (2.20)$$

La primera suposición de la teoría es clara: a, b y E -- son independientes del número de moléculas adsorbidas en la --

primera capa.

En condiciones de equilibrio, el principio de reversibilidad microscópica requiere que todos los procesos que tienen lugar en la superficie (evaporación, condensación) estén equilibrados con procesos inversos de igual magnitud y frecuencia. Por tanto, el resultado neto para la primera capa es que la rapidez de condensación sobre ella es igual a la evaporación en la segunda.

$$s_2 p s_1 = b_2 s_2 \exp \left[\frac{-E_2}{RT} \right] \quad (2.21)$$

Este argumento se aplica a las i capas.

El area total S del sólido es la suma de todas las areas cubiertas por monocapas de gas, i.e., la suma de los valores s_i .

$$S = \sum_{i=0}^{\infty} s_i \quad (2.22)$$

en tanto que el volumen de gas adsorbido es

$$V = \frac{V_m}{S} \sum_{i=0}^{\infty} i s_i \quad (2.23)$$

de manera que

$$\frac{V}{V_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i s_i}{\sum_{i=0}^{\infty} s_i} \quad (2.24)$$

Las sumatorias indicadas pueden realizarse haciendo ciertas simplificaciones. Primero, se supone que los calores de adsorción de las capas segunda, tercera ... e i-ésima, son iguales entre sí y al calor de licuefacción del adsorbato $E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L$. Así mismo, considérese que:

$$\frac{b_i}{s_i} = \frac{b_1}{s_1} \dots \frac{b_i}{s_i} = g \text{ cte.}$$

y $\epsilon_i = E_i / RT$ (2.25)

Expresando s_1, s_2, \dots en términos de s_0 ,

$$\begin{aligned} S_1 &= \left(\frac{g}{b_1}\right) p s_0 \exp \epsilon_1 \\ S_2 &= \frac{g}{b_1} s_0 \exp \epsilon_L \\ S_i &= S_0 \frac{g^i}{b_1} [\exp(\epsilon_1 - \epsilon_L)] \left(\frac{p}{p_0}\right)^i \exp \epsilon_i \end{aligned} \quad (2.26)$$

Se hace el siguiente cambio de variables:

$$y = \frac{g}{b_1} p \exp \epsilon_1 ; \quad x = \frac{p}{p_0} \exp \epsilon_L ; \quad c = \frac{p}{p_0} \quad (2.27)$$

Sustituyendo s_i en la ecuación (2.24)

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c s_0 \sum_{i=1}^{\infty} x_i}{s_0 (1 + c \sum_{i=1}^{\infty} x_i)} \quad (2.28)$$

dado que

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{1-x} \quad (2.29)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} i x^i = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (2.30)$$

entonces:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c x}{(1-x)(1-x+c x)} \quad (2.31)$$

Como se observa, este modelo de superficie es capaz de aceptar un número infinito de capas adsorbidas. Por ende, cuando $p = p_0$ (donde p_0 es la presión de vapor de saturación) el volumen adsorbido debe ser infinito. Esto es, x debe ser igual a la unidad cuando se llega a la saturación, de modo que $(p_0/g \exp = 1)$ y $x = p/p_0$. Se puede escribir la ecuación (2.31) en términos de las presiones como:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c p}{(p_0 - p)[1 + (c-1)p/p_0]} \quad (2.32)$$

A presiones bajas c es mucho mayor que la unidad y,

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c (p/p_0)}{1 + c (p/p_0)} \quad (2.33)$$

Se puede convertir esta expresión en otra más conveniente, obteniéndose así la forma más conocida -y útil- de la isoterma de BET.

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)}{V_m c} \frac{p}{p_0} \quad (2.34)$$

La ecuación (2.34) representa a las isotermas del tipo II en la clasificación de Brunauer.

También se observa que si se traza la representación gráfica de $p/V(p_0 - p)$ en función de p/p_0 , se tendrá una línea recta cuya ordenada al origen es $1/V_m c$ y su pendiente es $-(c - 1)/V_m c$.

Como se ha señalado, el objetivo principal de la ecuación de BET consiste en describir a las isotermas del tipo II además, para presiones bajas se reduce a la ecuación de Langmuir. Las isotermas del tipo III se dan en circunstancias poco frecuentes para las que la adsorción de una monocapa es menos exotérmica que la licuefacción; es decir, c es menor que la unidad.

La ecuación de BET también puede modificarse de forma que sea aplicable al caso de sólidos porosos. Si la adsorción se limita a n capas moleculares (donde n está limitado por el tamaño de los poros) se obtiene la ecuación:

$$V = \frac{V_m c x}{1-x} \frac{1 - (n+1)x^n + n x^{n+1}}{1 + (c-1)x - c x^{n+1}} \quad (2.35)$$

donde $x = p/p_0$.

La ecuación (2.35) puede ser considerada como una ecuación general que incluye como casos especiales a la ecuación de BET estándar (2.34) haciendo $n = \infty$ y la ecuación de Langmuir (2.9) haciendo $n=1$.

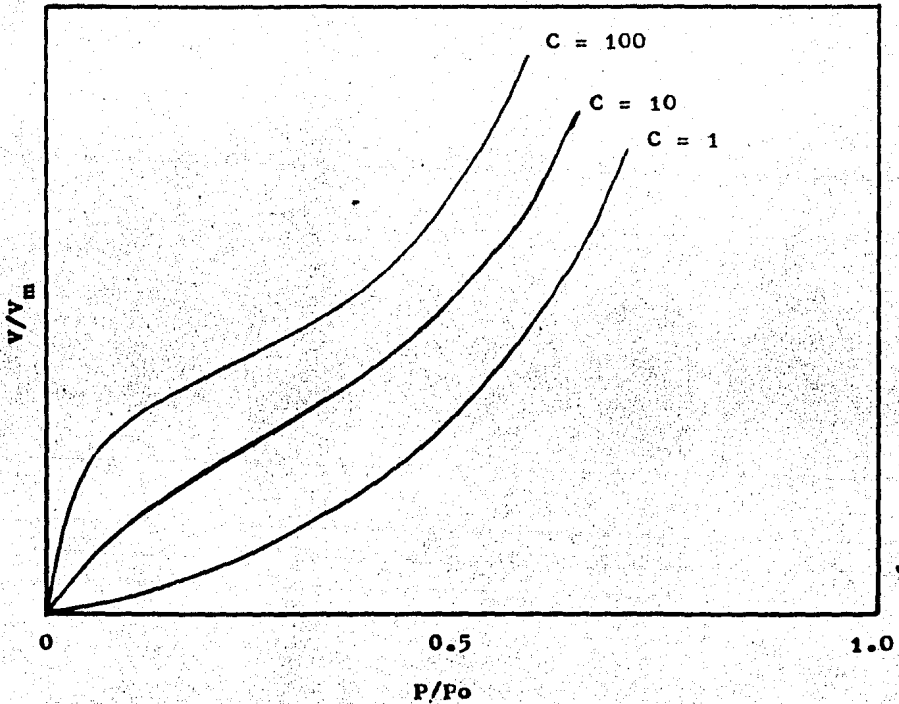


Fig. 2.4 Isotermas de BET

2.4 Aplicaciones del Fenómeno de Adsorción

El fenómeno de adsorción cuenta con un gran número de -- aplicaciones; sin embargo, es posible ubicar su máxima utilidad en dos grandes campos:

1) Operaciones de transferencia de masa sólido-fluido

En este caso, se explota la capacidad de ciertos sólidos para hacer que sustancias específicas de una mezcla se concentren en la superficie de los mismos. Así, se encuentra que la adsorción se utiliza para deshumidificar aire y otros gases, para eliminar olores e impurezas desagradables de gases industriales como H_2S , SO_2 , para recuperar vapores valiosos de disolvente a partir de mezclas diluidas con aire y otros gases, así como para fraccionar mezclas de gases de hidrocarburos -- que contienen sustancias como metano, etileno, etano, propileno y propano.

2) Catálisis heterogénea

Es precisamente, debido a que la adsorción juega un papel importante dentro de la catálisis heterogénea que se originó este trabajo. A lo largo de estos primeros capítulos se han mencionado algunos aspectos que confirman lo anterior y -- en los capítulos posteriores se encontrará información más detallada.

CAPITULO III
CALCULOS RELACIONADOS CON LA ADSORCION PARA EL DISEÑO DE
REACTORES CATALITICOS HETEROGENEOS

3.1 Estimación de propiedades de catalizadores

En la selección de un catalizador, la meta a alcanzar no es encontrar un sólido ideal sino el óptimo para el tipo de proceso en que se va a emplear.

La optimización de un catalizador industrial se define como la mejor combinación de propiedades físicas y químicas.

En esta sección se plantea el estudio de las propiedades que suelen caracterizar a los catalizadores y que resultan de mayor utilidad para este trabajo:

- a) Superficie de sólido adsorbente
- b) Porosidad
- c) Distribución de radios de poro
- d) Radio esperado de poro
- e) Radio medio integral
- f) Radio medio de poro

En la práctica, los estudios de optimización conducen a establecer una jerarquía entre las propiedades y características deseadas, cuyo conocimiento permite orientar mejor los esfuerzos de los grupos de investigadores encargados del desarrollo del proceso de preparación.

3.1.1 Superficie de sólido adsorbente

Para la mayoría de los catalizadores porosos, la contribución más importante a la superficie total la proporcionan los poros. La forma de medir la superficie específica de un sólido se basa en la determinación de las isothermas de adsorción física que se acostumbra representar en términos del volumen de gas adsorbido a condiciones normales de temperatura y presión, en función de la relación P/P_0 en donde

P : presión del adsorbato

P_0 : presión de saturación

Aunque la ecuación de BET es claramente criticable debido al modelo de adsorción simplificado en que se basa, sin embargo se ajusta a muchos casos de adsorción en multicapas experimentales, especialmente a presiones entre $0.05P_0$ y $0.35P_0$ que es el intervalo en que generalmente se alcanza la formación de la monocapa.

En general, la monocapa se cubre con valores de P/P_0 cercanos a 0.1. A partir de este valor comienzan a formarse las multicapas, hasta llegar a los valores de P/P_0 aproximadamente iguales a 0.4 en los que se inicia el fenómeno de condensación capilar.

La capacidad de la monocapa V_m es un parámetro muy interesante, puesto que puede utilizarse para calcular el área de la superficie de un adsorbente si se conoce el área efectiva que ocupa cada molécula de adsorbato.

Como se explicó en el capítulo II, la representación ---

gráfica de la ecuación (2.34) da lugar a una línea recta con pendiente $(c - 1)/V_m c$ y ordenada al origen $1/V_m c$, de donde:

$$V_m = \frac{1}{\text{Pendiente} + \text{Ordenada al origen}} \quad (3.1)$$

El volumen V_m puede ser traducido al número de moléculas adsorbidas. Sin embargo, para determinar la cantidad de superficie adsorbente es necesario conocer cuál es el área cubierta por una molécula. Si esta es a , la superficie total por -- unidad de masa de sólido adsorbente está dada por:

$$S_g = \left[\frac{V_m N_0}{m V} \right] a \quad (3.2)$$

en donde,

N_0 = número de Avogadro

V = volumen molar (22400 cm³/ gmol a CNTP)

m = masa del sólido

y se propone que

$$a = 1.091 \left[\frac{M}{N_0 \rho} \right]^{1/3} \quad (3.3)$$

siendo

ρ = densidad del adsorbato a las condiciones de trabajo

M = peso molecular del adsorbato.

El adsorbato de uso más frecuente es el nitrógeno a su temperatura de ebullición (-195.8°C), para el cual la expresión se reduce a:

$$S_g = 4.35 V_m \text{ en } m^2 g^{-1} \quad (3.4)$$

3.1.2 Porosidad

La cuantificación de la porosidad de un catalizador se basa en la determinación del volumen vacío o volumen de poros del mismo.

El volumen vacío del catalizador puede ser estimado sometiendo a ebullición una muestra de peso conocido, sumergida en un líquido que puede ser agua, CCl_4 , o bien algún hidrocarburo. De este modo se expulsa el aire contenido en los poros y es reemplazado por el líquido con lo cual aumenta su peso. La diferencia entre los pesos inicial y final ($W_f - W_i$) se puede relacionar con el volumen de poros de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$V_g = \frac{W_f - W_i}{\rho_l W_i} \quad (3.5)$$

donde

ρ_l = densidad del líquido

V_g = volumen vacío por unidad de masa de catalizador

Un procedimiento más preciso es el método de helio-mercu

rio, el cual consiste en colocar una muestra de catalizador - de peso conocido (W), en una cámara con atmósfera de helio. - El volumen ocupado por el helio (V_{He}) es igual al volumen de la cámara no ocupada por el catalizador mas el volumen vacío (V_g). Posteriormente, se purga el helio y se introduce mercurio a presión atmosférica. Como el mercurio en estas condiciones, no penetra en los poros de la mayoría de los catalizadores, el volumen que ocupa (V_{Hg}) corresponde únicamente al que se encuentra alrededor del catalizador y, por lo tanto

$$V_g = \frac{V_{He} - V_{Hg}}{W} \quad (3.6)$$

La porosidad del catalizador (ϵ_p) se define como la fracción vacía,

$$\epsilon_p = \frac{\text{Volumen vacío}}{\text{Volumen total}} \quad (3.7)$$

Para una partícula de masa m_p

$$\epsilon_p = \frac{m_p V_l}{m_p V_l + \frac{m_p}{\rho_s}} \quad (3.8)$$

donde ρ_s es la densidad real del sólido.

Los valores de ϵ_p son del orden de 0.5, lo que indica -- que la partícula es sólo un 50% material sólido. Dado que la -

fracción vacía global en lechos empacados es aproximadamente de 0.4, una regla heurística para reactores catalíticos de lecho fijo es que un 30% es volumen vacío debido a poros, 30% es catalizador sólido y soportes, y un 40% es volumen vacío entre partículas de catalizador. Sin embargo, algunos catalizadores pueden mostrar características muy diferentes a estas

3.1.3 Distribución de radios de poro

El espacio vacío de un catalizador se debe a la gran cantidad de poros que contiene, sin que ellos tengan ninguna uniformidad en tamaño, forma ni longitud, encontrándose, normalmente, interconectados.

Dentro de la catálisis heterogénea existen fenómenos que se ven fuertemente influenciados por el tamaño y distribución de los radios de poro, por lo que resulta de interés el estudio de estos dos aspectos.

El método más conocido para determinar la distribución de radios de poro es la técnica de penetración de mercurio. Este método se basa en el hecho de que el mercurio tiene una tensión superficial tal que no moja a la mayoría de los catalizadores. Esto significa que la presión requerida para que penetre el mercurio en los poros depende, de manera inversamente proporcional del radio de poro, de acuerdo con la ecuación:

$$r = \frac{8.75 \times 10^5}{P} \quad (3.9)$$

donde,

r = radio de poro en Å

P = presión requerida en psi

Por tanto, una vez determinada experimentalmente una curva de penetración de mercurio en el sólido en función de la presión externa aplicada, es posible transformar la relación en una de volumen de penetración en función del tamaño de poro.

El volumen de penetración para cualquier poro de radio r es el volumen de poros mayores que r . La derivada de esta curva $\Delta V/\Delta r$ es el volumen de poros con radios comprendidos entre r y Δr dividido entre Δr ; es decir, es la función de distribución de radios de poro (ver Fig. 3.1) .

3.1.4 Radio esperado de poro

Haciendo referencia a la figura 3.1, es posible obtener, a partir de la curva de distribución, el valor más probable - del radio (radio esperado de poro) marcado esquemáticamente - como REP. Es posible obtener un valor de REP para macroporos y otro para microporos.

3.1.5 Radio medio integral

A partir del teorema del valor medio,

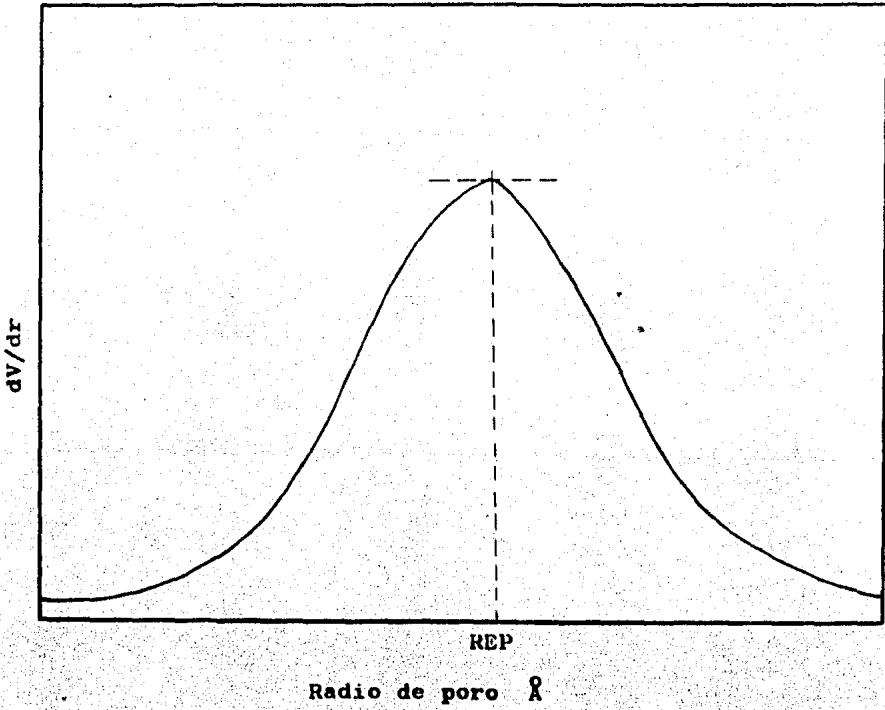


Fig. 3.1 Distribución de radios de poro

$$\bar{f}(x) = \frac{\int_a^b f(x) dx}{b-a}$$

se puede calcular el valor del radio medio integral:

$$\bar{r} = \frac{\int_0^{V_g} r dV}{V_g} \quad (3.10)$$

Es decir, se está obteniendo un radio medio ponderado a lo largo del intervalo $(0, V_g)$, siendo V_g el volumen vacío.

1.3.6 Radio medio de poro

Este concepto se basa en la suposición de que un catalizador consta de poros con geometría cilíndrica y sin interconexiones. La relación superficie a volumen para este poro altamente idealizado es:

$$\frac{S_g}{V_g} = \frac{2}{\bar{r}}$$

en la cual \bar{r} representa el radio medio de poro

$$\bar{r} = \frac{2V_g}{S_g} \quad (3.11)$$

Para sistemas porosos monodispersos (en donde solo existen macro o microporos) el radio medio de poro y el radio medio integral resultan ser muy similares.

3.2 Mecanismos de Reacción

Para el desarrollo de las ecuaciones de velocidad, se ha propuesto que cuando una reacción es catalizada por un sólido la reacción ocurre en la superficie del catalizador, teniendo en cuenta la reacción de moléculas o átomos que son adsorbidos por actividad en la superficie.

Un catalizador aumenta la velocidad de reacción por su habilidad de adsorber los reactivos, cambiando la trayectoria de la reacción en forma tal que la energía de activación es menor que su valor si la reacción no fuera catalítica.

Para que un reactivo en la fase fluida pueda ser convertido catalíticamente a producto, es necesario que el reactante sea transferido de su posición en el fluido a la interfase catalítica, siendo adsorbido en la superficie para que se forme el producto adsorbido. Este se desorberá para transferirse de la interfase a su posición en la fase fluida. La velocidad con que ocurren los procesos influirá en la distribución de concentraciones en el sistema, jugando un papel importante en la obtención de la velocidad neta de reacción. Debido a los mecanismos involucrados, es conveniente clasificar estas etapas en la forma siguiente:

- 1) La transferencia de masa de reactivos a la superficie y de la superficie exterior al fluido.
- 2) La transferencia difusional y de flujo de reactivos y productos dentro y fuera de la estructura porosa del catalizador, cuando la reacción toma lugar en las superficies internas.

- 3) La adsorción activa de reactivos y desorción de productos en la interfase catalítica.
- 4) La reacción en la superficie de los reactivos adsorbidos para formar productos adsorbidos.

La primera etapa se determina por las características de flujo del sistema, tales como la masa velocidad, el tamaño de partícula, así como por las características difusionales del fluido. La segunda, depende altamente del grado de porosidad del catalizador, las dimensiones de los poros, el grado de interconexión de los mismos y el tamaño de partícula.

Las dos últimas etapas se conocen genéricamente como fenómenos de superficie y se ven influenciados por la naturaleza y extensión de la superficie catalítica y por las energías necesarias para la adsorción, la reacción en la superficie y la desorción. Son precisamente estos aspectos los que interesan al presente trabajo.

3.2.1 Análisis de los fenómenos de superficie

De acuerdo con lo anterior, los fenómenos de superficie presentes en una reacción catalítica heterogénea son:

- a) Adsorción
- b) Desorción
- c) Reacción química

Cuando se estudian los fenómenos de superficie, se aplica la teoría de pasos en serie y el concepto de paso controlante para obtener información de qué paso es el que está ri-

giendo el proceso.

A continuación se presentan las expresiones de rapidez para cada uno de los tres mecanismos, mismas que posteriormente serán combinadas para obtener expresiones globales.

Adsorción

La adsorción activa es una reacción específica entre el adsorbato y la superficie del material adsorbente y posee características de una reacción química reversible,



Si \bar{C} es la concentración en la superficie expresada en moles por gramo de catalizador, y si \bar{C}_m es la concentración correspondiente a una capa monomolecular, entonces la velocidad de adsorción en moles/(seg)(g catalizador) es,

$$r_s = k_a C_A (\bar{C}_m - \bar{C}) \quad (3.12)$$

donde k_a es la constante de velocidad de adsorción y C_A es la concentración del adsorbato en la fase gas. De manera similar la rapidez de desorción es,

$$r_d = k_d \bar{C} \quad (3.13)$$

Nótese que \bar{C} es el equivalente de θ en términos de concentraciones.

La rapidez neta de adsorción está dada por la diferencia

de las ecuaciones (3.12) y (3.13),

$$r_1 = k_1 C_A (\bar{C}_m - \bar{C}) - k_2 \bar{C}_A = k_1 \left[C_A (\bar{C}_m - \bar{C}) - \frac{1}{K_A} \bar{C}_A \right]$$

siendo K_A la constante de equilibrio de adsorción, k_a/k_d , y se ha supuesto que A es solo uno de los componentes adsorbidos, por lo que \bar{C}_A y \bar{C} son diferentes.

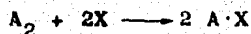
El término $(\bar{C}_m - \bar{C})$ representa la concentración de sitios vacíos \bar{C}_v . Si A fuera el único componente adsorbido, entonces $(\bar{C}_m - \bar{C})$ sería igual a $(\bar{C}_m - \bar{C}_A)$.

$$r_1 = k_1 \left(C_A \bar{C}_v - \frac{1}{K_A} \bar{C}_A \right) \quad (3.14)$$

Si la resistencia a la adsorción es despreciable con respecto a otros pasos en el proceso global, la concentración de A en la superficie del catalizador está en equilibrio con la concentración de A en la fase gas. Bajo estas condiciones, la rapidez neta de adsorción tiende a cero y la concentración de A en el equilibrio está dada por la expresión

$$(\bar{C}_A)_{eq} = K_A C_A \bar{C}_v \quad (3.15)$$

Este caso se presenta cuando el adsorbato ocupa un solo sitio. Sin embargo, en ocasiones una molécula diatómica -como el oxígeno- se disocia y al adsorberse cada átomo ocupa un sitio. Formalmente, la adsorción disociativa puede ser escrita:



por tanto, la rapidez neta de adsorción es,

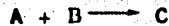
$$r_2 = k_2 \left[\bar{C}_A \bar{C}_V^2 - \frac{1}{K_{A_2}} \bar{C}_A^2 \right] \quad (3.16)$$

En el equilibrio, la concentración de A adsorbido atómicamente es

$$(\bar{C}_A)_{eq} = (K_{A_2} \bar{C}_{A_2})^{1/2} \bar{C}_V \quad (3.17)$$

Reacción en la superficie

El mecanismo supuesto para el proceso en la superficie dependerá de la naturaleza de la reacción. Supongamos que la reacción global es del tipo



Esta reacción puede ocurrir entre una molécula adsorbida de A y una molécula de B en la fase fluida -o viceversa- o bien, entre moléculas adsorbidas, tanto de A como de B, en centros activos adyacentes. En el primer caso el proceso puede ser representado por la expresión

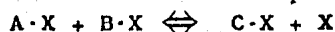


Si la concentración en la superficie del producto adsorbido C es \bar{C}_C , en moles por unidad de masa de catalizador, la velocidad neta de este paso sería

$$r_1 = k_1 \bar{C}_A C_B - k_2 \bar{C}_C = k_1 \left[\bar{C}_A C_B - \frac{1}{K_1} \bar{C}_C \right] \quad (3.13)$$

En esta ecuación se supuso que la reacción directa es de primer orden en A adsorbido así como en B gaseoso. Similarmente la reacción inversa es de primer orden con respecto a C en la superficie.

Si la reacción ocurre entre moléculas adsorbidas de ambos reactivos, el proceso puede representarse mediante la expresión



Dada la condición de proximidad de las moléculas adsorbidas, la velocidad de reacción será proporcional al número de pares "A" y "B" adyacentes. La concentración de estos pares será igual a \bar{C}_A multiplicada por la fracción de sitios adyacentes ocupados por moléculas de B. Esta fracción es proporcional a la porción de superficie total ocupada por moléculas de B; i.e., a θ_B . Si \bar{C}_M es la concentración de sitios totales, entonces $\theta_B = \bar{C}_B / \bar{C}_M$. La velocidad de la reacción directa de acuerdo con el mecanismo descrito es,

$$r_1 = k_1 \frac{\bar{C}_A \bar{C}_B}{\bar{C}_M}$$

La rapidez de la reacción inversa es proporcional al número de pares de centros formados, a la cantidad de producto

adsorbido y sitios vacíos adyacentes

$$r' = k_1' \frac{C_C C_V}{C_m}$$

Combinando estas dos expresiones, se obtiene la rapidez neta de reacción

$$r_s = \frac{1}{C_m} (k_1 C_A C_B - k_1' C_C C_V) = \frac{k_1}{C_m} \left[C_A C_B - \frac{1}{K_1} C_C C_V \right] \quad (3.19)$$

Si este paso presenta una resistencia despreciable con respecto a los otros, el proceso se efectuará en condiciones de equilibrio y las ecuaciones (3.18) y (3.19) puede emplearse para relacionar las concentraciones de reactivos y productos en la superficie del catalizador. Por ejemplo, si el mecanismo escogido es el segundo, la concentración del producto C está dada por la ecuación (3.19) con $r_s = 0$; esto es,

$$K_1 = \left[\frac{C_C C_V}{C_A C_B} \right]_{eq} \quad (3.20)$$

donde K_1 es la constante de equilibrio de la reacción en la superficie.

Desorción

El mecanismo para la desorción del producto C puede ser representado por la expresión



La rapidez de desorción será análoga a la ecuación ---
 (3.16) para la adsorción de A

$$r_d = k_d \bar{C}_C - k_d' C_C \bar{C}_v = -k_d \left[C_C \bar{C}_v - \frac{1}{K_c} \bar{C}_C \right] \quad (3.21)$$

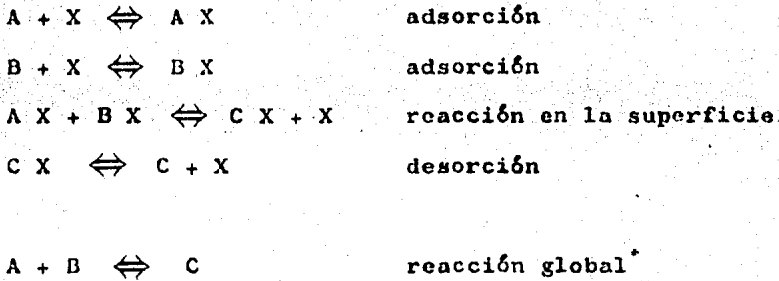
3.2.2 Ecuaciones de velocidad en términos de concentraciones en la fase fluida

En estado estacionario, las velocidades de adsorción r_a , reacción en la superficie r_s y desorción r_d son iguales. Para expresar la velocidad únicamente en términos de concentraciones en la fase fluida, las concentraciones adsorbidas \bar{C}_A , \bar{C}_B , \bar{C}_C y C_v deben ser eliminadas de las ecuaciones desarrolladas. En principio esto se puede realizar para cualquier reacción, pero la ecuación resultante involucra todas las constantes de velocidad k_i y las constantes de equilibrio K_i . Normalmente, ninguna constante puede ser evaluada independientemente. Los dos tipos de constantes deben determinarse a partir de mediciones de la rapidez de conversión de reactivos a productos, ambos en la fase fluida. Sin embargo, existen demasiadas constantes, aún en reacciones simples, como para obtener valores significativos a partir de datos de rapidez global.

Este problema puede simplificarse suponiendo que uno de los pasos controla el proceso, de modo que los otros dos ocurren en condiciones de equilibrio. Esto reduce el número de constantes a determinar experimentalmente.

A continuación se presentarán las ecuaciones desarrolla-

das para los distintos pasos controlantes para un sistema del tipo:



Controla la reacción en la superficie

Las concentraciones \bar{c}_A , \bar{c}_B y \bar{c}_C serán aquellas correspondientes a los pasos en equilibrio de adsorción y desorción. La ecuación (3.17) da el valor de \bar{c}_A en el equilibrio, pudiéndose obtener expresiones similares para \bar{c}_B y \bar{c}_C .

$$(\bar{c}_B)_{e_1} = K_B c_B \bar{c}_v \quad (3.23)$$

$$(\bar{c}_C)_{e_2} = K_C c_C \bar{c}_v \quad (3.24)$$

Sustituyendo en la ecuación (3.19)

$$r_1 = \frac{k_1}{\bar{c}_v} \left[K_A K_B c_A c_B \bar{c}_v^2 - \frac{K_C c_C \bar{c}_v}{K_B} \right] \quad (3.25)$$

Las concentraciones de sitios vacantes pueden relacionarse con la concentración de sitios totales \bar{c}_m ,

$$\bar{c}_m = \bar{c}_v + \bar{c}_A + \bar{c}_B + \bar{c}_C \quad (3.26)$$

Combinando las ecuaciones (3.17), (3.23), (3.24) y la --
(3.26) se obtiene,

$$\bar{c}_v = \frac{\bar{c}_m}{1 + K_A c_A + K_B c_B + K_C c_C} \quad (3.27)$$

A partir de las expresiones (3.25) y (3.27) se obtiene --
una ecuación de rapidez relativamente simple

$$r = k_f \bar{c}_m \frac{K_A K_B c_A c_B - (K_C / K_S) c_C}{(1 + K_A c_A + K_B c_B + K_C c_C)^2} \quad (3.28)$$

Este resultado puede reducirse aún más, empleando las --
relaciones entre las constantes de equilibrio K_A , K_B , K_C y --
 K_S . Si la constante de equilibrio para la reacción global se
denota como K

$$K = \left[\frac{c_C}{c_A c_B} \right]_{eq}$$

Que es el valor convencional para una reacción homogénea
calculada a partir de datos termodinámicos. Es posible rela-
cionarla con las constantes de equilibrio de adsorción y de --
reacción en la superficie. Por tanto,

$$K = \frac{\bar{c}_C / K_C \bar{c}_v}{(\bar{c}_A / K_A \bar{c}_v)(\bar{c}_B / K_B \bar{c}_v)} = \frac{K_A K_B}{K_C} \left[\frac{\bar{c}_v c_C}{\bar{c}_A \bar{c}_B} \right] \quad (3.29)$$

De acuerdo con la ecuación (3.20), el segundo término re presenta a K_s y entonces

$$K = \frac{K_A K_B K_S}{K_C} \quad (3.30)$$

Sustituyendo esta relación en la ecuación (3.28) se obtiene la expresión final para la rapidez en función de las -- concentraciones en la fase fluida

$$r = k_s \bar{c}_m K_A K_B \frac{C_A C_B - (1/K) C_C}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2} \quad (3.31)$$

Resulta conveniente señalar las premisas en las que se ba sa la ecuación (3.31):

1. Se ha supuesto que la reacción en la superficie con- trola el proceso.

2. La ecuación se aplica a la reacción $A + B \rightarrow C$. Aún más, se supone que el mecanismo involucra la combinación de - una molécula adsorbida de A con otra de B en iguales condicio nes.

3. Los conceptos de adsorción y cinética descansan en -- las teorías de Langmuir-Minshelwood (LH).

Si la adsorción es despreciable para todos los componen- tes, el denominador de la ecuación (3.31) tiende a la unidad y la expresión se reduce a su forma "homogénea" .

$$r = k_s \bar{C}_m K_A K_B [C_A C_B - (1/K) C_C] \quad \text{ó}$$

$$r = k (C_A C_B - (1/K) C_C) \quad (3.32)$$

Si el producto de reacción se encuentra fuertemente adsorbido y la adsorción de reactivos es débil, el término $K_C C_C$ es mucho mayor que los restantes en el denominador. La ecuación (3.31) se convierte en:

$$r = k_s \bar{C}_m K_A K_B \frac{C_A C_B}{(K_C C_C)^2}$$

Si solo existiera un reactivo; esto es, si la reacción fuera de la forma $A \rightarrow C$, el denominador estaría elevado a la unidad y no al cuadrado

$$r = k_s \bar{C}_m K_A \frac{C_A}{K_C C_C} \quad (3.33)$$

Este resultado muestra el efecto retardante que un producto fuertemente adsorbido puede tener en la rapidez global de reacción.

Si ahora se considera que la reacción es del tipo $A \rightarrow C$ pero que el producto se encuentra débilmente adsorbido en tanto que la adsorción de A es considerable, entonces la expresión de velocidad se convierte en una de orden cero con respecto a A.

$$r = k_s \bar{C}_m K_A \frac{C_A}{K_A C_A} = k \quad (3.34)$$

Controla el paso de adsorción o desorción

Si para la reacción del tipo $A + B \longrightarrow C$, se supone que el paso lento es la adsorción de A, en tal caso la adsorción de B, la reacción en la superficie y la desorción de C tienen lugar en condiciones de equilibrio. La rapidez puede establecerse a partir de la ecuación de adsorción (3.14). La concentración adsorbida \bar{C}_A se obtiene de las ecuaciones de equilibrio para la reacción en la superficie, ecuación (3.20), para la adsorción de B, ecuación (3.23) y desorción de C, ecuación (3.24).

$$\bar{C}_A = \frac{\bar{C}_v \bar{C}_c}{K_A \bar{C}_B} = \frac{\bar{C}_v K_c \bar{C}_v C_c}{K_A K_B \bar{C}_v C_B} = \frac{\bar{C}_v K_c C_c}{K_A K_B C_B}$$

La expresión para \bar{C}_A puede simplificarse mediante la ecuación (3.30)

$$\bar{C}_A = \frac{K_A \bar{C}_v C_c}{K C_B} \quad (3.35)$$

Sustituyendo este valor en la ecuación (3.14)

$$r = k_d \bar{C}_v \left[C_A - \frac{1}{K} \frac{C_c}{C_B} \right] \quad (3.36)$$

La expresión para \bar{C}_v puede ser formulada a partir de la ecuación (3.26), los valores en el equilibrio de \bar{C}_B y \bar{C}_C , así como del obtenido para \bar{C}_A en la ecuación (3.35). Al susti

tuir en la ecuación (3.36), la expresión final que representa la rapidez del proceso cuando este es controlado por la adsorción de A es

$$r = \frac{k_d C_m [C_A - (1/K)(C_C/C_B)]}{1 + K_B C_B + (K_A/K)(C_C/C_B) + K_C C_C} \quad (3.37)$$

Si el paso que controla es la rapidez de desorción del producto C, la expresión para r debe ser obtenida de la ecuación (3.21). La desorción y la reacción en la superficie se efectúan en condiciones de equilibrio. Sustituyendo los valores de \bar{C}_C y \bar{C}_v en el equilibrio en la ecuación (3.21), esto conduce a la expresión deseada

$$r = k_d \bar{C}_m K \frac{C_A C_B - (1/K) C_C}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C K C_A C_B} \quad (3.38)$$

3.2.3 Estimación de parámetros para establecer la rapidez global de reacción

Las ecuaciones (3.31), (3.37) y (3.38) así como las que a partir de ellas se pueden derivar, tendrán valor únicamente si pueden ser usadas para predecir la rapidez de reacción en un amplio rango de condiciones y por tanto, útiles en el diseño de reactores. Para que tales expresiones se puedan aplicar se necesita que las constantes tengan asignados valores numéricos. Debido al alto número de parámetros involucrados, se

requiere de un programa experimental muy intenso que proporcione datos precisos y reproducibles, lo cual es en sí un gran problema.

Se ha probado que no es posible obtener valores adecuados de constantes k_i y K_i , partiendo de experimentos de adsorción por separado. Todos estos parámetros deben determinarse mediante datos cinéticos experimentales, los cuales estarán en función de las concentraciones en la fase fluida.

Para probar que un cierto mecanismo controla el proceso, es necesario demostrar que la familia de curvas representadas por la ecuación de rapidez de dicho mecanismo, se ajusta mucho mejor a los datos experimentales que las correspondientes a los otros pasos posibles. Para conseguir este objetivo, se requieren métodos estadísticos que conduzcan a la obtención de la expresión más representativa del fenómeno. La secuencia usualmente empleada es la siguiente:

1. Se suponen distintos mecanismos y el paso controlante para cada uno de ellos. Se desarrolla una ecuación de rapidez para cada combinación de mecanismo-paso controlante.
2. Se determinan los valores numéricos de las constantes que originen la ecuación que más se ajuste a los datos para cada combinación.
3. Se escoje la mejor de todas las ecuaciones y que además concuerde con cualquier información adicional que se tenga sobre la reacción.

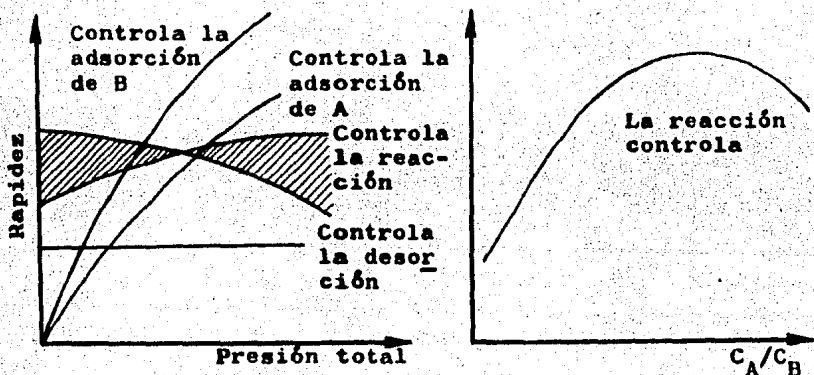
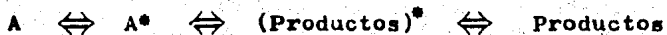
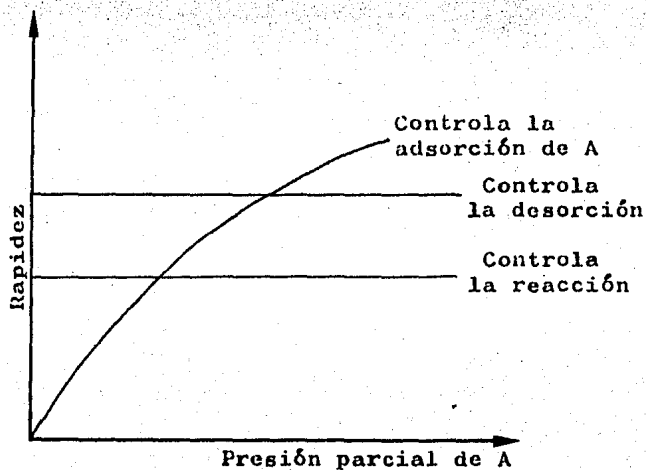
Para establecer los valores de las constantes se puede emplear cualquier técnica matemática adecuada, siendo la más común la de mínimos cuadrados. La elección se hace con base en parámetros estadísticos como puede ser el coeficiente de correlación.

3.2.4 Predicciones cualitativas

Imaginemos un gran número de moléculas adsorbiéndose, reaccionando y desorbiéndose de la superficie. De los conocimientos sobre adsorción se sabe que un aumento en la presión provoca un incremento en la cantidad de material adsorbido. Por tanto, si la adsorción es el paso controlante, un aumento en la concentración de reactivos causará que la rapidez de reacción también aumente.

Suponiendo que la desorción controla, al tratarse de un proceso en equilibrio entre los sitios ocupados y las moléculas de producto en la fase fluida, la desorción no se ve afectada por la concentración de reactivos. Así, al aumentar esta no se tendrá aumento alguno en la velocidad de reacción.

Cuando la reacción en la superficie controla el proceso global, se visualiza que los sitios se encuentran ocupados activamente, pudiendo considerarse muchos casos. Un incremento en la concentración de reactivo no aumentará la rapidez de reacción debido a que la superficie se encuentra saturada con A. En el caso de una reacción bimolecular $A + B \longrightarrow$ Productos, sendas moléculas de A y B son adsorbi-



$$C_A/C_B = \text{cte}$$

$$\text{Presión tot.} = \text{cte}$$

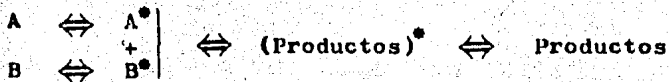


Fig. 3.2

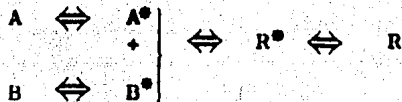
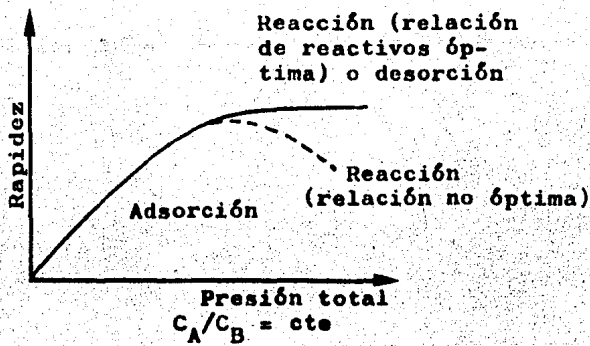
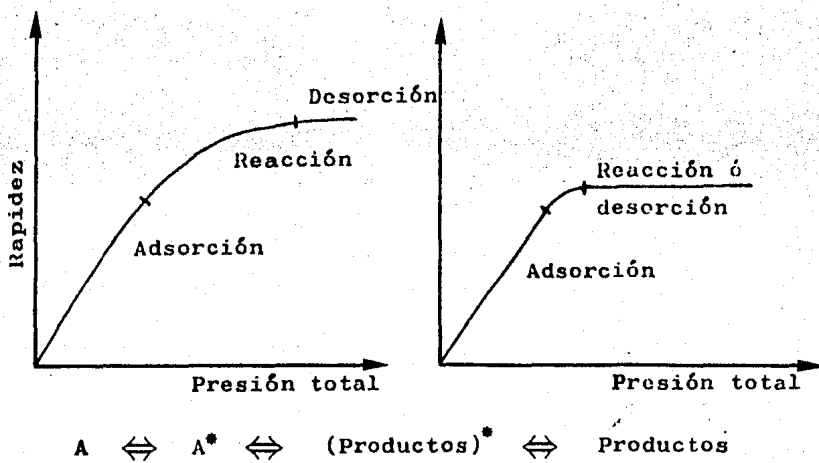


Fig. 3.3

das en sitios vecinos reaccionando posteriormente. Si A se encuentra en exceso en la superficie, la rapidez de reacción depende principalmente de la concentración de B en la superficie. Al aumentar \bar{C}_B o disminuir \bar{C}_A se permite que mayor cantidad de moléculas de B lleguen a la superficie con el consecuente aumento en la rapidez de reacción.

Si por el contrario, se aumentara A, la superficie se saturaría de él, no quedando sitio para las moléculas de B, disminuyendo la velocidad de reacción, (ver Fig. 3.2).

3.2.5 Efectos del cambio en la presión de operación

En general, a presiones muy bajas, la adsorción controla y se tiene, esencialmente, una reacción de primer orden. A presiones mayores la superficie se va saturando paulatinamente con moléculas de reactivo, las cuales de no reaccionar rápidamente, hacen que la reacción en la superficie se convierta en el paso controlante, causando que disminuya la relación de cambio entre la rapidez de reacción y la presión. Si los reactivos se combinan rápidamente pero los productos no se desorben al mismo ritmo, la superficie se satura con moléculas de producto y la desorción es la que controla, en cuyo caso, la rapidez de reacción ya no cambia con la presión (ver Fig. 3.3) .

CAPITULO IV

ESTIMACION DE ENERGIAS DE ADSORCION Y DESORCION

MODELO GENERALIZADO DEL FENOMENO DE ADSORCION

La adsorción puede considerarse como la concentración de las moléculas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente.

Existe un gran número de teorías que tratan de explicar, de diversas maneras, este fenómeno. En una de ellas se supone que se forma un intermediario como resultado de la asociación de una molécula de adsorbato con una región de la superficie; en otras palabras, las moléculas se encuentran unidas a la superficie. En una diferente teoría, se visualiza a las moléculas en una atmósfera cercana a la superficie y que están bajo la influencia de fuerzas originadas en la misma. Esta capa no es totalmente estacionaria, sino que cuenta con cierto movimiento.

Sea cual fuere la versión correcta, resulta obvia la importancia de que las moléculas del adsorbato se acerquen al adsorbente y que, en cierto modo, choquen con él. De todas las colisiones que ocurran, solo algunas producirán moléculas adsorbidas. Se puede llamar S a dicha fracción o probabilidad la cual siempre será menor que la unidad por varias razones. La primera de ellas es que sólo aquellas moléculas que posean la energía necesaria pueden ser adsorbidas. La segunda es que

aún aquellas moléculas energéticamente capaces de ser adsorbidas pueden no serlo debido a situaciones tales como son la configuración de la superficie, fracción de sitios no ocupados, etc. La fracción de moléculas que poseen la energía suficiente para su adsorción está dada por el término

$$\exp \left[\frac{E_a}{RT} \right]$$

siendo S proporcional a tal valor. En la expresión anterior, E_a representa a la energía de activación de adsorción.

Dado que la adsorción química es un proceso activado, es decir, presenta una variación con la temperatura similar a la que se tiene en las reacciones químicas, es posible utilizar una constante para la velocidad de adsorción k_a , cuya dependencia con respecto a la energía de activación para la adsorción sea exponencial, como en el caso de la ecuación de Arrhenius:

$$k_a = k_a' \exp \left[\frac{-E_a}{RT} \right] \quad (4.1)$$

El proceso inverso -la desorción- presentará un comportamiento muy similar para la dependencia entre k_d y E_d .

$$k_d = k_d' \exp \left[\frac{-E_d}{RT} \right] \quad (4.2)$$

La constante de equilibrio para la adsorción puede definirse como

$$K = \frac{k_a}{k_d} = A \exp \left[\frac{E_d - E_a}{R T} \right] \quad (4.3)$$

Si ΔH_a es el calor de adsorción, las energías de activación se encuentran relacionadas por

$$\Delta H_a = E_a - E_d \quad (4.4)$$

y por lo tanto,

$$K = A \exp \left[\frac{-\Delta H_a}{R T} \right]$$

Debido a la disminución de la energía libre y de la entropía del sistema en el proceso de adsorción, el valor de ΔH_a debe ser negativo y por ello, la energía de activación de desorción es mayor que la de adsorción.

4.1 Estimación de la energía de activación de adsorción

Suponiendo que se realizan dos experimentos de adsorción a diferentes temperaturas T_1 y T_2 . En ambos se determinan los tiempos necesarios para que se adsorba un cierto volumen de gas y que son respectivamente t_1 y t_2 . Las constantes de adsorción tendrían la forma

$$k_1 = k_2 \exp \left[\frac{-E_a}{R T_1} \right]$$

$$k_2 = k_1 \exp \left[\frac{-E_a}{R T_2} \right]$$

por lo que al relacionarlas se obtiene

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

El tiempo necesario para que se adsorba una cierta cantidad de material es inversamente proporcional a la constante de adsorción, esto es

$$\frac{t_2}{t_1} = \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (4.5)$$

de donde

$$E_a = \frac{R \ln \frac{t_2}{t_1}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$E_a = \frac{R T_1 T_2 \ln \frac{t_2}{t_1}}{T_1 - T_2} \quad (4.6)$$

La ecuación (4.6) permite calcular la energía de activación de adsorción a partir de los datos obtenidos en un experimento muy simple.

4.2 Estimación del calor de adsorción

El calor de adsorción puede ser evaluado mediante datos del equilibrio de adsorción. En primer lugar, la ecuación de Clausius-Clapeyron se aplica al sistema compuesto por dos fases formado por el gas y la superficie adsorbente:

$$\left(\frac{d p}{d T} \right)_{\theta} = \frac{-\Delta H_a}{T(V-V_a)}$$

donde V y V_a son los volúmenes, en la fase gas y en la superficie, por mol de adsorbente. Despreciando el último término y suponiendo comportamiento ideal para V ,

$$\left(\frac{d(\ln p)}{d T} \right)_{\theta} = \frac{-\Delta H_a}{R T} \quad (4.7)$$

La ecuación (4.7) solo es válida para procesos isostéricos (θ constante). Si se cuenta con datos del equilibrio de adsorción a diferentes temperaturas, los valores de p y T para determinada fracción cubierta θ , pueden ser usados en la expresión anterior para evaluar ΔH_a .

Es conveniente señalar que el calor de adsorción varía con el valor de la fracción cubierta y que generalmente $-\Delta H_a$ disminuye al aumentar θ . Debido a esto, es necesario recurrir a las ecuaciones de Freundlich o Tempkin que indican, de una manera simplificada, como es dicha variación.

Una vez evaluados ΔH_a y E_a experimentalmente y con la -- ayuda de las ecuaciones (4.6) y (4.7) es posible, mediante la relación (4.4) encontrar el valor de la energía de activación de desorción para el proceso estudiado.

CAPITULO V

TECNICAS DE CALCULO APLICADAS AL FENOMENO DE ADSORCION

En el presente capítulo se presentan las técnicas de cálculo relacionadas con algunos aspectos de la adsorción ya estudiados previamente.

También se han incluido los listados de los programas -- elaborados en lenguaje BASIC Applesoft, así como ejemplos de su aplicación.

5.1 Determinación de la superficie de sólido adsorbente

Como se explicó en la sección 3.1.1 , la ecuación de BET resulta ser adecuada, en un gran número de casos, para determinar el valor de V_m y, a partir de este, el de la superficie de sólido adsorbente, S_g .

En ocasiones, la isoterma de Langmuir, ecuación (2.10), se ajusta mejor a los datos experimentales que la de BET, razón por la cual se han incluido ambas.

El problema consiste esencialmente, en ajustar una serie de datos a estas ecuaciones, buscando obtener una línea recta con ellos y con base en los valores de la pendiente y la ordenada al origen, estimar los parámetros deseados .

Cuando se posee información acerca de dos o más variables relacionadas (o concomitantes) es natural buscar un modo

para expresar la forma de las relaciones funcionales (métodos de regresión) y además, es deseable conocer la consistencia de la relación (métodos de correlación).

En general, las relaciones funcionales se representan matemáticamente por

$$\eta = \sigma(x_1, \dots, x_p | \theta_1, \dots, \theta_q) \quad (5.1)$$

donde

η = la variable respuesta (o dependiente),

x_i = la i -ésima variable independiente ($i = 1 \dots p$),

θ_j = el j -ésimo parámetro de la función ($j = 1 \dots q$) y

σ representa la forma supuesta de la función.

Una función tal como la especificada por la ecuación -- (5.1) se conoce como función de regresión o función respuesta.

Una vez que se ha decidido qué tipo de función matemática representa mejor el concepto de la relación exacta que -- existe entre las variables, se presenta el problema de elegir un miembro particular de esta familia de funciones. Esto es, se necesita estimar los parámetros de esta función.

Método de los mínimos cuadrados

Para proceder a la estimación debe señalarse que existen varios métodos, todos los cuales dan resultados aceptables. -- Para los propósitos deseados será suficiente con discutir el conocido como "mínimos cuadrados", con el cual se pueden obte

ner excelentes resultados.

En este método se supone que una cierta característica (η) está relacionada, o depende de otras características (X_1, \dots, X_p) de acuerdo con la relación (5.1) para la cual se deben determinar los valores de los parámetros.

Los valores de los parámetros no se pueden determinar -- sin error porque los valores observados (Y) de la variable de pendiente rara vez concuerdan con los valores esperados (\hat{Y}) . Esto se expresa como

$$Y = \eta + \varepsilon = \nu(X_1, \dots, X_p | \theta_1, \dots, \theta_q) \quad (5.2)$$

donde ε representa el error cometido en el intento de observar η .

Si denotamos el estimador de θ_j por $\hat{\theta}_j$ ($j=1 \dots q$), estos valores se determinan minimizando la suma de los cuadrados de las desviaciones $Y_i - \hat{Y}_i$. Esto es, la $\hat{\theta}_j$ se encuentra minimizando

$$S = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (5.3)$$

donde n es el número de datos experimentales.

Este es un problema familiar en cálculo: S se deriva con respecto a cada uno de los estimadores y cada derivada parcial se iguala a cero. Simbólicamente,

$$\frac{\partial S}{\partial \theta_j} = 0, \quad j=1 \dots q \quad (5.4)$$

Regresión lineal simple

Aquí se considera en detalle el caso de que la relación funcional sea de la forma

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 X + \epsilon \quad (5.5)$$

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X + \epsilon \quad (5.6)$$

El problema es estimar β_0 y β_1 , a partir de los datos -- muestra observados. Esto es, deben encontrarse las estimaciones de β_0 y β_1 , representadas por b_0 y b_1 resolviendo las -- ecuaciones normales

$$\begin{aligned} (n) b_0 + (\sum X) b_1 &= \sum Y \\ (\sum X) b_0 + (\sum X^2) b_1 &= (\sum XY) \end{aligned} \quad (5.7)$$

Las soluciones son:

$$b_0 = \frac{\sum Y \sum X^2 - \sum X \sum XY}{(n) \sum X^2 - (\sum X)^2} \quad (5.8)$$

$$b_1 = \frac{(n) \sum XY - \sum X \sum Y}{(n) \sum X^2 - (\sum X)^2} \quad (5.9)$$

Así, para los dos tipos de isotermas se tiene:

Isoterma de Langmuir

- Variable independiente : p

- Variable dependiente : p/V

Isoterma de BET

- Variable independiente : p/p_0

- Variable dependiente : $p/V(p_0 - p)$

Una vez conocido V_m , con la ayuda de las ecuaciones --
(3.2) y (3.3) es posible obtener el valor de S_g .

Se presentan los listados de los programas correspondientes a cada caso. La presentación de un ejemplo numérico será diferida hasta la sección 5.5 .

SUPERFICIE DE SOLIDO ADSORBENTE. LANGMUIR. LISTADO

```

ILDAD LANGMUIR
LIST

10 HOME
20 PRINT "PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA SUPERFICIE ADSORBENTE
  MEDIANTE LA ECUACION DE LANGMUIR"
30 PRINT : PRINT
40 INPUT "DESEA EXPLICACION (SI O NO):" : A$
50 IF A$ = "SI" THEN GOSUB 380
60 HOME
70 INPUT "MASA DEL SOLIDO ADSORBENTE (EN GRAMOS) = " : M
80 INPUT "PESO MOLECULAR DEL ADSORBATO = " : PM
90 PRINT TAB( 9); "CONDICIONES DE TRABAJO:"
100 INPUT "TEMPERATURA EN GRADOS CENTIGRADOS = " : T
110 INPUT "PRESION EN ATMOSFERAS = " : P
120 INPUT "DENSIDAD DEL ADSORBATO EN GRAMOS/CM.3 = " : D
130 INPUT "NUMERO DE DATOS = " : N
140 PRINT : PRINT
150 DIM P(N), V(N), X(N), Y(N)
160 FOR I = 1 TO N
170 READ P(I), V(I)
180 Y(I) = (P(I)) / (V(I))
190 X(I) = P(I)
200 SX = SX + X(I)
210 S2X = S2X + X(I) ^ 2
220 SY = SY + Y(I)
230 XY = XY + Y(I) * X(I)
240 NEXT I
250 DET = (N * S2X) - (SX ^ 2)
260 A = ((SY * S2X) - (SX * XY)) / DET
270 B = ((N * XY) - (SX * SY)) / DET
280 VM = 1 / B
290 PRINT "EL VOLUMEN NECESARIO PARA FORMAR LA MONO": PRINT TAB
  ( 12); "CAPA ES = " : VM
300 PRINT : PRINT
310 D = PM * ((P * 273) / (22400 * (273 + T)))
320 REM CALCULO DEL PARAMETRO ALFA
330 AL = (CPM / (6.023E23 * D)) ^ (2 / 3) * 1.091
340 REM CALCULO DE LA SUPERFICIE DE SOLIDO ADSORBENTE
350 SG = (VM * AL * 2.69E15) / M
360 PRINT "EL VALOR DE LA SUPERFICIE DE SOLIDO ADSORBENTE
  (EN METROS2 GRANDE (-1) -)": PRINT TAB( 14); "ES = " : SG
370 END
380 PRINT : PRINT "INTRODUZCA LAS PAREJAS DE DATOS: PRESION, VOL
  UMEN ADSORBIDO MEDIANTE UNA INSTRUCCION DATA. EMPLEANDO PARA ELLO
  LA LINEA 500"
390 PRINT "LAS UNIDADES DEL VOLUMEN ADSORBIDO DEBENSER CENTIMET
  ROS CUBICOS"
400 PRINT : PRINT "UNA VEZ HECHO ESTO, ACTIVE NUEVAMENTE EL PROG
  RAMA MEDIANTE EL COMANDO CONT " : PRINT : PRINT
410 END
420 RETURN
```

SUPERFICIE DE SOLIDO ADSORBENTE. BET. LISTADO

```
LOAD BETSG
LIST

10 HOME
20 PRINT "PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA SUPERFICIE ADSORBENTE
  MEDIANTE LA ECUACION DE -BETT"
30 PRINT : PRINT
40 INPUT "DESEA EXPLICACION DE USO (SI O NO) " : A$
50 PRINT : PRINT
60 IF A$ = "SI" THEN GOSUB 400
70 HOME
80 INPUT "MASA DEL SOLIDO ADSORBENTE (EN GRANOS) " : M
90 INPUT "PESO MOLECULAR DEL ADSORBATO " : PM
100 PRINT TAB( 9); "CONDICIONES DE TRABAJO:"
110 INPUT "TEMPERETURA EN GRADOS CENTIGRADOS " : T
120 INPUT "PRESION EN ATMOSFERAS " : P
130 INPUT "PRESION DE SATURACION EN ATMOSFERAS " : P0
140 INPUT "DENSIDAD DEL ADSORBATO " : D
150 INPUT "NUMERO DE DATOS " : N
160 PRINT : PRINT
170 DIM P(N), V(N), X(N), Y(N)
180 FOR I = 1 TO N
190 READ P(I), V(I)
200 Y(I) = (P(I)) / (V(I) * (P0 - P(I)))
210 X(I) = (P(I)) / P0
220 SX = SX + X(I)
230 S2X = S2X + X(I) ^ 2
240 SY = SY + Y(I)
250 XY = XY + Y(I) * X(I)
260 NEXT I
270 DET = (N * S2X) - (SX ^ 2)
280 A = ((SY * S2X) - (SX * XY)) / DET
290 B = ((N * XY) - (SX * SY)) / DET
300 VM = 1 / (A + B)
310 PRINT "EL VOLUMEN NECESARIO PARA FORMAR LA MONEDA": PRINT TAB
  ( 12); "CAPA ES =" : VM
320 PRINT : PRINT
330 REM CALCULO DEL PARAMETRO ALFA
340 AL = ((PM / (6.023E23 * D)) ^ (2 / 3)) * 1.091
350 REM CALCULO DE LA SUPERFICIE DE SOLIDO ADSORBENTE
360 SG = (VM * AL * 2.69E15) / M
370 PRINT "EL VALOR DE LA SUPERFICIE DE SOLIDO ADSORBENTE -SG-
  (EN METROS^2 GRAMO ^(-1) -)": PRINT TAB( 14); "ES=" : SG
380 PRINT ""
390 END
400 PRINT "INTRODUZCA LAS PAREJAS DE DATOS (P.V) EN UNA INSTRUCC
  ION DATA, DISPONIENDO PARA ELLO DE LA LINEA 600 EN ADELANTE."
410 PRINT "LAS UNIDADES DEL VOLUMEN ADSORBIDO DEBEN SER CENTIMET
  ROS CUBICOS"
420 PRINT : PRINT "UNA VEZ HECHO ESTO, ACTIVE NUEVAMENTE EL PROG
  RAMA MEDIANTE EL COMANDO CONT " : PRINT : PRINT
430 END
440 RETURN
```

5.2 Radio medio integral

De la ecuación (3.10) el radio medio integral queda definido como

$$\bar{r} = \frac{\int_0^{V_1} r \, dV}{V_1}$$

Para evaluar la integral se usará la regla de Simpson como técnica numérica.

El problema de la integración numérica es la evaluación de una integral definida

$$I = \int_a^b f(x) \, dx$$

donde a y b están dados y el integrando f es aproximado mediante diversos polinomios dividiendo el intervalo de integración en n subintervalos iguales y de longitud $h = (b-a)/n$.

De esta manera, variando el polinomio de interpolación con que se estima f, se obtienen diversas técnicas de evaluación, entre las que se cuentan:

1. Regla del trapecio. f se aproxima por una función seccionalmente lineal.
2. Regla de Simpson. f se aproxima por una función seccionalmente cuadrática, requiriéndose de un número par de subintervalos.

La regla de Simpson tiene una gran importancia práctica

debido a que generalmente resulta ser suficientemente exacta.

Para cada subintervalo (x_0, x_2) se cumple

$$\int_{x_0}^{x_2} f(x) dx = \frac{h}{3} (f_0 + 4f_1 + f_2) \quad (5.10)$$

Para el intervalo entero se tiene,

$$\int_a^b f(x) dx = \sum_{i=1}^{n-2} \left[\frac{f(x_i) + 4f(x_{i+1}) + f(x_{i+2})}{3} * h \right] \quad (5.11)$$

donde el contador i varía de dos en dos; i.e., $i = 1, 3, \dots$ etc

Se presenta el listado del programa correspondiente al -
cálculo de \bar{r} .

RADIO MEDIO INTEGRAL

ILDAD AMI-SIM
LIST

```
10 HOME
20 PRINT "PROGRAMA PARA EL CALCULO DEL RADIO MEDIO INTEGRAL POR
EL METODO DE SIMPSON"; PRINT : PRINT
30 INPUT "DESEA EXPLICACION (SI O NO?): ";A$
40 PRINT : PRINT
50 IF A$ = "SI" THEN GOSUB 250
60 HOME
70 INPUT "VOLUMEN VACIO = ";VG
80 INPUT "NUMERO DE DATOS (DEBE SER NONO) = ";N
90 PRINT : PRINT
100 DIM V(N),R(N)
110 H = VG / N
120 FOR I = 1 TO N
130 READ V(I),R(I)
140 NEXT I
150 FOR I = 1 TO N - 2 STEP 2
160 SUM = SUM + R(I) + 4 * R(I + 1) + R(I + 2)
170 NEXT I
180 AREA = SUM * H / 3
190 RMI = AREA / VG
200 INVERSE
210 PRINT "EL VALOR DEL RADIO MEDIO INTEGRAL ES ="; TAB( 40);""
220 NORMAL
230 PRINT TAB( 15);RMI
240 END
250 PRINT "INTRODUZCA LAS PAREJAS DE DATOS: VOLU--MEN PENETRADO
, RADIO DE PORO MEDIANTE -UNA INSTRUCCION DATA, PUDIENDO EMPLEAR
-PARA ELLO LAS LINEA 400"
260 PRINT : PRINT "PARA CONTINUAR TECLEE EL COMANDO CONT "
270 PRINT : PRINT
280 END
290 RETURN
```


5.3 Distribución de radios de poro. Radio esperado de poro.

Estos dos conceptos se encuentran íntimamente relacionados pues basta disponer de la curva de distribución para que, por inspección visual, se pueda conocer el valor del radio esperado de poro, tal y como se muestra en la figura 3.1 .

El proceso de graficado consiste esencialmente de dos pasos:

1. Normalización de la escala, en donde se busca que

$$0 \leq x_i \leq 1 \quad , \quad 0 \leq y_i \leq 1$$

Por supuesto, es necesario hacer algunos cambios de variables como son:

$$x_i = R_i \quad , \quad y_i = \Delta V_i / \Delta R_i$$

Este paso consiste en obtener los valores máximos y mínimos para cada variable y, con la ayuda de estos, realizar la normalización de los datos.

2. Ampliación de la escala. Aquí se selecciona un tamaño de plano, estableciendo un cierto número de columnas (N_c) y de renglones (N_r) tal que,

$$0 < N_c \leq 279 \quad , \quad 0 < N_r \leq 159$$

Vease el listado del programa correspondiente.

DISTRIBUCION. LISTADO

LOAD DISTRIBUTION
LIST

```
10 HOME
20 PRINT "UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO"
30 PRINT TAB(10);"FACULTAD DE QUIMICA"
40 PRINT TAB(5);"DISTRIBUCION DE RADIOS DE PURO"; PRINT : PRIN
T
50 INPUT "DESEA EXPLICACION (SI O NO) ";A$
60 PRINT : PRINT
70 IF A$ = "SI" THEN GOSUB 550
80 HOME
90 INPUT "NUMERO DE PUNTOS A GRAFICAR ";N: DIM R(N),V(N),Y(N),X
R(N),XX(N),YV(N),YY(N),YG(N)
100 FOR I = 1 TO N
110 READ R(I),V(I)
120 NEXT I
130 FOR I = 2 TO N
140 Y(I) = (V(I) - V(I - 1)) / (R(I) - R(I - 1))
150 NEXT I
160 GX = 0: FOR I = 1 TO N
170 IF ABS(R(I)) < GX THEN GOTO 190
180 GX = ABS(R(I))
190 NEXT I
200 GY = 0: FOR I = 1 TO N
210 IF ABS(Y(I)) < GY THEN GOTO 230
220 GY = ABS(Y(I))
230 NEXT I
240 FOR I = 1 TO N
250 XR(I) = R(I) / GX:YV(I) = Y(I) / GY
260 NEXT I
270 PR = XR(1):PY = YV(1)
280 FOR I = 2 TO N
290 IF XR(I) > PR THEN GOTO 310
300 PR = XR(I)
310 IF YV(I) > PY THEN GOTO 330
320 PY = YV(I)
330 NEXT I
340 FOR I = 1 TO N
350 XR(I) = XR(I) - PR:YV(I) = YV(I) - PY
360 NEXT I
370 FOR I = 1 TO N
380 XX(I) = XR(I) * 260
390 YY(I) = (YV(I)) * 159
400 YG(I) = YY(I) - 159
410 YG(I) = ABS(YG(I))
420 NEXT I
430 HGR
440 HPLOT 0,159 TO 0,0
450 HPLOT 0,159 TO 279,159
460 FOR I = 1 TO N
470 HPLOT XX(I),YG(I)
480 NEXT I
490 VTAB 21
500 LN = INT (PR * GX):GA = INT (GX)
```

```
510 DX = (GX - LR) / 5
520 PRINT LR; TAB( 7);LR + DX; TAB( 15);LR + 2 * DX; TAB( 23);LR
+ 3 * DX; TAB( 31);LR + 4 * DX; TAB( 36);GX
530 PRINT TAB( 12);"RADIO ANGSTROMS"
540 END
550 PRINT "PARA TENER ACCESO AL PROGRAMA INTRODUZCA LAS PAREJAS
DE DATOS R(I),V(I) COMO UNA INSTRUCCION DATA, PUDIENDO EMPLEAR PA
RA ELLO LAS LINEAS 800 EN ADELANTE. ES NE-CESSARIO INTRODUCIR AL P
RINCIPIO LA PARE-JA (0,0)"
560 PRINT "LAS UNIDADES PARA LOS VALORES DEL RADIO SON ANGSTROMS
"
570 PRINT : PRINT "PARA CONTINUAR TECLEE EL COMANDO CONT "
580 PRINT : PRINT
590 END
600 RETURN
610 DATA 0,0.568,0.01,673,0.02,790,0.03,840,0.04,890,0.05,980,0
.06,1030,0.07,1105,0.08,1166,0.09,1230,0.1,1305,0.11,1415,0.12,15
08,0.13,1630,0.14,1810,0.15,1930,0.16,2160,0.17,2471,0.18,2822,0.
19,7540,0.20
```

5.4 Estimación de parámetros para establecer la expresión de rapidez global de reacción.

La estimación de los parámetros que aparecen en ecuaciones cinéticas como la (3.31), (3.37) ó (3.38) implica disponer de datos experimentales de rapidez de reacción y realizar un ajuste de los modelos mediante alguna técnica apropiada.

Ajuste de modelos no lineales

En muchas ocasiones, la variable dependiente, i.e., la respuesta Y_i a una o más variables independientes controlables, genera modelos no lineales. Esta no linealidad se refiere a los parámetros (coeficientes) que van a ser estimados y muy frecuentemente también a las variables independientes.

Si se conoce el modelo y se cuenta con datos experimentales, el objetivo será determinar los valores de los coeficientes de la función de regresión minimizando la magnitud de la función objetiva (ver sección 5.1) que es en sí un problema de optimización.

Las técnicas de optimización pueden dividirse en dos grandes grupos: (1) métodos no derivativos y (2) métodos derivativos, lo cual se basa en el hecho de que para su empleo sea necesario o no el cálculo de las derivadas de la función objetiva con respecto a cada uno de los parámetros.

Las técnicas de optimización que tienen mayor aplicación son:

1. Métodos no derivativos

(a) método Simplex

(b) método de búsqueda directa

2. Métodos derivativos

(a) Gauss-Seidel

(b) Marquardt

(c) método del gradiente

Las dos primeras técnicas son iterativas y su convergencia no está garantizada dado que esta depende ampliamente de la suposición que inicialmente se haga de los parámetros que se van a determinar.

El método de Gauss-Seidel es también iterativo y se fundamenta en el algoritmo de Newton-Raphson, en el cual los cálculos se repiten hasta que se alcanza cierto criterio de convergencia.

Se puede considerar que los dos últimos métodos surgen como modificaciones y mejoras del Gauss-Seidel, lo cual los hace más confiables.

Para los objetivos perseguidos, resulta adecuado el método de Marquardt que además es el menos complicado de los dos. Se presenta el Gauss-Seidel a manera de introducción.

El desarrollo es el siguiente:

Sea f la función respuesta que se va a ajustar

$$f = f(x_1, \dots, x_p | \theta_1, \dots, \theta_m) \quad (5.12)$$

y ε_T la función objetivo que se va a minimizar

$$\varepsilon_T = \sum_{i=1}^N (f_i - y_i)^2$$

esto es,

$$\frac{\partial \varepsilon_T}{\partial \theta_k} = 0 = 2 \sum_{i=1}^N (f_i - y_i) \frac{\partial f_i}{\partial \theta_k}$$

$$\sum_{i=1}^N (f_i - y_i) \frac{\partial f_i}{\partial \theta_k} = 0, \quad k = 1, \dots, n$$

Llamando g_k al término sumatorio

$$g_k = \sum_{i=1}^N (f_i - y_i) \frac{\partial f_i}{\partial \theta_k}$$

La diferencia entre un "nuevo" valor de g_k y el anterior es

$$g_{k,1} - g_{k,0} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial g_k}{\partial \theta_j} \Delta \theta_j$$

Si $\Delta \theta_j$ conduce al valor de la raíz B_j , entonces $g_{k,n}$ será igual a cero.

$$\sum_{j=1}^n \left. \frac{\partial g_k}{\partial \theta_j} \right|_0 \Delta \theta_j = -g_{k,0}, \quad k = 1, \dots, n$$

Sustituyendo la expresión para g_k :

$$\sum_{j=1}^n \frac{\partial}{\partial \theta_j} \left(\sum_{i=1}^N (f_i - y_i) \frac{\partial f_i}{\partial \theta_k} \right) \Big|_0 \Delta \theta_j = -g_{k,0}$$

$$\sum_{j=1}^m \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_i}{\partial B_k} \frac{\partial f_i}{\partial B_i} + (f_i - y_i) \frac{\partial^2 f_i}{\partial B_j \partial B_k} \right) \right] \Delta B_j = -v_k$$

Si se lineariza el modelo, el término $\frac{\partial^2 f_i}{\partial B_j \partial B_k}$ desaparece--
ría y el arreglo sería del tipo:

$$\begin{array}{c} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_i}{\partial B_1} \frac{\partial f_i}{\partial B_1} \right) \Delta B_1, \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_i}{\partial B_1} \frac{\partial f_i}{\partial B_2} \right) \Delta B_2, \dots = -v_1, \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_i}{\partial B_m} \frac{\partial f_i}{\partial B_1} \right) \Delta B_1, \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_i}{\partial B_m} \frac{\partial f_i}{\partial B_2} \right) \Delta B_2, \dots = -v_m, \end{array}$$

Que se puede representar como

$$A X = H$$

donde

$$A(k; j) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial B_k} \frac{\partial f_i}{\partial B_j}$$

$$X = \begin{bmatrix} \Delta B_1 \\ \vdots \\ \Delta B_m \end{bmatrix}, \quad H = \begin{bmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_m \end{bmatrix}$$

El sistema se resuelve para ΔB_k . El vector ΔB y la función objetiva tienden a cero conforme se alcanza la convergen-
cia. Si esto ocurre, los coeficientes finales se calculan co-
mo:

$$B_k = B_k^0 + \Delta B_k$$

Si la convergencia no se alcanza, los valores anteriores de B_k^0 se reemplazan por los nuevos y el proceso se repite.

Para resolver el sistema de ecuaciones se emplea la técnica de Gauss-Jordan.

Método de Marquardt

El procedimiento fué propuesto por Marquardt como una ex ten sión del Gauss-Seidel para permitir la convergencia aún em ple ando coeficientes iniciales malos. En este método las ecu aciones se modifican añadiendo un factor λ ,

$$(A + \lambda I) = H$$

donde I es la matriz identidad. Por tanto, se agrega λ a cada término de la diagonal principal de la matriz A .

En el Marquardt, el valor inicial de λ es grande y dis mi nu ye conforme la optimización se va alcanzando.

MARQUARDT. LISTADO

1LOAD OUR-MARQ
2LIST

```
10 DATA .02,.0255,.186,.0428,.04,.0352,.190,.0331,.06,.0409,.19  
3,.0272,.08,.0443,.195,.0236,.10,.0464,.196,.0214,.12,.0476,.197,  
.0201  
20 HOME : PRINT "DESEA EXPLICACION DE USO(SI O NO?)";: INPUT "":  
;A$: IF A$ = "SI" THEN GOSUB 510  
30 HOME : INPUT "NUMERO DE DATOS=";N: INPUT "NUMERO DE PARAMETRO  
S=";M: DIM X(N),Y(N),A(M,M + 1),B(M),D(N,M),DD(N,M,M)  
40 DIM W(N),Z(N)  
50 DEF FN F(I) = (X(I) * W(I) ^ (1 / 2) - B(I) * Z(I)) / (B(2)  
+ B(3) * Z(I))  
60 _FOR I = 1 TO N: READ Y(I),X(I),W(I),Z(I): PRINT Y(I),X(I),W(I)  
,Z(I): NEXT I  
70 PRINT : PRINT "VALORES INICIALES SUPUESTOS=": FOR I = 1 TO M:  
PRINT "B(";I;")=";: INPUT "":B(I): NEXT I  
80 FOR I = 1 TO N: GOSUB 560: NEXT I  
90 FOR K = 1 TO M: FOR J = 1 TO M  
100 SUMA = 0  
110 FOR I = 1 TO N  
120 SUMA = SUMA + D(I,K) * D(I,J)  
130 _NEXT I  
140 A(K,J) = SUMA: NEXT J,K  
150 IC = 0:SI = 0: FOR K = 1 TO M  
160 SUMA = 0  
170 FOR I = 1 TO N  
180 SUMA = SUMA + (FN F(I) - Y(I)) * D(I,K)  
190 NEXT I:SI = SI + ABS(SUMA):A(K,M + 1) = -SUMA: IF ABS(S  
SUMA) < 0.0001 THEN IC = IC + 1  
200 NEXT K: IF IC = M GOTO 230  
210 IF SI <= 300 THEN SI = SI * SI / 100  
220 FOR I = 1 TO M:A(I,I) = A(I,I) + SI: NEXT I  
230 GOSUB 290:SI = 0  
240 FOR I = 1 TO N:SI = SI + (Y(I) - FN F(I)) ^ 2: NEXT I  
250 HOME : PRINT "CERO DE CONVERGENCIA=";SI: PRINT "SUMA RESIDU  
AL DE CUADRADOS=";SI  
260 FOR J = 1 TO M:B(J) = B(J) + A(J,M + 1): NEXT J  
270 GOTO 80  
280 HOME : PRINT "VALOR DE LOS PARAMETROS=": FOR J = 1 TO M: PRI  
NT "B(";J;")=";B(J): NEXT J: END  
290 FOR I = 1 TO M  
300 IF A(I,I) < > 0 GOTO 400  
310 IF I = M GOTO 350  
320 FOR J = I + 1 TO M  
330 IF A(J,I) < > 0 GOTO 360  
340 NEXT J  
350 PRINT "MATRIZ SINGULAR": END  
360 FOR K = 1 TO M + 1  
370 Z = A(I,K):A(I,K) = A(J,K)  
380 A(J,I) = Z  
390 NEXT I
```

```
400 FOR J = M + 1 TO I STEP - 1
410 A(I,J) = A(I,J) / A(I,1)
420 NEXT J
430 FOR K = 1 TO M
440 IF K = I GOTO 480
450 FOR J = M + 1 TO I STEP - 1
460 A(K,J) = A(K,J) - A(K,I) * A(I,J)
470 NEXT J
480 NEXT K
490 NEXT I: RETURN
500 RETURN
510 HOME : PRINT "DEFINA LA FUNCION CUYOS PARAMETROS DEBE-RA EST
IMAR, EN LA LINEA 30, TAL Y COMO SE MUESTRA EN EL SIGUIENTE EJEM
PLO : "
520 PRINT : PRINT "SI LA FUNCION ES F(X)=B(1)*X^2 + B(2)*Y": PRI
NT : PRINT "LA LINEA 30 SERA :": PRINT : PRINT "30 DEF FN F(I) =B
(1)* X(I)^2 + B(2)*Y(I)": PRINT
530 PRINT "CONSTRUYA LA SUBROUTINA 1000, LA CUAL CONSISTIRA DE LA
S DERIVADAS DE LA FUNCION -CON RESPECTO A CADA PARAMETRO.": PRINT
"EJEMPLO. PARA LA FUNCION ANTERIOR TECLEE:": PRINT "1000 D(I,1)=
X(I)^2": PRINT "1010 D(I,2)=Y(I)": PRINT "1030 RETURN"
540 PRINT "UNA VEZ INSERTADAS ESTAS LINEAS ACTIVE NUEUEMENTE EL
PROGRAMA MEDIANTE EL COMANDO CONT. ": END
550 RETURN
560 D(I,1) = Z(I) / (B(2) + B(3) * Z(I))
570 D(I,2) = (B(1) * Z(I) - X(I) * W(I) ^ (1 / 2)) / ((B(2) + B(3)
) * Z(I)) ^ 2)
580 D(I,3) = Z(I) * (B(1) * Z(I) - X(I) * W(I) ^ (1 / 2)) / ((B(2)
) + B(3) * Z(I)) ^ 2)
590 RETURN
```

5.5 Aplicaciones

Ejemplo 5.5.1

Los siguientes datos se refieren a la adsorción de nitrógeno sobre una muestra de rutilo a 77 °K :

Presión relativa (p/p_0)	Volumen de gas adsorbido cm^3/g
0.02	2.1
0.05	1.7
0.10	3.4
0.20	4.2
0.30	4.8
0.40	5.3
0.60	6.7
0.80	8.0
0.90	11.8
0.95	20.5

Empleando las isoterms de BET y Langmuir determinese el area específica de la muestra de rutilo.

NOTA: Densidad del N_2 a 77 °K = 0.808 g/cm^3 ; $p_0 = 1 \text{ atm}$

	V_m	$S_g \text{ (m}^2/\text{g)}$	Coefficiente de correlación
BET	1.2960	5.6687	0.8933
Langmuir	17.7044	77.4369	0.6928

Esto es, los datos se ajustan mejor a la ecuación de BET y de hecho, los resultados son totalmente diferentes.

Ejemplo 5.5.2

Los datos de penetración con mercurio presentados en la siguiente tabla, fueron obtenidos con una muestra de dióxido de uranio:

Penetración de mercurio cm ³	Radio Å
0.00	0
0.01	568
0.02	673
0.03	790
0.04	840
0.05	890
0.06	980
0.07	1050
0.08	1105
0.09	1166
0.10	1230
0.11	1305
0.12	1415
0.13	1506
0.14	1630
0.15	1810
0.16	1930
0.17	2160
0.18	2471
0.19	2822

Para esta muestra el valor del radio medio integral es:

1402.6 Å

Ejemplo 5.5.3

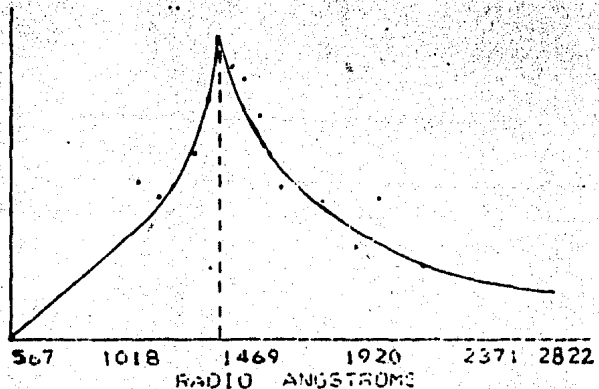
Para la misma muestra de dióxido de uranio evalúese el radio esperado de poro

De la inspección visual de la curva de distribución de radios de poro, se observa que el REP tiene un valor aproximado de: 1450 - 1460 Å . Esto concuerda, hasta cierto punto, con el valor del radio medio integral.

IRUN DISTRIBUCION
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA
DISTRIBUCION DE RADIOS DE PORO

DE LA EXPLICACION (SI O NO) NO

IAS="0":PR1:PRINT""A\$



CAPITULO VI

SIMULACION Y ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO DE UN REACTOR QUIMICO EN EL CUAL CONTROLA EL FENOMENO DE ADSORCION

El siguiente objetivo consiste en utilizar la información obtenida para predecir el comportamiento de reactores catalíticos heterogéneos.

Uno de los reactores catalíticos más comunes es el de lecho fijo, en el que la mezcla reaccionante fluye en forma continua por un tubo empacado con un lecho estacionario de granulos catalíticos. Debido a su importancia, así como a que se dispone de bastante información sobre su funcionamiento, será este tipo de reactor sobre el que se centre la discusión.

Aquí solamente se estudiarán los reactores que operan en un estado pseudo-estable; es decir, los métodos de diseño que se presentan son aplicables cuando las condiciones tales como la actividad catalítica, no cambian significativamente en intervalos de tiempo del orden de magnitud del tiempo de residencia en el reactor.

Reactores de lecho fijo

Los reactores de lecho fijo consisten de uno o más tubos empacados con partículas de catalizador que se operan en posición vertical. Las partículas catalíticas pueden variar de tamaño y forma: granulares, gránulos compactados, cilíndricas,

esféricas, etc. En algunos casos, especialmente con catalizadores metálicos tales como el platino, no se emplean partículas de metal, sino que este se presenta en forma de mallas de alambre. El lecho de catalizador consiste de un conjunto de capas de este material. Estas mallas catalizadoras se emplean en procesos comerciales para la oxidación de amoníaco y para la oxidación del acetaldehído a ácido acético.

Debido a la necesidad de eliminar o añadir calor, no es posible usar un solo tubo de gran diámetro y empacado con el catalizador. En su lugar, el reactor deberá construirse con cierto número de tubos engarzados en un solo cuerpo, en un arreglo que recuerda en mucho a los intercambiadores de calor de tubos y coraza.

El intercambio energético se obtiene circulando un fluido en el espacio que hay entre los tubos. Si el efecto calorífico es considerable, los tubos con el catalizador deben ser pequeños para evitar temperaturas excesivas en la mezcla reaccionante.

Diseño

La velocidad total de reacción indica el grado de verificación de la reacción en cualquier punto del reactor, siempre y cuando se conozcan las temperaturas y las concentraciones. Para determinar estas, se formulan balances de masa y de energía para el fluido que se desplaza a través del lecho de gránulos catalíticos. Estos balances corresponden, por lo general, a ecuaciones diferenciales cuya solución proporciona los

perfiles de temperatura y conversión a lo largo del reactor

Cuando existen gradientes de temperatura en el reactor, no es posible resolver las ecuaciones diferenciales por métodos analíticos. Bajo estas condiciones, el proceso de diseño requiere de una resolución numérica de un conjunto de ecuaciones diferenciales simultaneas. De hecho, la complejidad del problema de diseño depende primordialmente del grado de variación de la temperatura en el reactor. Por esta razón, se ha establecido una clasificación en base a las condiciones de operación:

- a) Isotérmica
- b) No isotérmica

Debido a que se ha supuesto que son los fenómenos de superficie los que controlan el proceso, es posible despreciar los efectos difusionales, sobre todo aquellos que ocurren en la posición radial, con lo cual el diseño se simplifica a resolver un modelo "unidimensional".

6.1 Operación Isotérmica

Balance de materia

La figura 6.1 muestra una sección de un reactor catalítico de lecho fijo. Se considera un pequeño elemento de volumen de radio r , espesor Δr y altura Δz , a través del cual la mezcla de reacción fluye isotérmicamente. El balance se hará tomando en cuenta todos los términos involucrados, efectuándose posteriormente las simplificaciones pertinentes al caso.

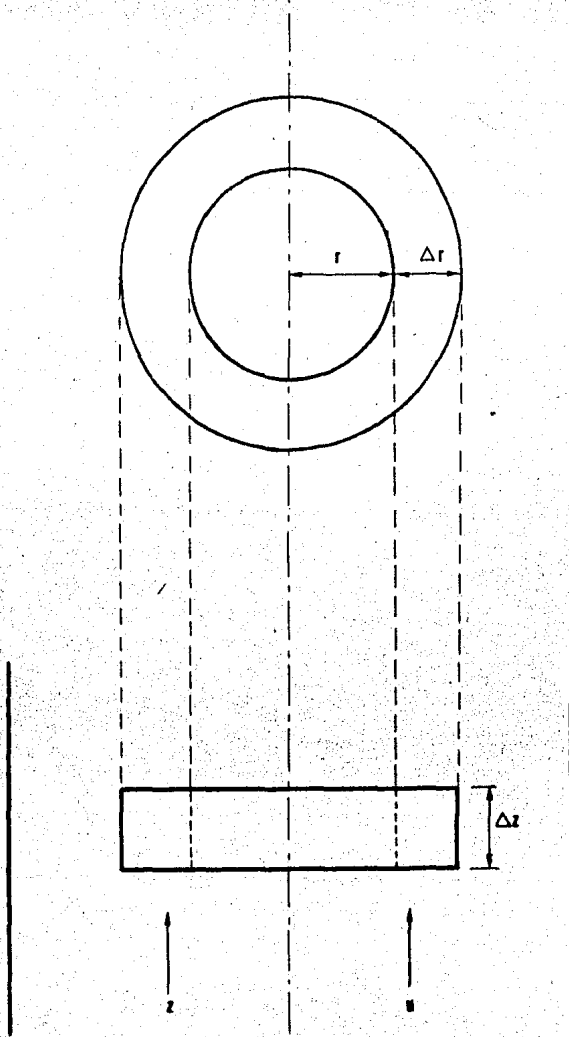


Fig. 6.1 Elemento anular de un reactor de lecho fijo

Así, es posible expresar las difusiones radial y longitudinal mediante la ley de Fick, con D_r y D_l como difusiones -- efectivas, basadas en el area total perpendicular a la dirección de la difusión.

De tal manera, en el balance el término "entradas" estaría dado por

$$-2\pi r \Delta z D_r \left[\frac{\partial c}{\partial r} \right]_r + 2\pi r \Delta r \left[u c - D_l \frac{\partial c}{\partial z} \right]_z$$

El término "salidas" sería

$$-2\pi r \Delta z D_r \left[\frac{\partial c}{\partial r} \right]_{r+\Delta r} + 2\pi r \Delta r \left[u c - D_l \frac{\partial c}{\partial z} \right]_{z+\Delta z}$$

Los cambios que ocurren por conversión química dentro -- del elemento de volumen son

$$r_p \rho_b 2\pi r \Delta r \Delta z$$

donde,

r_p = velocidad global por unidad de masa de catalizador

ρ_b = densidad del lecho de catalizador

u = velocidad del fluido en la dirección axial

En operación a régimen permanente, en la cual la acumulación es cero, se tiene

$$\text{Entradas} - \text{Salidas} - \text{"Generación"} = 0$$

Combinando los términos encontrados, dividiendo entre $-2\pi r \Delta r \Delta z$ y tomando el límite cuando Δr y Δz tienden a cero, se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r D_r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{r \partial}{\partial z} \left(-u c + D_l \frac{\partial c}{\partial z} \right) - r_p \rho_B r = 0 \quad (6.1)$$

Si las difusividades no son muy sensibles a r o a z , y si la velocidad no es función de z , se puede escribir la ecuación (6.1) como

$$D_r \left(r \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \right) - u \frac{\partial c}{\partial z} + D_l \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - r_p \rho_B = 0 \quad (6.2)$$

La expresión (6.2) puede escribirse en forma adimensional introduciendo la conversión X y las coordenadas adimensionales r^* y z^* basadas en el diámetro de la partícula de catalizador.

$$X = (c_0 - c)/c_0 \quad (6.3)$$

$$r^* = r/d_p \quad (6.4)$$

$$z^* = z/d_p \quad (6.5)$$

En términos de estas variables, la ecuación (6.2) se convierte en

$$-\frac{1}{Pe_r} \left(r^* \frac{\partial X}{\partial r^*} + \frac{\partial^2 X}{(\partial r^*)^2} \right) + \frac{\partial X}{\partial z^*} - \frac{1}{Pe_l} \frac{\partial^2 X}{(\partial z^*)^2} - \frac{r_p \rho_B d_p}{c_0 u} = 0 \quad (6.6)$$

donde,

$$Pe_r = \frac{u d_p}{D_r} = \text{convección axial/dispersión radial} \quad (6.7)$$

$$Pe_l = \frac{u d_p}{D_l} = \text{convección axial/dispersión axial} \quad (6.8)$$

Se considerará que la velocidad del fluido para cualquier valor del radio, no varía apreciablemente de una velocidad promedio, excluyendo la zona adyacente a la pared del tubo.

Para un reactor en el cual los fenómenos de transporte difusional son despreciables se tiene

$$\frac{dX}{dz} - \frac{r_p \rho_B \tau_p}{C_s u} = 0 \quad (6.9)$$

o en su forma dimensional,

$$-u \frac{dc}{dz} - r_p \rho_B = 0 \quad (6.10)$$

Multiplicando el numerador y denominador por el área de la sección transversal del reactor se obtiene,

$$-u \frac{dc}{dV} = \rho_B \quad (6.11)$$

o bien,

$$f dX = r_p \rho_B A_c dz \quad (6.12)$$

donde

$$F = C_o Q$$

A_c = area de la sección transversal

Integrando la ecuación (6.11) y como $V\rho_B$ es la masa del catalizador

$$\frac{W}{F} = \int \frac{dX}{r_p} \quad (6.13)$$

Similarmente, de la ecuación (6.12)

$$\frac{\rho_B A_c Z}{F} = \int \frac{dX}{r_p} \quad (6.14)$$

que son expresiones análogas.

Resulta claro que de las ecuaciones (6.13) ó (6.14) es posible calcular la cantidad de catalizador necesaria -o la altura del lecho- para una conversión y una rapidez global dadas.

Es conveniente señalar las suposiciones en las que se basan las ecuaciones anteriores:

1. La densidad del fluido reaccionante es constante
2. La dispersión, tanto axial como radial, es despreciable
3. La velocidad del fluido no varía con la altura del lecho.

6.2 Operación no isotérmica

En este caso es necesario, además del balance de materia, un balance de energía para poder lograr una simulación completa del comportamiento del reactor.

Balance de materia

Este queda definido por las ecuaciones (6.13) y (6.14) - así como por las suposiciones en que estas se basan.

Balance de energía

Este balance también se hace sobre un elemento de volumen. Si la entalpía de la mezcla de reacción por unidad de masa es H a la entrada del elemento y $H + \Delta H$ a la salida de este, el balance de energía adopta la forma

$$-F_T \Delta H + U(\Delta A_h)(T_s - T) = 0 \quad (6.15)$$

donde

U = coeficiente global de transferencia de calor

T_s = temperatura de los alrededores

F_T = flujo másico total

A_h = area efectiva de transferencia de calor

El cambio de entalpía en el elemento de volumen se debe tanto a la variación de temperatura como a la reacción misma $(\Delta H/M)\Delta X$. Por tanto,

$$\Delta H = C_p \Delta T + \frac{\Delta H}{M} \frac{\Delta X}{F_T}$$

y usando esta expresión en la ecuación (6.15) se obtiene:

$$-F_T C_p \Delta T - \frac{F \Delta H}{M} \Delta X + U(\Delta A_h)(T_s - T) = 0 \quad (6.16)$$

o en su forma diferencial

$$-F_T C_p dT - F \Delta H \frac{dX}{M} + U(T_s - T) dA_h = 0$$

En resumen, las ecuaciones para el diseño y simulación de un reactor no isotérmico son:

1. Balance de energía, ecuación (6.16)
2. Balance de materia, ecuación (6.12)
3. La expresión de la rapidez global de reacción, r_p

con las cuales se busca obtener una expresión de dz/dX , la que a su vez servirá para encontrar la profundidad de lecho necesaria para una cierta conversión.

6.3 Técnicas numéricas

Las ecuaciones de diseño para reactores isotérmicos y no isotérmicos, requieren del uso de algún método numérico. El primer caso implica la evaluación de una integral definida en tanto que en el segundo hay que resolver un sistema de ecuaciones diferenciales simultáneas.

Para el caso de un reactor isotérmico, se puede recurrir a la ya conocida regla de Simpson que, como se indicó, generalmente da muy buenos resultados.

Para un reactor no isotérmico la situación se complica un poco debido a la aparición de ecuaciones diferenciales. Sin embargo, se han desarrollado diversos métodos para su solución, entre los que se cuentan:

1. Euler
2. Euler modificado
3. Runge-Kutta en sus diversas modalidades

Puede considerarse que el Euler es la base de los demás métodos. Por otro lado, la opinión generalizada es que el Runge-Kutta de cuarto orden es el que ofrece mejores resultados dentro de la ingeniería química (7) (29).

Euler

La ecuación diferencial

$$y' = f(x,y) , \quad y(x_0) = y_0 \quad (6.17)$$

puede ser evaluada numéricamente siguiendo un método paso a paso; es decir, se parte de $y_0 = y(x_0)$ y se avanza por etapas.

En el primer paso se calcula un valor aproximado y_1 de la solución y de (6.17) en $x = x_1 = x_0 + h$. En el segundo paso, se calcula un valor aproximado y_2 de esa solución en $x = x_2 = x_0 + 2h$, etc. Aquí h es un número fijo, por ejemplo, 0.2, 0.1 ó 0.01 .

En cada paso, los cálculos se llevan a cabo mediante la misma fórmula. Tales fórmulas son sugeridas por la serie de Taylor

$$y(x+h) = y(x) + h y'(x) + \frac{h^2}{2} y''(x) + \dots$$

De (6.17) se tiene $y' = f$. Derivando: $y'' = f'$, etc. y la serie de Taylor queda

$$y(x+h) = y(x) + h f + \frac{h^2}{2} f' + \frac{h^3}{6} f'' + \dots \quad (6.18)$$

donde f, f', f'', \dots se evalúan en (x_i, y_i) .

Para valores pequeños de h , las potencias superiores h^2, h^3, \dots en (6.18) serán muy pequeñas. Esto sugiere la aproximación siguiente

$$y(x+h) \cong y(x) + h f$$

y el proceso de iteración cuyo primer paso es calcular

$$y_1 = y_0 + h f(x_0, y_0)$$

lo cual proporciona una aproximación de $y(x_1) = y(x_0 + h)$. En el segundo paso se calcula:

$$y_2 = y_1 + hf(x_1, y_1)$$

que da la aproximación de $y(x_2) = y(x_0 + 2h)$, etc. y en general,

$$y_{n+1} = y_n + hf(x_n, y_n), \quad n=0,1,\dots \quad (6.19)$$

Esto se conoce como método de Euler ó método de Euler-Cauchy. Geométricamente es una aproximación de la curva de $y(x)$ mediante un polígono cuyo primer lado es tangente a la curva en x_0 .

Se dice que el método es de primer orden porque en (6.18) solo se toma el término constante y el que contiene la primera potencia de h . La omisión de los demás términos provoca un error por truncamiento.

Runge-Kutta de cuarto orden

Este es el más común entre los métodos de orden superior y requiere de la evaluación de cuatro derivadas por cada incremento. El mayor esfuerzo computacional se compensa por el hecho de que, dado que el error por truncamiento es proporcional a la cuarta potencia de h , es posible usar valores más grandes de h y seguir teniendo resultados confiables.

El procedimiento consiste en evaluar las derivadas al principio, mitad y final del intervalo. Finalmente se hace un promedio ponderado de todas las derivadas.

En forma detallada:

1. La derivada y_1' es evaluada en x_1 y, usando la fórmula de Euler (6.19) se calcula el valor de la función y_2 en el punto $x_1 + (h/2)$

2. Se evalúa la derivada y_2' en $x_1 + (h/2)$

3. Empezando en y_1 se recalcula la función en $x_1 + (h/2)$ usando la derivada y_2' para obtener y_3

4. Se reevalúa la derivada y_3' en $x_1 + (h/2)$

5. Tomando como punto base y_1 , se calcula el valor de la función en $x_2 = x_1 + h$ usando la derivada y_3' , obteniéndose

y_4

6. Se calcula y_4' en x_2

7. Se obtiene el valor final de la función $y(x_2)$ mediante el promedio ponderado de las derivadas, esto es

$$y_2 = y_1 + \frac{(y_1' + 2y_2' + 2y_3' + y_4')}{6} h \quad (6.20)$$

En la siguiente sección se presenta el programa en el cual se incluye al reactor adiabático como caso especial.

SIMULADOR. LISTADO

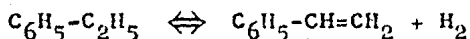
LOAD SIMULADOR II
LIST

```
10 HOME
20 PRINT "UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO"
30 PRINT TAB( 10);"FACULTAD DE QUIMICA"
40 PRINT TAB( 1);"SIMULADOR DE UN REACTOR DE LECHO FIJO": PRINT
: PRINT
50 PRINT "SELECCIONE OPCION:": PRINT "1 REACTOR ISOTERMICO": PR
INT "2 REACTOR ADIABATICO": PRINT "3 REACTOR NO ISOTERMICO,NO A
DIABATICO": PRINT : PRINT : GET A
60 GOSUB 610
70 ON A GOTO 80,210,340
80 HOME -
90 DEF FN F(I) = (21 + X(I)) / (0.085 * P * ((1 - X(I)) - (P *
X(I) ^ 2) / (0.36 * (21 + X(I))))))
100 FOR I = 1 TO N
110 X(I) = X0 + (I - 1) * H
120 Y(I) = FN F(I)
130 NEXT I
140 SUMA = 0: PRINT TAB( 6)"CONVERSION": TAB( 18);"ALTURA DE LEC
HO FT": PRINT TAB( 10);X0: TAB( 20);Z(0)
150 FOR L = 1 TO N - 2 STEP 2
160 SUMA = SUMA + (H / 3) * (Y(I) + 4 * Y(I + 1) + Y(I + 2))
170 W = SUMA * F: Z = W / (RB * AC)
180 PRINT : PRINT TAB( 10);X(I + 2): TAB( 22);Z
190 NEXT I
200 STOP
210 FOR I = 1 TO 2 * N - 1
220 X(I) = X0 + (I - 1) * H / 2
230 T(I) = T0 - 248 * (X(I)): T = T(I)
240 K = (T ^ 10) * 2E - 33
250 RP = (15120 * EXP (- 19800 / T) * ((1 - X(I)) - (P * X(I) ^
2) / (K * (21 + X(I)))))) / (21 + X(I))
260 DZ(I) = F / (RB * AC * RP)
270 NEXT I
280 HOME : PRINT "CONVERSION": TAB( 13);"ALTURA DE LECHO FT": TA
B( 34);"TEMP GR": PRINT TAB( 2);X0: TAB( 19);Z0: TAB( 33);T0: SUM
A = 0
290 FOR I = 2 TO 2 * N - 1 STEP 2
300 SUMA = SUMA + (DZ(I) + 4 * DZ(I + 1) + DZ(I + 2)) * H / 6
310 PRINT TAB( 2);X(I + 1): TAB( 19);SUMA: TAB( 33);T(I + 1)
320 NEXT I
330 STOP
340 INPUT "CALOR DE REACCION, COEF. GLOBAL DE TRANSF DE CALOR, FIC
P: ";DH,U,CP:PI = 3.1416:UPD = U * PI * D:FH = F * DH
350 Z1 = 0:SUMA = 0: HOME : PRINT "CONVERSION": TAB( 12);"ALTURA
DE LECHO FT": TAB( 32);"TEMP G.R": PRINT X0: TAB( 16);Z(0): TAB(
32);T0
360 FOR I = 1 TO N - 1
370 X(I) = X0 + (I - 1) * H:L = 1:T = T0
380 GOSUB 560
390 FZ(I) = F / (RB * AC * RP)
400 DEZ = FZ(I) * H / 2:UA = H / 2:L1 = 21 + X(I) = Y(I) - H / 2
410 GOSUB 560
```

```
420 SZ(1) = F / (RB * AC * RP)
430 DEZ = SZ(1) * H / 2:L = 3
440 GOSUB 560
450 TZ(1) = F / (RB * AC * RP)
460 DEZ = TZ(1) * H:DX = H:L = 4:X(I) = X(1) + H / 2
470 GOSUB 560
480 CZ(1) = F / (RB * AC * RP)
490 ZF = Z1 + (PZ(1) + 2 * (SZ(1) + TZ(1)) + CZ(1)) * H / 6
500 SUMA = SUMA + ZF
510 DEZ = ZF - Z1: GOSUB 560
520 PRINT X(I); TAB( 16);SUMA; TAB( 31);T
530 TO = T:Z1 = ZF
540 NEXT I
550 STOP
560 IF L = 1 THEN GOTO 580
570 T = (TO + ((530 * UPD - FH * DX) / CP)) / (1 + (UPD * DEZ / C
P))
580 K = (T ^ 10) * 2E - 33
590 RP = (15120 * EXP (- 19800 / T) * ((1 - X(I)) - (P * X(I) ^
2) / (K * (21 + X(I)))) / (21 + X(I))
600 RETURN
610 INPUT " CONVERSION INICIAL, CONVERSION FINAL, -NUMERO DE PUN
TOS: ";X0,XF,N
620 DIM X(2 * N),Y(2 * N),DZ(2 * N),T(2 * N),PZ(2 * N),SZ(2 * N)
,TZ(2 * N),CZ(2 * N)
630 INPUT "FLUJO INICIAL LB-MOL/HR, DENSIDAD DEL -LECHO LB/FT^3
, DIAMETRO DEL TUBO FT: ";F,RB,DT
640 INPUT "PRESION ATM, TEMPERATURA DE ENTRADA G. RANKINE: ";
P,TO
650 H = (XF - X0) / (N - 1)
660 AC = 0.7854 * (DT ^ 2):Z(0) = 0:P1 = 3.1416
670 HOME
680 RETURN
```

6.5 Aplicaciones

Wenner y Dybdal estudiaron la deshidrogenación catalítica del etilbenceno y encontraron que con un cierto catalizador, la reacción podía ser representada por la ecuación



La rapidez global de reacción está dada por

$$r_p = k \left[p_E - \frac{1}{K} p_S p_H \right]$$

donde

p_E = presión parcial del etilbenceno

p_S = presión parcial del estireno

p_H = presión parcial del hidrógeno

Las constantes de rapidez de reacción y equilibrio son:

$$\log k = \frac{-4770}{T} + 4.10$$

T

donde k está en libras mol de estireno producido por (h)/atm (lb catalizador) y T está en grados Kelvin

t · C	K
400	1.7×10^{-3}
500	2.5×10^{-2}
600	2.3×10^{-1}
700	1.4

La alimentación consiste de 13.5 lbmol/h de etilbenceno y 270 lbmol/h de vapor. Además:

Temperatura de la mezcla a la entrada del reactor: 625 -
grados centígrados

Densidad del catalizador empacado = 90 lb/ft³

Diámetro del tubo = 4 ft

Presión promedio en los tubos del reactor = 1.2 atm

Calor de reacción = 60000 BTU/lbmol

Temperatura de los alrededores = 70 °F

Para la operación no isotérmica, no adiabática el coeficiente de transferencia de calor es de 1.6 BTU/(h)(ft²)(°F)

Smith (22) presenta los siguientes resultados parciales:

$F_T C_p = 3270$ BTU/°F considerando que la mezcla consiste predominantemente de vapor.

Ecuaciones de diseño

- Reactor isotérmico

$$r_p = \frac{P_T}{21+x} 0.085 \left[(1-x) - \frac{P_T}{0.36} \frac{x^2}{21+x} \right]$$

- Reactor adiabático

$$K = 7^{10} \times 2 \times 10^{13}$$

$$r_p = \frac{15120}{21+x} e^{-\frac{18900}{T}} \left[(1-x) - \frac{1.2}{K} \frac{x^2}{21+x} \right]$$

donde T está en grados Rankine.

$$dz = \frac{f}{P_0 A c_p} dx$$

y el balance de energía es

$$T - 1616 = \frac{F(-\Delta H_r)}{F_T C_p}$$

- Reactor no isotérmico, no adiabático

En este caso, el balance de energía tiene la forma:

$$dT = \frac{F(-\Delta H_r)}{F_T C_p} - \frac{U\pi d}{F_T C_p} (T - 530) dz$$

Se presentan los resultados proporcionados por el programa.

JULIN
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA
SIMULADOR DE UN REACTOR DE LECHO FIJO

ELECCIONE OPCION:

- 1 REACTOR ISOTERMICO
- 2 REACTOR ADIABATICO
- 3 REACTOR NO ISOTERMICO, NO ADIABATICO

CONVERSION INICIAL, CONVERSION FINAL, NUMERO DE PUNTOS: 0.0,0.6,13
FLUJO INICIAL LB-MOL/HR. DENSIDAD DEL LECHO LB/FT³, DIAMETRO DEL TUBO FT: 13.5,90.4
PRESION ATM, TEMPERATURA DE ENTRADA G. RANKINE: 1.2,1616
CONVERSION ALTURA DE LECHO FT

0	0
.1	.259707099
.2	.552547665
.3	.889186517
.4	1.28635798
.5	1.77258512
.6	2.40278207

FINAL IN 200

REACTOR ISOTERMICO

IRUN
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA
SIMULADOR DE UN REACTOR DE LECHO FIJO

SELECCIONE Opcion:

- 1 REACTOR ISOTERMICO
- 2 REACTOR ADIABATICO
- 3 REACTOR NO ISOTERMICO, NO ADIABATICO

CONVERSION INICIAL. CONVERSION FINAL, -NUMERO DE PUNTOS: 0.0,0.6,7
FLUJO INICIAL LB-MOL/HR. DENSIDAD DEL -LECHO LB/FT³. DIAMETRO DEL TUBO FT: 13.5, 90, 4
PRESION ATM. TEMPERATURA DE ENTRADA G. RANKINE: 1.2, 1616
CONVERSION ALTIMA DE LECHO FT TEMP GR

0	0	1616
.1	.473301918	1591.2
.2	1.13430957	1566.4
.3	2.09823815	1541.6
.4	3.6087504	1516.8
.5	6.34462566	1492
.6	11.4877009	1467.2

BREAK IN 330

REACTOR ADIABATICO

IRUN
 UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
 FACULTAD DE QUIMICA
 SIMULADOR DE UN REACTOR DE LECHO FIJO

SELECCIONA OPCION:

- 1 REACTOR ISOTERMICO
- 2 REACTOR ADIABATICO
- 3 REACTOR NO ISOTERMICO, NO ADIABATICO

CONVERSION INICIAL, CONVERSION FINAL, -NUMERO DE PUNTOS: 0.0.0.6,7
 FLUJO INICIAL LB-MOL/HR. DENSIDAD DEL LECHO LB/FT³, DIAMETRO DEL TUBO FT: 13.5.90.4
 PRESION ATM. TEMPERATURA DE ENTRADA G. RANKINE: 1.2.1616
 CALOR DE REACCION COEF. GLOBAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR, FTCP: 60000 000. 1.6. 3270
 CONVERSION ALTURA DE LECHO FT. TEMP G.R

	0	1616
.1	.405071825	1591.22936
.2	1.36687326	1566.45872
.3	3.12107848	1541.68807
.4	6.06662463	1516.91743
.5	10.9889792	1492.14679
.6	20.0678892	1467.37615

FINAL IN 550

REACTOR NO ISOTERMICO, NO ADIABATICO

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

Del estudio de los capítulos anteriores, se concluye que este trabajo puede resultar de gran utilidad tanto para aquellos que quieran profundizar en sus conocimientos generales sobre el fenómeno de adsorción, como para quienes deseen comprender mejor las técnicas de cálculo relacionadas con el diseño de reactores químicos heterogéneos, específicamente de lecho fijo.

De hecho, los métodos seleccionados son los que en cada caso brindan los mejores resultados en la práctica: Regla de Simpson, Gauss-Jordan, Runge-Kutta de cuarto orden, etc., --- gracias a lo cual es posible decir que los resultados tienen un alto grado de confiabilidad.

El método Marquardt, empleado para el cálculo de los parámetros involucrados en las expresiones de rapidez es, matemáticamente, uno de los más convenientes para ello. Sin embargo, debido a las características inherentes a los modelos cinéticos (generalmente aparecen productos de constantes) el método no origina una solución única sino toda una serie de -- ellas, lo cual incluso es señalado por Himmelblau (10).

Este inconveniente no resulta tan grave como pudiera ponsarse, pues el objetivo no es obtener valores precisos de las

constantes cinéticas y de equilibrio. En realidad, solo se -- busca una expresión que se ajuste adecuadamente a los datos - de rapidez de reacción para, posteriormente, emplearla en las ecuaciones de diseño.

Es importante señalar dos aspectos relacionados con los programas presentados:

1. Existen técnicas en las cuales es conveniente -y en _ ocasiones necesario- disponer de la mayor cantidad de datos - posible para que, de esta forma, los resultados se encuentren lo más cercanos a la realidad. A esta categoría pertenecen -- los cálculos del radio medio integral, así como del radio esperado de poro a partir de una curva de distribución.

2. Es deseable que los programas relacionados con el diseño de reactores, no sean considerados como una receta o una panacea que venga a resolver todos los problemas. Resulta indispensable que el usuario analice cada caso en particular y que posteriormente sea capaz de plantear el modelo matemático correspondiente. De igual manera, correrá por su cuenta la interpretación adecuada de los resultados.

BIBLIOGRAFIA

1. Adamson, A.W., Physical Chemistry of Surfaces. 3a. Ed. -- John Wiley & Sons, N.Y., 1976.
2. Aris, R., Elementary Chemical Reactor Analysis, Prentice Hall Englewood Cliffs, N.J., 1969.
3. Burden, R.L., Faires, J.D., A.C. Reynolds, Numerical Analysis, 2a. Ed. Prindle, Webster & Schmidt, Boston, 1978.
4. Butt, J.B., Reaction Kinetics and Reactor Design, Prentice Hall Inc., N.J., 1980.
5. Carberry, J.J., Chemical and Catalytic Reaction Engineering, McGraw-Hill Book Co., USA 1976.
6. Carnahan, B., Applied Numerical Methods, John Wiley & -- Sons Inc., N.Y., 1969.
7. Franks, R.G.E., Modeling and Simulation in Chemical Engineering, John Wiley & Sons Inc., N.Y., 1972.
8. Gregg, S.J., K.S.W. Sing, Adsorption Surface Area and Porosity, Academic Press, Londres, 1967.
9. Hill, C.G., An Introduction to Chemical Engineering and -- Reactor Design, John Wiley & Sons, N.Y., 1977.
10. Himmelblau, D.M., K.B. Bischoff, Process Analysis and Simulation, Deterministic Systems, John Wiley & Sons, N.Y., 1972.
11. Himmelblau, D.M., Process Analysis by Statistical Methods John Wiley & Sons, N.Y., 1969.
12. Jungers, J.C., et al, Cinétique Chimique Appliquée, Socié té des Editions Technip, Paris, 1970.

13. Kirk, R.E., D.F. Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, V. 1, 2a. Ed. John Wiley & Sons, N.Y., 1963.
14. Kuester, J., J.H. Mize, Optimization Techniques with FORTRAN, McGraw-Hill Book., USA, 1973.
15. Levenspiel, O., Chemical Reaction Engineering, 2a. Ed. -- John Wiley & Sons, N.Y., 1972.
16. Miquel, J., Hernández, L.M., V.J.L. Herce, Bases para la Preparación y Empleo de Catalizadores Sólidos, 1a. Ed. -- Universidad Nacional Autónoma de México, México, 1983.
17. Ostle, B., Estadística Aplicada, 1a. Ed. Limusa, México, 1981.
18. Poole, L., APPLE II, Guía del Usuario, 1a. Ed. McGraw - Hill Book Co., México, 1981.
19. Ross, S., Olivier, J.P., On Physical Adsorption. Inter--- science Publishers. John Wiley & Sons Inc., N.Y., 1964.
20. Satterfield, C.N., Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, M.I.T. Press, USA, 1970.
21. Shaw, D.J., Introducción a la Química de Superficies y Coloides, 2a. Ed., Alhambra, España, 1977.
22. Smith, J.M., Chemical Engineering Kinetics, 2a. Ed. McGraw Hill Kogakusha, Ltd., 1970.
23. Toral, M.T., Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos, 1a. Ed. Ediciones Urmo, Bilbao, 1973.
24. Treybal, R.E., Operaciones de Transferencia de Masa, 2a. Ed. McGraw-Hill, México, 1980.

TESIS

25. Casas, P., Adsorción en Sólidos Porosos, UNAM, 1972.
26. Castillo, V.G.S., R.J.F. Pichardo, Técnicas de Estimación de Parámetros para Modelos Matemáticos de Velocidad de -- Reacción Química, UNAM, 1977.
27. Katoku, M.J.M., Análisis, Selección y Programación en BASIC Applesoft de las técnicas Numéricas Utilizadas en el Cálculo de Reactores Químicos Homogéneos, UNAM, 1985.
28. Martínez, R.M.A., Diseño de Reactores Químicos por Medio de la Matriz Bidiagonal, UNAM, 1980.
29. Presbítero, A.E., Análisis y Proposición de Métodos de Solución de los Sistemas de Ecuaciones Diferenciales Generados por los Balances de Materia y Energía en las Operaciones de Transferencia de Masa, UNAM, 1978.