



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

Montaje y Prueba de un Sistema Experimental para el Estudio de Catalisis Heterogénea Gas-Sólido

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a :

Norberto Alejandro Flores Coto

1978



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS 1978

LAS _____

NO. M.C. 159 15B

FECHA _____

PROF. _____

Y _____



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE : DR. ENRICO MARTINEZ SAENZ

VOCAL : DR. JORGE RAMIREZ SOLIS

SECRETARIO : DR. RODOLFO MORA VALLEJO

1ER. SUPLENTE : ING. GILDARDO ACOSTA RUIZ

2do. SUPLENTE : DR. JOSE LUIS HERCE VIGIL

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA :

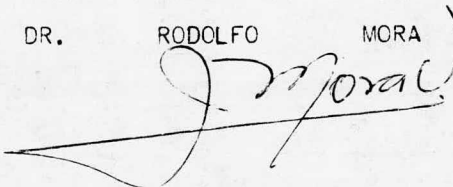
LABORATORIO DE INGENIERIA QUIMICA. DIVISION
DE ESTUDIOS SUPERIORES

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:

NORBERTO ALEJANDRO FLORES COTO

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

DR. RODOLFO MORA VALLEJO

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Rodolfo Mora Vallejo', is written over the typed name. The signature is stylized and includes a long horizontal stroke at the end.

A MI MADRE

A MI HERMANA ORALIA

QUIEN A TRAVÉS DE MI VIDA ME HA GUIADO
POR EL CAMINO RECTO, ME HA INFUNDIDO
CONFIANZA Y ME HA ORIENTADO EN LOS
MOMENTOS MÁS DIFÍCILES

A MI HERMANO CÉSAR

POR REALMENTE SERLO

Y NO CON MENOS CARIÑO A MIS HERMANOS

LAURA

LILIA

OCTAVIO

CON ESPECIAL AFECTO A LOS SEÑORES

GERARDO Y CONCEPCIÓN RODRÍGUEZ

Y A LOS SEÑORES

RICARDO Y EMILIA CLARK

QUIERO HACER PATENTE MI AGRADECIMIENTO
AL DR. RODOLFO MORA V. Y AL DR. JORGE
RAMÍREZ S. POR SU GRAN ESTÍMULO Y
APOYO EN TODO MOMENTO.

INDICE GENERAL

	PÁGINA
INDICE DE FIGURAS	I
INDICE DE TABLAS	II
I INTRODUCCION	1
II REACTORES CATALITICOS A ESCALA LABORATORIO	3
2.1 BALANCE DE MASA Y ENERGÍA	5
2.1.1. BALANCE DE MASA	5
2.2.2. BALANCE DE ENERGÍA	6
2.2 REACTORES AGITADOS	6
2.2.1. REACTORES DE TANQUE AGITADO CONTÍNUO	6
2.2.2. REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO CON AGITACIÓN	6
2.2.3. REACTORES CON CANASTA	7
2.2.4. REACTORES DE MOLINO	8
2.2.5. REACTORES CON CATALIZADOR IMPREGNADO EN LA PARED DEL REACTOR	8
2.2.6. REACTORES CON CATALIZADOR COLOCADO EN CANASTAS CILÍNDRICAS ESTACIONARIAS	10
2.2.7. REACTORES CON RECIRCULACIÓN INTERNA	10
2.2.8. CONSIDERACIONES GENERALES	12
2.3. REACTORES DE TANQUE AGITADO CONTÍNUO	12
2.4 REACTORES TUBULARES	14
2.5 REACTORES INTERMITENTES Y SEMI-INTERMI- TENTES	19

2.6 REACTORES ADIABÁTICOS	23
2.7 EFECTO DE LOS PROCESOS FÍSICOS EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN	25
III DESCRIPCION DEL SISTEMA	38
3.1 EQUIPO	38
3.2 DIAGRAMA DE FLUJO GENERAL	39
3.3 DESCRIPCIÓN DEL REACTOR	41
3.4 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO ANALÍTICO	46
3.4.1. CROMATÓGRAFO DE DENSIDAD DE GASES	46
3.4.2. CROMATÓGRAFO DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA	49
3.4.3. CROMATÓGRAFO DE IONIZACIÓN DE FLAMA	52
3.4.4. CROMATOGRAFÍA DE GASES	56
3.4.5. ACARREADOR	57
3.4.6. PROCESO DE ANÁLISIS DE LA MUESTRA	58
3.4.7. VENTAJAS DEL USO DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES	61
3.5 BURBUJÓMETRO	
3.5.1. BURBUJÓMETRO	62
3.5.2. CÁLCULO DE LOS ERRORES EN EL BURBUJÓMETRO	65
3.5.3. CONTROL DEL FLUJO DE GASES	68
IV OPERACION DEL SISTEMA	69
V PRUEBA EXPERIMENTAL	73
5.1 CALIBRACIÓN DEL APARATO	73
5.2 BALANCE DE MATERIA	73
5.3 CÁLCULOS Y RESULTADOS	77

5.3.1. CALCULO DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN	78
5.3.2. CALCULO DE LOS GRADIENTES EXTERNOS	78
5.3.3. CALCULO DE LOS GRADIENTES INTERNOS	86
VI CONCLUSIONES	88
NOMENCLATURA	89
BIBLIOGRAFÍA	93

INDICE DE FIGURAS

FIGURA		PÁGINA
1	REACTOR TUBULAR	4
2	REACTOR DE TANQUE AGITADO	4
3	REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO	9
4	REACTOR DE MOLINO	9
5 Y 6	REACTOR CON CATALIZADOR EN CANASTAS CILÍNDRICAS ESTACIONARIAS	11
7	REACTOR TUBULAR	16
8 Y 9	CURVAS DE GENERACIÓN Y TRANSFERENCIA DE CALOR	31
10	DIAGRAMA DE FLUJO GENERAL	40
11	DIAGRAMA DEL REACTOR	42
12	CANASTILLAS PARA CATALIZADOR	43
13	GRÁFICA DE ZONAS DE MEZCLADO	45
14	DETECTOR DE DENSIDAD DE GASES	47
15	FILAMENTOS	51
16	DETECTOR DE IONIZACIÓN DE FLAMA	53
17	DIAGRAMA DEL SISTEMA DE ANÁLISIS	60
18	VÁLVULA MUESTREADORA	60
19	BURBUJÓMETRO	63
20	CURVA DE CALIBRACIÓN PARA CO ₂	75
21	GRÁFICA DE CONVERSIÓN VS. TIEMPO DE RESIDENCIA	79

INDICE DE TABLAS

TABLA		PÁGINA
1	COMPARACIÓN ENTRE UN REACTOR INTEGRAL Y UNO DIFERENCIAL.	20
2	CRITERIO PARA ELIMINAR LOS EFECTOS DE TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR. TRANSPORTE EXTERNO.	34
3	CRITERIO PARA ELIMINAR LOS EFECTOS DE TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR. TRANSFERENCIA DE MASA INTRAPARTÍCULA.	35
4	CRITERIO PARA ELIMINAR LOS EFECTOS DE TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR. GENERAL.	36
5	CRITERIO PARA ELIMINAR LOS EFECTOS DE TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR. TRANSPORTE INTERPARTÍCULA.	37
6	CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE GASES.	54
7	COMPARACIÓN DE LOS DIVERSOS DETECTORES DE GASES.	55
8	DATOS EXPERIMENTALES .	81
9	RESULTADOS.	82
10	CALCULO DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.	83

CAPITULO I

INTRODUCCION

ES DE SOBRA CONOCIDA LA IMPORTANCIA QUE LAS REACCIONES CATALÍTICAS GAS-SÓLIDO HAN TENIDO Y TIENEN EN EL DESARROLLO DE LA INDUSTRIA QUÍMICA. LOS EJEMPLOS DE PROCESOS INDUSTRIALES EN LOS CUALES LA CATÁLISIS GAS-SÓLIDO ES LA PARTE CENTRAL SON NUMEROSOS, POR CITAR SOLO ALGUNOS, TENEMOS LA SÍNTESIS DE METANOL, LA OXIDACIÓN DE ETILENO A ÓXIDO DE ETILENO, LA SÍNTESIS DE AMONIACO, LA FABRICACIÓN DE ANHÍDRIDO FTÁLICO, EL CRAQUEO CATALÍTICO DE HIDROCARBUROS, ETC..

MÉXICO, A PESAR DE POSEER UNA INDUSTRIA QUÍMICA RELATIVAMENTE FUERTE, SIN COMPARARSE A LA DE PAÍSES ALTAMENTE DESARROLLADOS TECNOLÓGICAMENTE, NO CUENTA CON TECNOLOGÍA PROPIA EN EL ÁREA DE PROCESOS CATALÍTICOS. ESTO NO ES MÁS QUE UN REFLEJO DE LA ESCASEZ DE INVESTIGACIÓN APLICADA AL DESARROLLO DE CATALIZADORES INDUSTRIALES, TRAYENDO COMO CONSECUENCIA NATURAL EN TÉRMINOS DE COSTOS, ADEMÁS DEL INHERENTE A LA RENTA O COMPRA DE TECNOLOGÍA A COMPAÑÍAS EXTRANJERAS, EL CORRESPONDIENTE A UNA IMPORTACIÓN PRÁCTICAMENTE TOTAL DE LOS CATALIZADORES NECESARIOS PARA LA OPERACIÓN DE LAS PLANTAS INDUSTRIALES QUE LOS REQUIERAN.

ES PUES URGENTE, LA NECESIDAD DE CUANDO MENOS TRATAR DE EVITAR AL MÁXIMO ÉSTE TIPO DE DEPENDENCIA TECNOLÓGICA, A TRAVÉS DE UNA INVESTIGACIÓN ENFOCADA A LA PRODUCCIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS EN EL PAÍS.

DENTRO DE LAS ETAPAS EN ÉSTE TIPO DE INVESTIGACIÓN, SE ENCUENTRA COMO UNA PRIMERA FASE EL ESTUDIO A ESCALA DE LABORATORIO DE DIFERENTES FORMULACIONES PARA UN CATALIZADOR DADO PARA DE AHÍ PASAR A SU ESTUDIO A ESCALA PILOTO.

DICHO SISTEMA EXPERIMENTAL A ESCALA DE LABORATORIO DEBERÁ PROPORCIONAR INFORMACIÓN CONFIABLE Y PRECISA ACERCA DE -

LAS PROPIEDADES DE UNA FORMULACIÓN CATALÍTICA DADA, SIN REQUERIR DE UNA GRAN CANTIDAD DE CATALIZADOR Y REACTIVOS. ADEMÁS, EN LOS CASOS EN QUE SEA NECESARIO, ESTE SISTEMA DEBERÁ SER CAPAZ DE RENDIR DATOS EXPERIMENTALES CONDUCENTES AL ESTABLECIMIENTO DE LA CINÉTICA DE UN PROCESO CATALÍTICO GAS - SÓLIDO, LIBRE DE INTERFERENCIAS DEBIDAS A RESISTENCIAS DE TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR.

POR LO AQUÍ MENCIONADO, SE FIJÓ COMO EL OBJETIVO DE ESTE ESTUDIO, EL DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN SISTEMA EXPERIMENTAL QUE PERMITA OBTENER INFORMACIÓN CINÉTICA DE PROCESOS CATALÍTICOS GAS-SÓLIDO, QUE NO REQUIERAN PRESIONES ALTAS. - EN LOS CAPÍTULOS SUBSECUENTES, SE HACE UN ANÁLISIS DE LOS DIFERENTES REACTORES DE LABORATORIO CATALÍTICOS REPORTADOS EN LA LITERATURA Y UNA DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL CONSTRUÍDO, ASÍ COMO DE SU OPERACIÓN.

FINALMENTE, SE PRESENTAN LOS RESULTADOS DE ALGUNAS PRUEBAS HECHAS PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ETILENO SOBRE UN CATALIZADOR DE PLATA SOPORTADA Y UN ANÁLISIS DE LOS MISMOS PARA ESTABLECER SI NUESTRO SISTEMA SATISFACE O NO LOS REQUISITOS ARRIBA MENCIONADOS.

REACTORES CATALITICOS A ESCALA LABORATORIO (1)

LOS ESTUDIOS DE REACCIONES EN LABORATORIOS SON LLEVADOS PRINCIPALMENTE A TRAVÉS DE LAS SIGUIENTES FORMAS, HACIENDO USO DE REACTORES CATALÍTICOS HETEROGÉNEOS :

- 1.+ OPERACIÓN INTERMITENTE. ES UN SISTEMA CERRADO Y EL PROGRESO DE LA REACCIÓN ES UNA FUNCIÓN DEL TIEMPO.
- 2.+ OPERACIÓN SEMI-INTERMITENTE. UN REACTIVO ES CARGADO Y - EL CO-REACTANTE ES AÑADIDO DURANTE EL TRANSCURSO DE LA REACCIÓN.
- 3.+ OPERACIÓN CONTÍNUA.
 - A) REACTOR FLUJO PISTÓN (RFP)
 - B) REACTOR CONTÍNUO DE TANQUE AGITADO (RCTA).

EN CONTRASTE CON LA OPERACIÓN INTERMITENTE Y SEMI-INTERMITENTE, LOS REACTORES DE FLUJO CONTÍNUO PUEDEN SER OPERADOS EN ESTADO ESTACIONARIO, ES DECIR, LA COMPOSICIÓN DEL EFLUENTE PERMANECE FIJA CON RESPECTO AL TIEMPO SI LA VELOCIDAD DE FLUJO, TEMPERATURA Y ALIMENTACIÓN PERMANECEN INVARIANTES. EL PROGRESO DE LA REACCIÓN ES SEGUIDO COMO UNA FUNCIÓN DEL TIEMPO DE RESIDENCIA EN LUGAR DEL TIEMPO REAL.

A) TODAS LAS MOLÉCULAS TIENEN EL MISMO TIEMPO DE RESIDENCIA V/Q Y LAS CONCENTRACIONES VARIAN SOLO A LO LARGO DEL REACTOR (FIG. 1).

B) DEBIDO A LA VIGOROSA AGITACIÓN, EL CONTENIDO DEL REACTOR ES BIEN MEZCLADO (FIG. 2), DE TAL MANERA QUE LA COMPOSICIÓN DEL EFLUENTE ES IGUAL A LA QUE HAY EN EL TANQUE.

DENTRO DEL ESTUDIO DE LA CINÉTICA, LA TEMPERATURA ES UN

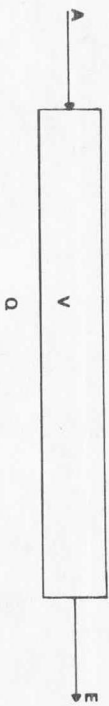


FIG. 1

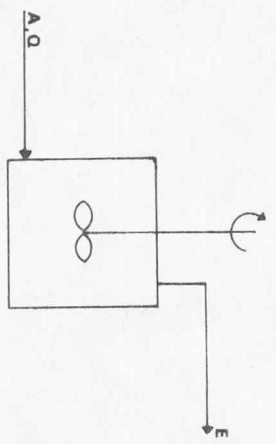


FIG. 2

FACTOR DE GRAN IMPORTANCIA POR LOS EFECTOS QUE PUEDE PRODUCIR. SE PUEDEN PRESENTAR TRES CASOS :

1.+ ISOTÉRMICO. A TRAVÉS DE TODO EL CURSO DE LA REACCIÓN LA TEMPERATURA PERMANECE CONSTANTE EN TODO EL REACTOR.

2.+ ADIABÁTICO. NO HAY INTERCAMBIO DE CALOR ENTRE LA MASA REACCIONANTE Y LOS ALREDEDORES.

3.+ NO ISOTÉRMICO Y NO ADIABÁTICO. LA TEMPERATURA A TRAVÉS DE LA REACCIÓN NO PERMANECE CONSTANTE Y EXISTE INTERCAMBIO DE CALOR CON EL MEDIO EXTERNO DE REACCIÓN.

2.1. BALANCE DE MASA Y ENERGIA (2)

LOS BALANCES DE MASA Y ENERGÍA EN EL REACTOR NOS DAN LA BASE PARA RELACIONAR LA VELOCIDAD DE PRODUCCIÓN, LA COMPOSICIÓN DE LOS PRODUCTOS Y LA TEMPERATURA A LA VELOCIDAD DE REACCIÓN QUÍMICA.

2.1.1. BALANCE DE MASA

EL BALANCE DE MASA PARA UN REACTIVO PUEDE SER ESCRITO EN UNA FORMA GENERAL APLICABLE A CUALQUIER REACTOR :

$$\begin{aligned}
 & \left[\begin{array}{l} \text{MASA DEL REACTIVO} \\ \text{ALIMENTADO AL ELE} \\ \text{MENTO DE VOLUMEN} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{MASA DEL REACTIVO} \\ \text{DEJANDO EL ELEMEN} \\ \text{TO DE VOLUMEN} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{MASA DEL REACTIVO} \\ \text{CONVERTIDA EN EL} \\ \text{ELEMENTO DE VOL.} \end{array} \right] \\
 & = \left[\begin{array}{l} \text{ACUMULACIÓN DEL REAC} \\ \text{TIVO EN EL ELEMENTO} \\ \text{DE VOLUMEN} \end{array} \right] \quad (2.1)
 \end{aligned}$$

LOS DOS PRIMEROS TÉRMINOS REPRESENTAN LA MASA DEL REACTIVO ENTRANDO Y SALIENDO DEL REACTOR EN UN TIEMPO Δt . EL -

TERCER TÉRMINO DEPENDE DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN APLICABLE AL ELEMENTO DE VOLUMEN ΔV . EL CUARTO TÉRMINO EXPRESA EL CAMBIO RESULTANTE EN LA MASA DE REACTIVO EN UN TIEMPO Δt CAUSADO POR LOS OTROS TRES TÉRMINOS.

2.1.2. BALANCE DE ENERGÍA (2)

EL PROPÓSITO DEL BALANCE DE ENERGÍA ES DESCRIBIR LA TEMPERATURA EN CADA PUNTO DEL REACTOR, DE TAL FORMA QUE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN PUEDA SER ESTABLECIDA EN CADA UNO DE ESOS PUNTOS.

$$\begin{aligned} & \left[\begin{array}{l} \text{ENERGÍA EN LA CO-} \\ \text{RRIENTE ALIMENTA-} \\ \text{DA AL ELEMENTO DE} \\ \text{VOLUMEN.} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{ENERGÍA EN LA CO-} \\ \text{RRIENTE QUE DEJA} \\ \text{EL ELEMENTO DE VO-} \\ \text{LUMEN.} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{ENERGÍA TRANSFE-} \\ \text{RIDA DE LOS AL-} \\ \text{REDEDORES AL E-} \\ \text{LEMENTO DE VOL.} \end{array} \right] \\ & = \left[\begin{array}{l} \text{ACUMULACIÓN DE ENERGÍA} \\ \text{EN EL ELEMENTO DE VOLU-} \\ \text{MEN} \end{array} \right] \quad (2.2) \end{aligned}$$

LA SOLUCIÓN DE ÉSTA ECUACIÓN NOS DÁ LA TEMPERATURA COMO UNA FUNCIÓN DE LA POSICIÓN Y/O DEL TIEMPO.

2.2. REACTORES AGITADOS

2.2.1. REACTORES DE TANQUE AGITADO CONTINUO

ESTE TIPO DE REACTORES SE ANALIZA EN LA SECCIÓN 2.3., EN LA CUAL SE PRESENTAN LAS ECUACIONES QUE LO RIGEN.

2.2.2. REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO CON AGITACION (3)

EL LECHO FLUIDIZADO PUEDE SER COMPLETAMENTE MEZCLADO CON AYUDA DE MANAPARAS O USANDO UNA FLECHA CON VARIAS ASPAS. LA DESVENTAJA BÁSICA DE ÉSTE REACTOR ES QUE EL CATALI-

ZADOR ESTÁ SUJETO A DESINTEGRACIÓN DEBIDO A LA AGITACIÓN MECÁNICA EN QUE SE ENCUENTRA. ESTE PROBLEMA FUÉ RESUELTO POR RAMASWAMY Y DORAISWAMY (4) (1973), QUIENES EMPLEARON AGITACIÓN EXTERNA A TRAVÉS DE UN PULSADOR OPERANDO INDEPENDIENTEMENTE DEL DISPOSITIVO DE ALIMENTACIÓN (FIG. 3).

LAS PRINCIPALES VENTAJAS DE UN LECHO FLUIDIZADO PULSADO EN RELACIÓN AL LECHO SIMPLEMENTE FLUIDIZADO SON QUE SE OBTIENE UN MEJOR MEZCLADO, UN RANGO MÁS AMPLIO DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS PUEDE SER USADO Y EL CONTACTO GAS SÓLIDO ES MEJOR. EN LUGAR DE USAR UN PULSADOR INDEPENDIENTE, LA ALIMENTACIÓN PUEDE POR SI MISMA SER INTRODUCIDA A TRAVÉS DE UNA BOMBA PULSANTE. SIN EMBARGO EN VISTA DE LA DISPONIBILIDAD DE OTRO TIPO DE REACTORES Y DE LA INCERTIDUMBRE QUE SE PUEDE PRESENTAR EN EL SUMINISTRO DE LOS PULSOS, ESTE REACTOR NO ES NORMALMENTE RECOMENDADO PARA OBTENER DATOS CINÉTICOS.

2.2.3. REACTORES CON CANASTA

EN ESTOS REACTORES EL CATALIZADOR ES COLOCADO EN UNA CANASTA HECHA DE ALAMBRE, QUE ES FIJADA A UNA FLECHA GIRATORIA DENTRO DEL SENO DE REACCIÓN. CUANDO LA CANASTILLA GIRA A ALTAS VELOCIDADES, EL GAS DENTRO DEL REACTOR ES RÁPIDAMENTE MEZCLADO, DE TAL MANERA QUE LA CONCENTRACIÓN DEL GAS SALIENTE SERÁ IDÉNTICA A LA CONCENTRACIÓN DEL GAS QUE SE ENCUENTRA DENTRO DEL REACTOR Y LA REACCIÓN QUE OCURRE SOBRE EL CATALIZADOR DEPENDE DE ÉSTA CONCENTRACIÓN.

ESTE REACTOR PUEDE TRABAJAR A ALTAS VELOCIDADES (2000 - RPM) PARA ASEGURAR QUE NO EXISTE NINGÚN EFECTO DEBIDO A LA TRANSFERENCIA DE MASA. LOS PRIMEROS QUE LO USARON FUERON CARBERRY (1964) Y TAJBL (1966) (5,6).

LAS CANASTILLAS PUEDEN SER CANALES RECTANGULARES DISPUESTOS EN ÁNGULO RECTO CON CAPACIDAD PARA COLOCAR UNA MONOCAPA DE CATALIZADOR. TAMBIÉN PUEDEN SER CANASTILLAS CILÍNDRICAS

CAS DISPUESTAS EN ÁNGULO RECTO PARA COLOCAR CATALIZADOR DE DIVERSAS FORMAS O BIEN PUEDE SER CILÍNDRICA CON EL CATALIZADOR COLOCADO A TODO EL REDEDOR.

2.2.4 REACTORES DE MOLINO (7)

ESTE TIPO DE REACTOR (FIG. 4) MEZCLA EL SÓLIDO Y EL GAS POR MEDIO DEL GIRO DEL REACTOR, LA DIFERENCIA DE TEMPERATURA ENTRE LAS PARTÍCULAS Y EL GAS SE HA REPORTADO (7) QUE ES MUY PEQUEÑA.

EL CATALIZADOR EN LOS REACTORES MENCIONADOS EN LOS PÁRRAFOS ANTERIORES NO ES ESTACIONARIO; LOS REACTORES CON CATALIZADORES ESTACIONARIOS SE DESCRIBEN A CONTINUACIÓN.

2.2.5. REACTORES CON CATALIZADOR IMPREGNADO EN LAS PAREDES DEL REACTOR.

UNA FINA CAPA DEL CATALIZADOR DESEADO ES COLOCADO DIRECTAMENTE EN LAS PAREDES DEL REACTOR (8) O EN UN RECIPIENTE REMOVIBLE QUE ENTRE PERFECTAMENTE PEGADO A LAS PAREDES DEL REACTOR O BIEN PUEDE PRESENTARSE EL CASO EN QUE LAS PAREDES MISMAS DEL REACTOR ACTÚEN COMO CATALIZADOR.

ESTE REACTOR ES PROVISTO CON UN AGITAMIENTO EFICIENTE PARA LOGRAR EL MEZCLADO PERFECTO. BAJO ESTAS CONDICIONES DE MEZCLADO Y DEBIDO A LA AUSENCIA DE CUALQUIER FENÓMENO DIFUSIONAL (PORQUE LA CAPA DEL CATALIZADOR ES MUY DELGADA), LA CINÉTICA PUEDE SER ESTUDIADA EN CUALQUIER RANGO DE TEMPERATURA DESEADO. ESTE REACTOR ES COMO UN REACTOR AGITADO DE UNA SOLA FASE GASEOSA CON UNA RELACIÓN MUY GRANDE DE VOLUMEN LIBRE A VOLUMEN DE CATALIZADOR LO CUAL LIMITA SU USO EN CINÉTICAS DONDE REACCIONES NO CATALÍTICAS HOMOGÉNEAS O REACCIONES LATERALES HOMOGÉNEAS ESTÁN OCURRIENDO SIMULTÁNEAMENTE CON LA REACCIÓN CATALÍTICA. EN ESTE TIPO DE REACTORES LA TEMPERATURA PUEDE SER FÁCILMENTE MEDIDA CON UN TERMOPAR.

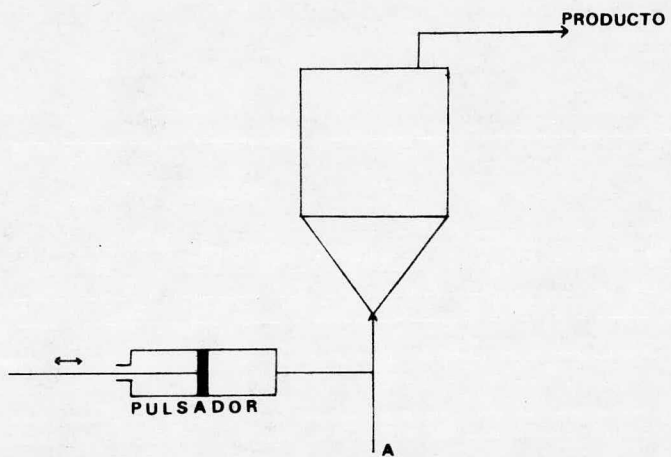


FIG. 3



FIG. 4

EN OTRO TIPO DE DISEÑO EL CATALIZADOR ES COLOCADO, EN FORMA DE TABLETAS O GRANULOS, EN UNA CANASTA ANULAR HECHA DE MALLA DE ALAMBRE COLOCADA SOBRE LAS PAREDES DEL REACTOR. EL USO DE ESTAS CANASTAS HA SIDO REPORTADO POR TAJBL (9) (1967), RELYEA Y PERLMUTTER (10) Y LAKSHMANAN Y ROULEAU (11) (1970).

2.2.6. REACTORES CON CATALIZADOR COLOCADO EN CANASTAS CILINDRICAS ESTACIONARIAS (12)

EN ESTE REACTOR, CATALIZADORES DE CUALQUIER FORMA Y TAMAÑO O UNA SOLA TABLETA SON COLOCADOS EN UNA CANASTA CILINDRICA (FORMADA POR UNA MALLA DE ALAMBRE MUY FINA) Y ESTA ES COLOCADA EN EL CENTRO DEL REACTOR Y UN COMPORTAMIENTO DE TANQUE AGITADO SE OBTIENE HACIENDO GIRAR UNA FLECHA ESPECIAL O CON MANPARAS QUE ROTAN POR SI MISMAS ALREDEDOR DE LA CANASTA (FIG. 5 Y FIG. 6). LA RELACION DE VOLUMEN LIBRE A VOLUMEN DE CATALIZADOR PUEDE SER MINIMIZADA CON UN DISEÑO ADECUADO DEL REACTOR Y CANASTA.

ESTE REACTOR PUEDE SER USADO TAMBIÉN PARA IMPREGNAR EL CATALIZADOR REEMPLAZANDO LAS CANASTAS CILINDRICAS DE CATALIZADOR POR CILINDROS CERRADOS DE AMBOS LADOS CON EL CATALIZADOR IMPREGNADO EN LA SUPERFICIE MINIMIZANDO ASÍ EL VOLUMEN LIBRE (COMPROBADO CON REACTORES QUE TIENEN EL CATALIZADOR IMPREGNADO EN LA PARED). ESTOS REACTORES PUEDEN SER OPERADOS BAJO CONDICIONES PERFECTAMENTE ISOTÉRMICAS Y SON PROPIOS PARA EL ESTUDIO DE REACCIONES GAS-SÓLIDO.

2.2.7. REACTORES CON RECIRCULACION INTERNA (13,14,15,16, 17)

EN ESTE REACTOR EL MEZCLADO ES LLEVADO A CABO RECIRCULANDO LA MEZCLA DE REACCIÓN A TRAVÉS DE EL LECHO DE CATALIZADOR ESTACIONARIO USANDO UN VENTILADOR APROPIADO (TIPO TURBINA). LA VELOCIDAD DE RECIRCULACIÓN PUEDE SER DETERMINA

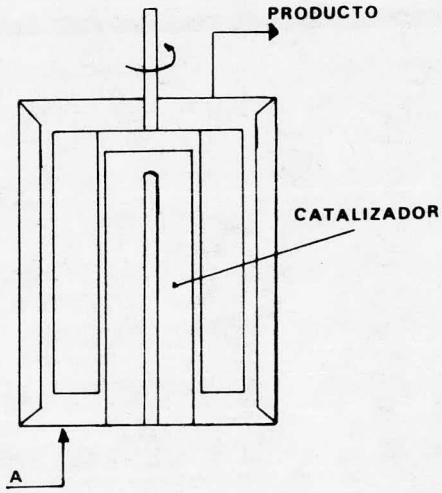


FIG. 5

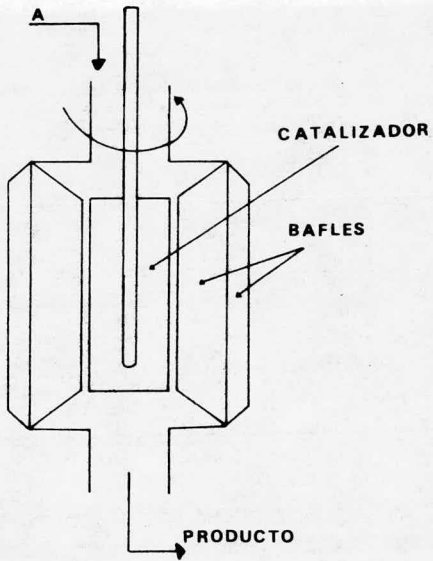


FIG. 6

DA POR LA VELOCIDAD ROTACIONAL DEL VENTILADOR CENTRÍFUGO CO
LOCADO EN EL FONDO O PARTE SUPERIOR DE LA CÁMARA. EL COMPOR
TAMIENTO DE ESTE TIPO DE REACTORES NO ESTA LEJOS DEL DE UN
TANQUE AGITADO (RCTA).

2.2.8. CONSIDERACIONES GENERALES EN ESTE TIPO DE REAC- TORES

TODOS LOS TIPOS DE REACTORES CONSIDERADOS EN LAS PÁGINAS
ANTERIORES TIENEN SUS VENTAJAS ESPECÍFICAS Y NO ES POSIBLE-
TOMAR UNA DECISIÓN AL AZAR DE CUAL ES EL MÁS ADECUADO. LA -
SELECCIÓN PUEDE DEPENDER DE LA FORMA DEL CATALIZADOR, DEL -
CONOCIMIENTO DE LAS REACCIONES HOMOGÉNEAS Y DE LA TERMODINÁ
MICA DE LA REACCIÓN.

SIN EMBARGO EL REQUERIMIENTO BÁSICO Y MÁS IMPORTANTE EN
UN REACTOR AGITADO, PARA REACCIONES GAS-SÓLIDO, ES QUE DEBE
SER OPERADO SIN GRADIENTES. ES ENTONCES NECESARIO MINIMI-
ZAR LA RESISTENCIA A LA TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR ENTRE
LA FASE GAS (INCLUYENDO EL GAS QUE OCUPA LOS ESPACIOS LI--
BRES EN LA CAMA DE CATALIZADOR) Y LA SUPERFICIE DEL CATALI
ZADOR Y ASÍ MISMO ASEGURAR UN MEZCLADO PERFECTO DE LA FASE
GASEOSA.

2.3. REACTOR DE TANQUE AGITADO CONTINUO

CONSIDÉRESE UN REACTOR DE TANQUE AGITADO CONTÍNUO (RCT
A) (FIG. 2) PARA UN ELEMENTO DE VOLUMEN ΔV Y UN PERÍODO DE
TIEMPO Δt CON UNA CORRIENTE DE ALIMENTACIÓN Y UNA DE SALIDA.
LAS PROPIEDADES DE LA CORRIENTE NO CAMBIAN CON EL TIEMPO, -
ASÍ QUE LOS DOS PRIMEROS TÉRMINOS DE LA EC. (2.1) SON CONST-
TANTES. SI EL FLUJO MÁSIICO DE REACTIVO EN LA ALIMENTACIÓN
CORRESPONDIENTE A CERO CONVERSIÓN ES F Y LA CONVERSIÓN A -
LA ENTRADA ES x_F Y A LA SALIDA x_E LOS DOS PRIMEROS TÉRMI--
NOS SERÁN :

$$F(1 - x_F) \Delta T - F(1 - x_E) \Delta T$$

SI LA VELOCIDAD DE CONVERSIÓN DE REACTANTE ES R_E (CONDICIONES A LA SALIDA), LA EC. (2.1) QUEDARÁ :

$$F(1 - x_F) \Delta T - F(1 - x_E) \Delta T - R_E V \Delta T = 0$$

o

$$\frac{V}{F} = \frac{x_E - x_F}{R_E} \quad (2.3)$$

PARA PODER CONOCER R_E , ES NECESARIO HACER UN BALANCE DE ENERGÍA. SI LA ENTALPÍA POR UNIDAD DE MASA EN LA SALIDA ES H_F , LA DEL PRODUCTO ES H_E Y F_T ES EL FLUJO MÁSSICO TOTAL ALIMENTADO, APLICANDO LA EC. (2.2) TENDREMOS :

$$F_T (H_F - H_E) \Delta T + U A_H (T_S - T_E) \Delta T = 0$$

o

$$F_T (H_F - H_E) + U A_H (T_S - T_E) = 0 \quad (2.4)$$

EN DONDE :

T_S = TEMPERATURA DE LOS ALREDEDORES

T_E = TEMPERATURA DE SALIDA

U = COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR

A_H = AREA EFECTIVA DE TRANSFERENCIA DE CALOR.

PARA CALCULAR H_E ES NECESARIO CONOCER ΔH DE LA REACCIÓN Y LA VELOCIDAD R POR LO QUE ES CONVENIENTE REEMPLAZAR EL TÉRMINO $H_F - H_E$.

$$\Delta H = C_p dt$$

$$H_E - H_F = C_p (T_E - T_F) + (x_E - x_F) \frac{\Delta H F}{M F_T} \quad (2.5)$$

EL SEGUNDO TÉRMINO APARECE DEBIDO A QUE HAY UN CAMBIO EN LA COMPOSICIÓN, EN DONDE M CORRESPONDE AL PESO MOLECULAR DEL REACTIVO LIMITANTE. SUSTITUYENDO LA EC. (2.5) EN LA EC. (2.4) :

$$F_T(C_P(T_F - T_E) + (x_F - x_E) \frac{\Delta H F}{M F_T}) + UA_H(T_S - T_E) = 0$$

o

$$F_T C_P(T_F - T_E) - F(x_E - x_F) \frac{\Delta H}{M} + UA_H(T_S - T_E) = 0 \quad (2.6)$$

INCLUYENDO LA EC. (2.3) EN LA EC. (2.6)

$$F_T C_P(T_F - T_E) - V R_E \frac{\Delta H}{M} + UA_H(T_S - T_E) = 0 \quad (2.7)$$

ESTE TIPO DE REACTORES NOS PROPORCIONA DIRECTAMENTE LA MEDIDA DE LA VELOCIDAD PARTIENDO DE LA DIFERENCIA ENTRE LAS CONCENTRACIONES DE ENTRADA Y SALIDA.

$$\frac{V}{F} = \frac{x_E - x_F}{R_E} \quad \text{SI } \rho \text{ ES CTE : } \frac{V}{Q} = \frac{C_0 - C}{R} \quad (2.8)$$

LA CARACTERÍSTICA PRINCIPAL DE ÉSTOS REACTORES ES QUE LAS RESISTENCIAS A LA TRANSFERENCIA DE MASA GAS-SÓLIDO ES CASI ELIMINADA Y PUEDE SER CONSIDERADO MEZCLADO PERFECTO, - HACIENDO POSIBLE OPERAR PRÁCTICAMENTE SIN GRADIENTES. AUN-- QUE LOS PRINCIPIOS BÁSICOS Y LAS CARACTERÍSTICAS GENERALES DE TODOS LOS REACTORES DE TANQUE AGITADO SON LAS MISMAS, - PUEDEN SER DIVIDIDOS EN GRUPOS Y SUBGRUPOS DE ACUERDO A SI EL CATALIZADOR ES ESTACIONARIO O NO Y EL ARREGLO DEL CATALI ZADOR Y LA FORMA DE AGITACIÓN.

2.4. REACTORES TUBULARES

EN UN REACTOR TUBULAR LA ALIMENTACIÓN ENTRA POR UN LADO

DE UN TUBO CILÍNDRICO Y EL PRODUCTO SALE POR EL OTRO. ESTOS EQUIPOS SON GENERALMENTE OPERADOS EN ESTADO ESTACIONARIO DE TAL FORMA QUE LAS PROPIEDADES PERMANECEN CONSTANTES CON RESPECTO AL TIEMPO (FIG. 7).

LAS PROPIEDADES DE LA CORRIENTE QUE FLUYE VARIARÁN DE PUNTO A PUNTO Y OCURREN GENERALMENTE TANTO EN LA DIRECCIÓN RADIAL COMO EN LA LONGITUDINAL. EN ESTAS CONDICIONES EL ELEMENTO DE VOLUMEN DEBERÁ SER LO SUFICIENTEMENTE PEQUEÑO PARA QUE LAS PROPIEDADES SEAN CONSTANTES DENTRO DE DICHO ELEMENTO.

EN UN REACTOR TUBULAR IDEAL SE CONSIDERA QUE NO HAY MEZCLADO EN LA DIRECCIÓN AXIAL Y QUE HAY MEZCLADO COMPLETO EN LA DIRECCIÓN RADIAL. LA AUSENCIA DE MEZCLADO LONGITUDINAL ES UNA CARACTERÍSTICA ESPECIAL DE ESTE TIPO DE REACTORES - DENOMINADOS DE FLUJO TAPÓN (RFT).

SI LA MASA DEL REACTIVO ALIMENTADO ES F Y LA CONVERSIÓN A LA ENTRADA ES x EL PRIMER TÉRMINO DE LA EC. (2.1) SERÁ :

$$F(1 - x) \Delta T$$

SI LA CONVERSIÓN QUE DEJA EL ELEMENTO ΔV ES $x + \Delta x$, EL SEGUNDO TÉRMINO SERÁ :

$$F(1-x-\Delta x)\Delta T$$

EL TERCER TÉRMINO SERÁ $R\Delta V\Delta T$ Y YA QUE NO HAY ACUMULACIÓN EL CUARTO TÉRMINO ES CERO, POR LO QUE EL BALANCE SERÁ:

$$F(1-x)\Delta T - F(1-x-\Delta x)\Delta T - R\Delta V\Delta T$$

o

$$F\Delta x = R\Delta V$$

o

$$\frac{dx}{dV} = \frac{R}{F}$$

(2.9)

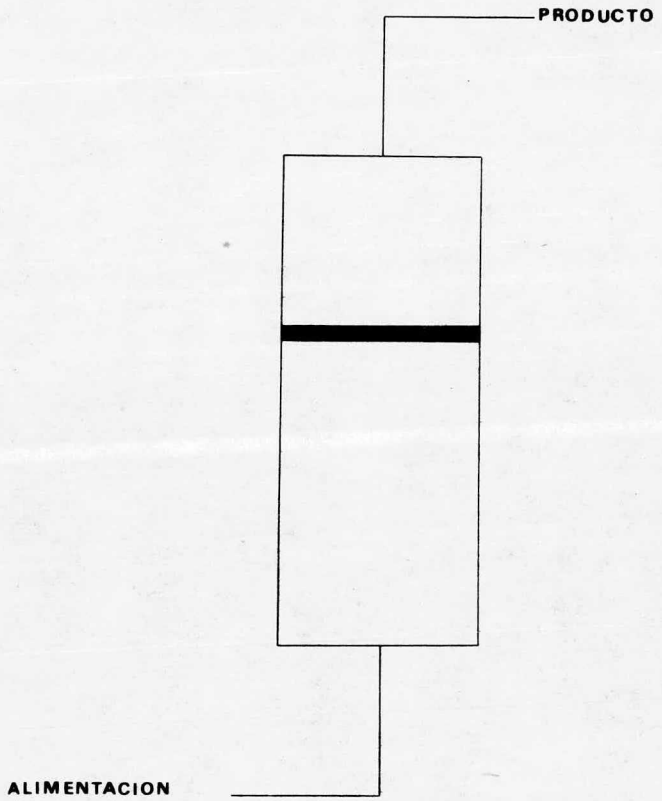


FIG. 7

INTEGRANDO :

$$\frac{dV}{F} = \frac{dx}{R} \quad \text{SI } F = \text{CTE} \quad \frac{V}{F} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{R} \quad (2.10)$$

HACIENDO UN BALANCE DE ENERGÍA, SE TENDRÁ SI LA ENTALPÍA DE LA MEZCLA DE REACCIÓN POR UNIDAD DE MASA A LA ENTRADA ES H Y A LA SALIDA ES $H+\Delta H$:

$$F_T H \Delta T - F_T (H+\Delta H) \Delta T + U(\Delta A_H)(T_S-T) \Delta T = 0$$

$$-F_T \Delta H + U(\Delta A_H)(T_S-T) = 0 \quad (2.11)$$

$$\Delta H_{TOT} = C_P \Delta T + \frac{\Delta H_{RL}}{M} \Delta x \frac{F}{F_T} \quad (2.12)$$

SUSTITUYENDO LA EC. (2.12) EN LA EC. (2.11)

$$-F_T C_P \Delta T - \frac{F}{M} \Delta H_{RL} \Delta x + U(\Delta A_H)(T_S-T) = 0$$

DIVIDIENDO ENTRE ΔV Y TOMANDO LÍMITE CUANDO $\Delta V \rightarrow 0$:

$$F_T C_P \frac{dT}{dV} = U(T_S-T) \frac{dA_H}{dV} + F \left(\frac{-\Delta H}{M} \right) \frac{dx}{dV} \quad (2.13)$$

$$\text{PARA UN TUBO CILÍNDRICO : } \frac{dA_H}{dV} = \frac{d(\pi D_T Z)}{d(\pi D_T^2 Z/4)} = \frac{4}{D_T}$$

SUSTITUYENDO ESTA EXPRESIÓN Y LA EC. (2.9) EN LA EC. (2.13)

$$F_T C_P \frac{dT}{dV} = \frac{4U}{D_T} (T_S-T) + \left(\frac{-\Delta H}{M} \right) R \quad (2.14)$$

LOS REACTORES DE ESTE TIPO PRESENTAN VARIAS VENTAJAS :

1.+ EL MODELO DE FLUJO ES SIMPLE.

- 2.+ LA TEMPERATURA EN LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR PUEDE -
SER CONTROLADA CON PRECISIÓN PUDIENDO OPERAR EN CONDICIONES
ISOTÉRMICAS.
- 3.+ TODAS LAS PARTES DEL CATALIZADOR SON IGUAL DE ACCESIBLES
A LOS REACTANTES.
- 4.+ LAS MUESTRAS PUEDEN OBTENERSE DE CUALQUIER PARTE DEL -
REACTOR.

EN UN REACTOR TUBULAR CON FLUJO CONTÍNUO DE MATERIAL -
ENTRANDO Y SALIENDO , LA VARIABLE INDEPENDIENTE ES LA POSI-
CIÓN EN EL TUBO O VOLUMEN DEL REACTOR Y LA COMPOSICIÓN Y LA
VELOCIDAD CAMBIAN CON ESTA VARIABLE EN LUGAR DE CON EL TIEM
PO COMO LO ES PARA REACTORES INTERMITENTES. SI SE DESEA FOR
MULAR UNA VELOCIDAD PUNTUAL, UN ELEMENTO DIFERENCIAL DE VO-
LUMEN dV , DEBE SER CONSIDERADO. SI N' ES EL FLUJO MOLAR DE
UN COMPONENTE EN EL ELEMENTO DE VOLUMEN, LA VELOCIDAD SERÁ :

$$R = \frac{dN'}{dV}$$

DONDE dN' ES LA VELOCIDAD MOLAR DE PRODUCCIÓN DE PRODUCTO
EN UN REACTOR DE VOLUMEN dV . SI EL REACTOR ES LO SUFICIENTE
MENTE PEQUEÑO, EL CAMBIO EN LA COMPOSICIÓN DEL FLUÍDO QUE -
VA A TRAVÉS DEL VOLUMEN DIFERENCIAL SERÁ INSIGNIFICANTE Y
SI ADEMÁS LAS CONDICIONES DE TRANSFERENCIA DE CALOR SON TA-
LES QUE EL CAMBIO EN LA TEMPERATURA ES TAMBIÉN MUY PEQUEÑO,
ENTONCES, DADO QUE LA TEMPERATURA Y LA COMPOSICIÓN DETERMI-
NAN LA VELOCIDAD, ESTA SERÁ APROXIMADAMENTE CONSTANTE A TRA-
VÉS DEL REACTOR. EN OTRA FORMA, SE TIENE UNA VELOCIDAD PUN-
TUAL, CORRESPONDIENTE A LA TEMPERATURA Y COMPOSICIÓN PROME-
DIO DENTRO DEL REACTOR. UN EQUIPO ASÍ OPERADO ES CONOCIDO
COMO UN REACTOR DIFERENCIAL. DADO QUE R ES CONSTANTE, SE -
OBTIENE DIRECTAMENTE COMO :

$$R = \frac{N'}{V}$$

CUANDO NO ES POSIBLE OBTENER CONDICIONES APROXIMADAMENTE CONSTANTES LOS DATOS REGISTRADOS REPRESENTARÁN EL VALOR INTEGRAL DEL VALOR DE LAS VELOCIDADES EN TODAS LAS PARTES DEL REACTOR. CUANDO ESTO SUCEDE PUEDE SER QUE LA TEMPERATURA Y PRESIÓN PERMANEZCAN CONSTANTES O SOLO LO PERMANEZCA LA PRESIÓN; EN AMBOS CASOS ES POSIBLE INTERPRETAR LOS DATOS OBTENIDOS, AUNQUE EN EL SEGUNDO CASO SERÁ MÁS COMPLICADO YA QUE LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA ES UN FACTOR MÁS A CONSIDERAR. EN LA TABLA 1 SE PRESENTA UN RESUMEN COMPARATIVO ENTRE UN REACTOR INTEGRAL Y UNO DIFERENCIAL.

EL PRINCIPAL PROBLEMA QUE PRESENTAN ESTE TIPO DE REACTORES (TUBULARES) ES QUE EL DIÁMETRO DEL TUBO DEBE DE SER PEQUEÑO PARA ASÍ MINIMIZAR EL VOLUMEN LIBRE, LO CUAL HACE IMPOSIBLE OBTENER GRADIENTES DE VELOCIDAD O CONCENTRACIÓN EXPERIMENTALMENTE.

LA CARACTERÍSTICA DE ESTE REACTOR ES QUE SU HIDRODINÁMICA ES BIEN CONOCIDA, ASÍ QUE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN PUEDE OBTENERSE FÁCILMENTE SI EL PERFIL DE VELOCIDAD ES CONOCIDO. LOS REACTORES A ESCALA LABORATORIO DE ESTE TIPO SON GENERALMENTE DE 0.5 A 1 CM. DE DIÁMETRO Y DE UNA LONGITUD APROXIMADA DE 1 METRO.

2.5 REACTORES INTERMITENTES Y SEMI-INTERMITENTES

EN UNA OPERACIÓN INTERMITENTE NO HAY CORRIENTES ENTRANDO O SALIENDO AL REACTOR. SEA M LA MASA DE REACTIVO CORRESPONDIENTE A LA CONVERSIÓN CERO Y ΔX ES LA CONVERSIÓN EN EL TIEMPO ΔT . LA ACUMULACIÓN EN EL RECIPIENTE SERÁ $-M\Delta X$ POR LO TANTO EL BALANCE DE MATERIALES APLICANDO LA EC. (2.1) SERÁ:

$$-RV\Delta T = -M\Delta X$$

TABLA 1

COMPARACIÓN ENTRE UN REACTOR INTEGRAL Y UNO DIFERENCIAL

TIPO DE REACTOR	CARACTERÍSTICAS	INTERPRETACIÓN DE DATOS
DIFERENCIAL	TEMPERATURA, COMPOSICIÓN Y PRESIÓN CONSTANTES.	LA VELOCIDAD SE OBTIENE DIRECTAMENTE.
INTEGRAL	TEMPERATURA Y PRESIÓN - CONSTANTES, LA VELOCIDAD DEPENDE SOLO DE LA COMPOSICIÓN.	INTERPRETACIÓN POR MEDIO DE DIFERENCIACIÓN GRÁFICA.
INTEGRAL	SOLO LA PRESIÓN ES CONSTANTE.	LA INTERPRETACIÓN ES COMPLICADA DEBIDO A LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA. SI SE CONOCE EL EFECTO DE ESTA SOBRE LA REACCIÓN ES POSIBLE LOGRAR LA INTERPRETACIÓN.

DIVIDIENDO ENTRE ΔT Y TOMANDO LÍMITE CUANDO $\Delta T \rightarrow 0$

$$\frac{dx}{dt} = R \frac{V}{M} \quad (2.15)$$

SI LA OPERACIÓN ES ISOTÉRMICA R DEPENDE SOLO DE LA COMPOSICIÓN (O CONVERSIÓN PARA UNA SOLA REACCIÓN), LA EC. ANTERIOR SE PUEDE INTEGRAR :

$$T = M \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{RV} = \frac{M}{M_T} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{R} \quad (2.16)$$

SI EL REACTOR NO OPERA ISOTÉRMICAMENTE SE REQUIERE HACER UN BALANCE DE ENERGÍA. DADO EL SISTEMA, EN LA EC. (2.2) LOS DOS PRIMEROS TÉRMINOS NO EXISTEN. EL TÉRMINO DE ACUMULACIÓN DEBE EXPRESAR EL CAMBIO EN LA ENERGÍA CON RESPECTO AL TIEMPO DEBIDO AL CAMBIO EN LA COMPOSICIÓN Y TEMPERATURA DE LA MEZCLA. LA ENERGÍA ACUMULADA DEL CAMBIO EN LA COMPOSICIÓN ES DEBIDA AL CALOR DE REACCIÓN Y PUEDE ESCRIBIRSE COMO

$$\frac{\Delta H}{M} R V \Delta T$$

SI EL CAMBIO EN LA TEMPERATURA DE LA MEZCLA DE REACCIÓN EN UN TIEMPO ΔT ES ΔT , LA ENERGÍA ACUMULADA DEBIDO AL CAMBIO DE LA TEMPERATURA ES $M_T C_V \Delta T$, LA EC. (2.2) QUEDARÁ :

$$U A_H (T_S - T) \Delta T = \frac{\Delta H}{M} R V \Delta T + M_T C_V \Delta T \quad (2.17)$$

DIVIDIENDO ENTRE ΔT Y TOMANDO LÍMITE CUANDO $\Delta T \rightarrow 0$

$$M_T C_V \frac{dT}{dt} = \frac{-\Delta H}{M} R V + U A_H (T_S - T) \quad (2.18)$$

EN UNA OPERACIÓN SEMI-INTERMITENTE LOS FLUJOS QUE ENTRAN Y SALEN NO SON IGUALES. LA VENTAJA DE ESTE TIPO DE REACTORES ES QUE LA CONCENTRACIÓN DE UNO DE LOS REACTANTES

PUEDE SER MANTENIDA PEQUEÑA TODO EL TIEMPO, HECHO QUE ES IMPORTANTE CUANDO SE REQUIERE OBTENER UN PRODUCTO ESPECÍFICO SOBRE OTROS QUE SE PUEDAN PRODUCIR. ESTE EQUIPO ES ÚTIL TAMBIÉN CUANDO EL CALOR DE REACCIÓN ES GRANDE, YA QUE PROVOCARÍA GRANDES CAMBIOS DE TEMPERATURA EN UN SISTEMA NORMAL DE OPERACIÓN INTERMITENTE. EN FORMA GENERAL LA OPERACIÓN SEMI-INTERMITENTE INCLUYE VARIACIONES CON RESPECTO AL TIEMPO EN AMBOS, LA VELOCIDAD Y EL ESTADO DE LAS CORRIENTES DE ENTRADA Y SALIDA. LOS BALANCES DE MASA Y ENERGÍA DEPENDERÁN ESPECÍFICAMENTE DE CADA UNO DE LOS CASOS QUE SE PRESENTEN. ESTOS BALANCES INCLUYEN LOS CUATRO TÉRMINOS DE LA ECUACIÓN GENERAL. TANTO LA ALIMENTACIÓN COMO LA SALIDA DEL REACTOR PROVOCAN CAMBIO EN LA COMPOSICIÓN Y VOLUMEN DE LA MEZCLA DE REACCIÓN. EN GENERAL LA CONVERSIÓN DE REACTANTE NO ES UN TÉRMINO MUY UTILIZADO EN LA OPERACIÓN SEMI-INTERMITENTE -- PORQUE COMO SE VA AÑADIENDO EL REACTIVO ES DIFÍCIL SABER CUAL ES LA CONVERSIÓN EXACTA. POR ESTO ES MEJOR USAR LA FRACCIÓN MASA (w) DEL REACTANTE. SI F_0 ES EL FLUJO TOTAL ALIMENTADO Y F_1 EL FLUJO DE SALIDA, EL BALANCE PARA EL REACTANTE ES

$$F_0 w_0 - F_1 w_1 - RV = M \frac{d(wC_1)}{dt} \quad (2.19)$$

DONDE C_1 ES LA CONCENTRACIÓN MOLAR DE REACTANTE EN EL REACTOR O SE PUEDE ESCRIBIR COMO

$$F_0 w_0 - F_1 w_1 - RV = \frac{d(M_T w_1)}{dt} \quad (2.20)$$

DONDE M_T ES LA MASA TOTAL EN EL REACTOR.

EL BALANCE DE ENERGÍA SERÁ :

$$F_0 H_0 \Delta T - F_1 H_1 \Delta T + UA_H (T_S - T_1) \Delta T = \frac{\Delta H}{M} RV \Delta T + M_T C_V \Delta T \quad (2.21)$$

EL TÉRMINO DE ACUMULACIÓN DE ENERGÍA REPRESENTA EL --

INCREMENTO EN LA ENERGÍA DEBIDO AL CAMBIO EN LA COMPOSICIÓN Y AL CAMBIO EN TEMPERATURA DEL CONTENIDO DEL REACTOR.

ESCRIBIENDO LA EC. (2.5) DE LA FORMA

$$H_0 = C_p(T_0 - T_1) + 0 \frac{\Delta H}{M} w_0 = C_p(T_0 - T_1) \quad (2.22)$$

$$H_1 = C_p(T_1 - T_1) + x_1 \frac{\Delta H}{M} w_1 = x_1 w_1 \frac{\Delta H}{M} \quad (2.23)$$

SUSTITUYENDO LAS ECS. (2.22) Y (2.23) EN LA EC. (2.21) Y TOMANDO LÍMITE CUANDO $T \rightarrow 0$

$$F_0 C_p (T_0 - T_1) + F_1 x_1 w_1 \frac{\Delta H}{M} + U A_H (T_S - T_1) = \frac{\Delta H}{M} R V + m_T C_V \frac{dT}{dT} \quad (2.24)$$

ESTOS REACTORES, COMO YA SE MENCIONÓ, TIENEN UNA GRAN VARIEDAD POR LO QUE SE DEJA LA ECUACIÓN GENERAL.

2.6. REACTORES ADIABATICOS

LA OBTENCIÓN DE DATOS CINÉTICOS A PARTIR DE LECHOS ISOTÉRMICOS INVOLUCRA PROBLEMAS COMO LO SON UN CONTROL RIGUROSO EN LA TEMPERATURA Y EL USO DE CORRELACIONES EMPÍRICAS PARA LA OBTENCIÓN DEL COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR.

ESTOS PROBLEMAS PUEDEN SER ELIMINADOS SI SE UTILIZA UN REACTOR ADIABÁTICO, ESTO ES, LA REACCIÓN SE LLEVA A CABO EN UN REACTOR TÉRMICAMENTE AISLADO EL CUAL CONTIENE EL LECHO DE CATALIZADOR. ESTO ES MUY VENTAJOSO, YA QUE SIMPLIFICA ENORMEMENTE LA SOLUCIÓN DE LAS ECUACIONES DE BALANCE DE ENERGÍA. A CONTINUACIÓN SE PRESENTAN LAS ECUACIONES QUE RIGEN A LOS DIVERSOS REACTORES ADIABÁTICOS.

PARA UN REACTOR INTERMITENTE SE TIENE, COMBINANDO LAS ECS. (2.18) Y (2.15)

$$m_T C_V \frac{dT}{dt} = \frac{-\Delta H}{M} m \frac{dx}{dt} + UA_H (T_S - T) \quad (2.25)$$

DONDE m ES LA MASA DEL REACTIVO LIMITANTE.

DADA UNA OPERACIÓN ADIABÁTICA, SE OBTENDRÁ UNA FUNCIÓN DOBLEMENTE VENTAJOSA, PRIMERO PORQUE SE ELIMINA EL TÉRMINO DE TRANSFERENCIA DE CALOR Y SEGUNDO PORQUE SE ELIMINAN PROBLEMAS DEBIDOS A LA DISPERSIÓN RADIAL

$$m_T C_V dT = \frac{-\Delta H}{M} m dx \quad (2.26)$$

LA CUAL PUEDE SER INTEGRADA FÁCILMENTE PARA DAR

$$T - T_0 = \frac{-\Delta H}{M C_V} \frac{m}{m_T} (x - x_0) \quad (2.27)$$

EN EL CASO DE UN REACTOR TUBULAR, LA EC. (2.13) SE REDUCE A LA FORMA :

$$F_T C_P dT = F \frac{(-\Delta H)}{M} dx \quad (2.28)$$

Y SI SE CONSIDERA QUE EL C_p Y ΔH SON CONSTANTES, LA ECUACIÓN PUEDE SER INTEGRADA PARA DAR :

$$T - T_0 = \frac{-\Delta H}{M C_P} w (x - x_0) \quad (2.29)$$

EN DONDE $w = \frac{F}{F_T}$

SI SE CONSIDERA AHORA UN REACTOR DE TANQUE AGITADO, LA EC. (2.6) TOMA LA FORMA :

$$F_T (T_F - T_E) C_P - F (x_E - x_F) \frac{\Delta H}{M} = 0 \quad (2.30)$$

PARA UNA CONVERSIÓN DE ENTRADA x_F , SE PUEDE CONOCER LA CONVERSIÓN A LA SALIDA x_E :

$$x_E = \frac{M F_T C_P (T - T_0)}{F(-\Delta H)} + x_F \quad (2.31)$$

SI ES CONSTANTE $\frac{M}{w_0} = \frac{\rho}{C_0}$ DONDE $w_0 = \frac{F}{F_T}$

POR LO TANTO :

$$x_E = \frac{C_P}{C_0(-\Delta H)} (T - T_0) + x_F \quad (2.32)$$

SI SE CONSIDERA UN REACTOR SEMI-INTERMITENTE, HACIENDO USO DE LA EC. (2.24) PARA UN PROCESO ADIABÁTICO SE TENDRÁ :

$$F_0 C_P (T_0 - T_1) + F_1 x_1 w_1 \frac{\Delta H}{M} = \frac{\Delta H}{M} R V + M_T C_V \frac{dT}{dt} \quad (2.33)$$

EN ADELANTE SE HARÁ REFERENCIA EXCLUSIVAMENTE A UN REACTOR DE TANQUE AGITADO (RCTA).

2.7. EFECTO DE LOS PROCESOS FÍSICOS EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

LA TRANSFERENCIA DE UN REACTIVO A LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR REQUIERE DE UNA FUERZA DIRECTORA, ESTO ES, UNA DIFERENCIA DE CONCENTRACIÓN. ESTA DIFERENCIA SERÁ APRECIABLE O NO DEPENDIENDO DE LA VELOCIDAD DEL FLUÍDO CERCA DE LA SUPERFICIE, DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL FLUÍDO Y DE LA VELOCIDAD INTRÍNSECA DE LA REACCIÓN EN EL CATALIZADOR. DE IGUAL FORMA SE SUPONE QUE HAY UNA DIFERENCIA DE TEMPERATURA ENTRE EL FLUÍDO Y LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR, MAGNITUD QUE DEPENDERÁ DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR ENTRE AMBOS. ES POR ESTAS RAZONES QUE ES IMPORTANTE ESTUDIAR CUANTITATIVAMENTE COMO ESTOS PROCESOS FÍSICOS EXTERNOS --

AFECTAN A LA VELOCIDAD DE REACCIÓN. SI AHORA HACEMOS REFERENCIA AL CATALIZADOR, VEREMOS QUE LA REACCIÓN Y LA TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR OCURREN SIMULTÁNEAMENTE DENTRO DEL CATALIZADOR. ESTAS RESISTENCIAS INTERNAS AFECTAN TAMBIÉN A LA VELOCIDAD DE REACCIÓN POR LO QUE ES CONVENIENTE ANALIZAR LAS.

EN ESTADO ESTACIONARIO LA VELOCIDAD PROMEDIO PARA UNA TABLETA DE CATALIZADOR SOLO SERÁ IGUAL A LA VELOCIDAD GLOBAL EN EL PUNTO EN DONDE SE LOCALIZA LA TABLETA EN EL REACTOR. EL EFECTO QUE PROVOCAN LAS RESISTENCIAS INTERNAS DEBIDAS A LA TRANSFERENCIA DE MASA ES REDUCIR LA VELOCIDAD, POR DEBAJO DE LA QUE HABRÍA SI NO EXISTIERAN DICHS GRADIENTES Y EL EFECTO DEL GRADIENTE DE TEMPERATURA ES INCREMENTAR LA VELOCIDAD PARA UNA REACCIÓN EXOTÉRMICA Y DISMINUIRLA PARA UNA ENDOTÉRMICA.

CUANDO SE HACE UNA EVALUACIÓN DE ESTE TIPO SE HACE USO DE COEFICIENTES PROMEDIO DE TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR SIENDO EL ERROR INTRODUCIDO MUY PEQUEÑO YA QUE LAS CORRELACIONES UTILIZADAS SON A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES. ESTUDIOS SOBRE LA VARIACIÓN DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR FUERON REALIZADOS POR GILLESPIE (18).

LAS SIGUIENTES ECUACIONES EMPÍRICAS (19) SON UTILIZADAS PARA EVALUAR LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR EXTERNOS. ESTAS CORRELACIONES ESTÁN EN FUNCIÓN DE GRUPOS ADIMENSIONALES; PARA LA TRANSFERENCIA DE MASA ES FUNCIÓN DEL SCHMIT Y REYNOLDS Y PARA LA TRANSFERENCIA DE CALOR DEL PRANDT Y REYNOLDS.

$$J_D = k_M Sc^{2/3} / u = 2.0 \times 10^{-3} Re^{0.7} \quad (2.34)$$

$$J_H = \frac{h}{\rho C_p u} (Pr)^{2/3} = 1.37 J_D \quad (2.35)$$

EXISTEN OTRAS CORRELACIONES, LAS CUALES SE UTILIZAN GRUPLICANDO J_D , J_H VS. Re (20,21).

EL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR ES DEFINIDO EN FUNCIÓN DE LA DIFERENCIA DE TEMPERATURA ENTRE EL FLUÍDO (T_B) Y LA SUPERFICIE (T'_S) COMO :

$$Q = h A_M (T'_S - T_B) \quad (2.36)$$

EN DONDE Q ES LA VELOCIDAD DE TRANSFERENCIA DE CALOR DE LA TABLETA DE CATALIZADOR AL FLUÍDO POR UNIDAD DE MASA DE CATALIZADOR. LA RELACIÓN ENTRE LA DIFERENCIA DE TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN ENTRE EL CATALIZADOR Y EL FLUÍDO PUEDE SER ESTABLECIDA COMBINANDO LAS CORRELACIONES PARA K_M Y h .

EN ESTADO ESTACIONARIO, LA VELOCIDAD EXPRESADA POR UNIDAD DE MASA DE CATALIZADOR PUEDE SER ESCRITA EN TÉRMINOS DE LA VELOCIDAD DE DIFUSIÓN DEL BULTO DEL GAS A LA SUPERFICIE:

$$R_P = K_M A_M (C_B - C_S) \quad (2.37)$$

ASÍ, HACIENDO UN BALANCE DE ENERGÍA PARA LA TABLETA DE CATALIZADOR SE TENDRÁ :

$$K_M A_M (C_B - C_S)(-\Delta H) = h A_M (T'_S - T_B) \quad (2.38)$$

Y HACIENDO USO DE LAS ECUACIONES (2.34) Y (2.35) SE TENDRÁ:

$$T'_S - T_B = (C_B - C_S) \frac{-\Delta H}{C_P \rho} \left(\frac{C_P \mu / k_T}{4/\rho D} \right)^{2/3} \frac{J_D}{J_H} \quad (2.39)$$

LA RELACIÓN Pr/Sc SE LLAMA NÚMERO DE LEWIS Y PARA LA MAYORÍA DE LOS GASES TIENE VALOR DE 1. LA RELACIÓN J_D/J_H ES APROXIMADAMENTE 0.7 PARA CUALQUIER Re , ASÍ QUE PARA LA MAYORÍA DE LOS GASES SE PUEDE GENERALIZAR :

$$T'_S - T_B = 0.7 \frac{(-\Delta H)}{C_p} (C_B - C_S) \quad (2.40)$$

SI SE COMBINAN LAS ECS. (2.34) Y (2.37) ELIMINANDO K_M SE TIENE :

$$C_B - C_S = \frac{R_p}{A_M} \frac{S_c^{2/3}}{J_D G / \rho} \quad (2.41)$$

LA VELOCIDAD DE REACCIÓN PUEDE SER EXPRESADA TAMBIÉN EN TÉRMINOS DE LA VELOCIDAD EN LA SUPERFICIE. PARA UNA REACCIÓN DE ORDEN "N" :

$$R_p = K A_M C_S^N \quad (2.42)$$

SI $K \gg K_M$ ENTONCES $C_S \rightarrow 0$ Y LA EC. (2.37) VIENE A SER :

$$R_p = K_M A_M C_B \quad (2.43)$$

Y SI $K_M \gg K$ ENTONCES $C_S \rightarrow C_B$ Y LA EC. (2.42) PASA A :

$$R_p = K A_M C_B^N \quad (2.44)$$

A PARTIR DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA REACCIÓN PUEDE SER EVALUADA LA DIFERENCIA DE TEMPERATURA. EL CALOR GENERADO POR LA REACCIÓN POR UNIDAD DE MASA DE CATALIZADOR ES, HACIENDO USO DE LA EC. (2.42) :

$$Q_R = (-\Delta H) R_p = (-\Delta H) A_M A C_S^N \exp\left(\frac{-E}{R_G T'_S}\right) \quad (2.45)$$

EN DONDE A ES EL FACTOR DE FRECUENCIA. SI :

$$\frac{-E}{R_G T'_S} = \frac{\alpha}{\theta + 1} \quad \text{DONDE } \alpha = \frac{E}{R_G T_B} \quad \text{Y } \theta = \frac{T'_S - T_B}{T_B}$$

LA EC. (2.45) QUEDA EXPRESADA COMO :

$$Q_R = (-\Delta H) A_M A C_S^N \exp\left(\frac{-\alpha}{\theta + 1}\right) \quad (2.46)$$

Y DE LA EC. (2.36) SE OBTIENE EL CALOR TRANSFERIDO AL BULTO DEL FLUÍDO :

$$Q = H A_M (T'_S - T_B) = H A_M T_B \theta \quad (2.47)$$

IGUALANDO LAS ECS. (2.45) Y (2.47) Y RESOLVIENDO PARA ΔT :

$$T'_S - T_B = \frac{R_P (-\Delta H)}{H A_M} \quad (2.48)$$

SI SE HACE USO DE LA EC. (2.35) :

$$T'_S - T_B = \frac{R_P}{A_M} \frac{(-\Delta H) P_R^{2/3}}{J_H C_P G} \quad (2.49)$$

CONLIN (43) LLEVÓ A CABO LA CONSTRUCCIÓN DE LA CURVA - DE GENERACIÓN DE CALOR PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE O-XILENO A ANHIDRIDO FTÁLICO SOBRE UN CATALIZADOR DE PEN--TÓXIDO DE VANADIO. LA RAPIDEZ DE GENERACIÓN DE CALOR POR -PARTÍCULA SE EVALUÓ PARA UNA SERIE DE FLUJOS Y PARA DIFE--RENTES CONCENTRACIONES DE O-XILENO ENTRANTE. CONLIN ESTU -DIÓ TAMBIÉN LA VARIACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE CALOR CON LA VARIACIÓN EN LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN Y ENCONTRÓ QUE-A -TEMPERATURAS DE OPERACIÓN ENTRE 400 - 500 °C EXISTÍAN DIFE--RENCIAS DE TEMPERATURA ENTRE LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR Y EL BULTO DEL GAS HASTA DE 35°C PARA VELOCIDADES DE AGITA--CIÓN BAJAS LAS CUALES IBAN DISMINUYENDO CONFORME SE AUMENTA--BA LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN.

LA EVALUACIÓN DE $T'_S - T_B$ PUEDE PRESENTARSE PARA DOS CA--SOS, PARA LA RESISTENCIA A LA DIFUSIÓN DESPRECIABLE Y PARA LA RESISTENCIA A LA DIFUSIÓN APRECIABLE.

PARA EL CASO EN QUE LA RESISTENCIA A LA DIFUSIÓN SEA --

DESPRECIABLE, $C_S^N \rightarrow C_B^N$ EN LA EC. (2.46). BAJO ESTAS CONDICIONES EL IGUALAR Q_R Y Q NOS DÁ COMO RESULTADO UNA ECUACIÓN QUE NO TIENE SOLUCIÓN ANALÍTICA PARA $T_S^i - T_B$, POR LO QUE LA SOLUCIÓN ES GRÁFICA. SI SE GRÁFICA Q , Q_R VS. θ (22) LA INTERSECCIÓN DE LAS CURVAS DARÁ LA SOLUCIÓN (FIG. 8). EN ESTA FIGURA LOS PUNTOS A Y B SON PUNTOS ESTABLES DE OPERACIÓN.

CUANDO LA RESISTENCIA A LA DIFUSIÓN ES FINITA, SIGNIFICA QUE $C_S < C_B$, ASÍ QUE C_S SE DEBE UTILIZAR EN LA EC. (2.46). NUEVAMENTE LA SOLUCIÓN DE ESTE PROBLEMA ES GRÁFICA (FIG. 9) LOS PUNTOS A, B, D, E, SON PUNTOS POSIBLES DE OPERACIÓN. EL PUNTO C, ES UN PUNTO PSEUDOESTABLE, YA QUE CUALQUIER PERTURBACIÓN LO LLEVA A B O D.

HASTA ESTE PUNTO SE HA PRESENTADO LA EVALUACIÓN A LAS RESISTENCIAS EXTERNAS DE TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR. - ES AHORA CONVENIENTE CONSIDERAR CUAL SERÁ EL EFECTO DE LAS RESISTENCIAS INTERNAS, ESTO ES, EN LA PARTÍCULA DE EL CATALIZADOR. PARA TAL EFECTO SE HA CONSIDERADO QUE EL CATALIZADOR ESTÁ EN FORMA DE PEQUEÑAS BOLITAS ESFÉRICAS DE DIÁMETRO CONSTANTE.

EL OBJETIVO DE ESTE PUNTO ES ENCONTRAR UNA EXPRESIÓN DE VELOCIDAD DE REACCIÓN PARA LA PARTÍCULA DE CATALIZADOR SOLA (R_p), EN TÉRMINOS DE LA TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN EXISTENTES EN LA PARTE EXTERNA DE LA SUPERFICIE. R_p ESTA BASADA EN LA UNIDAD DE MASA DE CATALIZADOR. SE HA DEFINIDO η , FACTOR DE EFECTIVIDAD COMO :

$$\eta = \frac{\text{VELOCIDAD EVALUADA PARA LA PARTÍCULA SOLA}}{\text{VELOCIDAD EVALUADA A LAS CONDICIONES EXTERNAS}}$$

$$\eta = \frac{R_p}{R_s} \quad (2.50)$$

O

$$R_p = \eta R_s = f(C_s, T_s^i) \quad (2.51)$$

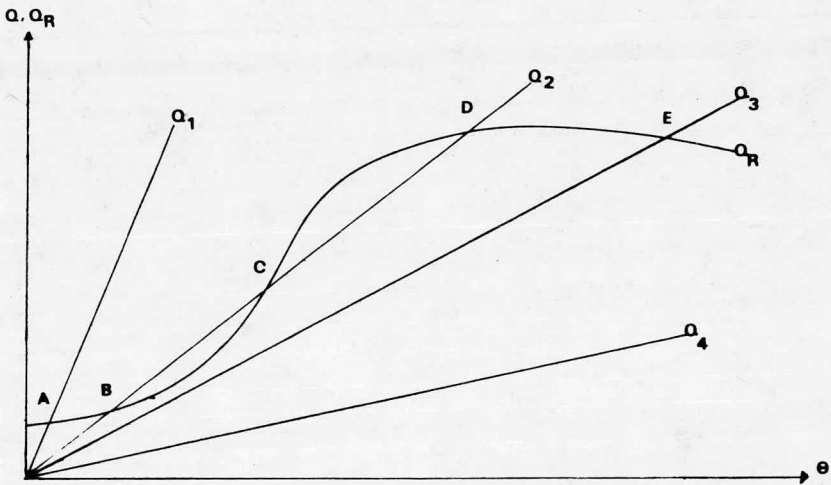


FIG. 9

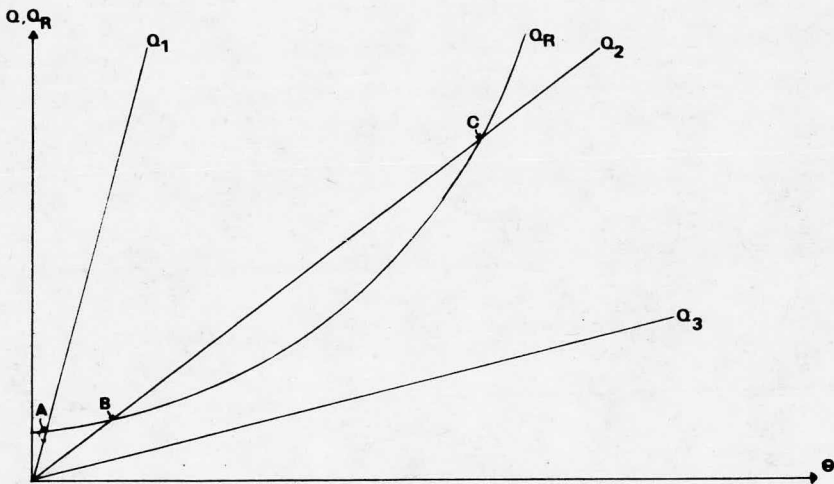


FIG. 8

SE DEFINE PARA UN CATALIZADOR ESFÉRICO EL MÓDULO DE THIELE COMO :

$$\phi = \frac{R_{SP}}{3} \left(\frac{k_1 P}{D_E} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.52)$$

SIENDO EL FACTOR DE EFECTIVIDAD :

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\text{TANH } 3\phi} - \frac{1}{3\phi_s} \right) k_1 C_s \quad (2.53)$$

CUANDO EL FACTOR DE EFECTIVIDAD TIENDE A TOMAR EL VALOR DE UNO, SIGNIFICARÁ QUE LAS RESISTENCIAS INTERNAS NO PRESENTAN EFECTO ALGUNO, ASÍ QUE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN SERÁ CONTROLADA POR EL PASO QUÍMICO.

SE HA ENCONTRADO QUE PARA $\phi > 5$ UNA BUENA APROXIMACIÓN DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD ES :

$$\eta = \frac{1}{\phi_s} \quad (2.54)$$

EN ALGUNAS OCASIONES NO ES NECESARIO HACER EL CÁLCULO DE EL FACTOR DE EFECTIVIDAD DE ACUERDO AL CRITERIO ESTABLECIDO POR WEISZ (23). SUPÓNGASE QUE LA VELOCIDAD r_p ES MEDIDA A UNA CONCENTRACIÓN DEL FLUÍDO DADA. SUPÓNGASE TAMBIÉN QUE LAS RESISTENCIAS EXTERNAS SON DESPRECIABLES, O QUE LA CONCENTRACIÓN EN LA SUPERFICIE (C_s) HA SIDO MEDIDA DE ALGUNA MANERA. WEISZ HA CONSIDERADO QUE SI $\phi_s \leq 1/3$ ENTONCES -

1. DE LA EC. (2.52) :

$$R_{SP} \left(\frac{k_1 P}{D_E} \right)^{\frac{1}{2}} \leq 1 \quad (2.55)$$

O

$$R_{SP}^2 \left(\frac{k_1 P}{D_E} \right) \leq 1 \quad (2.56)$$

K_1 NO SE CONOCE PERO PUEDE SER ELIMINADO PONIENDO LA EC. -
(2.56) EN FUNCIÓN DE R_p .

VARIOS AUTORES HAN ESTUDIADO LA POSIBILIDAD DE NO CONSIDERAR LAS RESISTENCIAS A LA TRANSFERENCIA DE CALOR Y MASA TANTO INTERNAS COMO EXTERNAS Y HAN ESTABLECIDO SUS CRITERIOS, COMO SE PRESENTA EN LAS TABLAS 2,3,4 Y 5. EN CADA TABLA SE INDICA CUAL ES LA RESISTENCIA A LA QUE SE REFIEREN LOS CRITERIOS. PARA APLICARLOS ES NECESARIO DISPONER DE LOS VALORES DE LAS VARIABLES INVOLUCRADAS EN CADA CORRELACIÓN, LOS CUALES SON SUSTITUIDOS Y SI SE CUMPLE LA IGUALDAD O LA DESIGUALDAD, SEGÚN SEA EL CASO, ENTONCES SE PUEDE DESPRECIAR EL EFECTO DE ESA RESISTENCIA.

TABLA 2

CRITERIO PARA ELIMINAR LOS EFECTOS DE TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR

TRANSPORTE
EXTERNO

TRANSFERENCIA DE MASA EXTERNA

$$1.+ \gamma_1 = 1 - \frac{k_A D_P^{1.5}}{11(D_B U)^{1/2}} > 0.9 \quad (40)$$

$$2.+ \frac{R_{VA} (V'/S_E)}{C_A K_G} < \frac{0.15}{N} \quad (24)$$

TRANSFERENCIA DE CALOR EXTERNO

$$1.+ \left| \frac{(-\Delta H_A) R_{VA} (V'/S_E)}{T_B H_{PF}} \right| < \frac{0.15}{\alpha_B} \quad (41)$$

TÁBLA 3

CRITERIO PARA ELIMINAR LOS EFECTOS DE TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR

TRANSFERENCIA DE MASA
INTRAPARTICULA

ISOTÉRMICO

$$1.+ \quad (V'/S_E)^2 \frac{R_{VA}}{D_{EA} C_{AS}} < 1 \quad (25)$$

$$2.+ \quad (V'/S_E)^2 \frac{R_{VA}}{D_{EA} C_{AS}} < \frac{1}{|N|} \quad N \neq 0 \quad (26,23)$$

$$3.+ \quad (V'/S_E)^2 \frac{R_{VA}}{D_{EA} C_{AS}} \leq \left(\frac{2}{N+1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad N > -1 \quad (27)$$

NO ISOTÉRMICO

$$1.+ \quad \frac{(-\Delta H_A) R^2}{T_S K_E} < 0.75 \left(\frac{T_0 R_G}{E} \right) \quad (28)$$

TABLA 4

CRITERIO PARA ELIMINAR LOS EFECTOS DE TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR

GENERAL. TRANSFERENCIA DE MASA
EXTERNA E INTRAPARTICULAR

ISOTÉRMICO.

$$1.+ \frac{2}{N+1} \left(\frac{V'}{S_E} \right)^2 \frac{\rho_B S_G K_S C_A^{N-1}}{D_{EA}} \leq 0.03 \quad (29)$$

NO ISOTÉRMICO.

$$2.+ \frac{R_{VA} R^2}{C_A D_{EA}} < \frac{1 + 0.33 \alpha_B \left(\frac{-\Delta H_A R_{VA} R}{H_{PF} T_B} \right)}{\left| 1 - \alpha_B \beta_M \right| \left(1 + 0.33 \left(\frac{R_{VA} R}{C_A K_G} \right) \right)} \quad (24)$$

TABLA 5

CRITERIO PARA ELIMINAR LOS EFECTOS DE TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR

TRANSPORTE
INTERPARTICULAR

TRANSFERENCIA DE CALOR RADIAL

$$1.+ \frac{\Delta H / R_T^2 (1-F_B) R_{VA}}{k_E T_W} < \frac{0.4}{(1 + 8 \frac{R}{R_T} (Bi)_{HW}) \alpha_w}$$

TRANSFERENCIA DE MASA AXIAL

$$1.+ \frac{L}{D_P} > \frac{20 N}{(PE)_{ML}} \times \ln \frac{C_i}{C_E}$$

CAPITULO III

DESCRIPCION DEL SISTEMA

3.1. EQUIPO

SE PUEDE AGRUPAR EL SISTEMA EN TRES GRUPOS :

- A) SUMINISTRO Y CONTROL DE FLUJO DE REACTIVOS
- B) REACCIÓN
- C) ANÁLISIS.

EN ESTE SISTEMA SE VAN A REALIZAR PRUEBAS HECHAS PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ETILENO A ÓXIDO DE ETILENO POR LO QUE LAS MATERIAS PRIMAS SON EL ETILENO Y AIRE U OXÍGENO.

A) DENTRO DEL EQUIPO DE MEDICIÓN Y CONTROL DE FLUJO SE HAN CONSIDERADO LOS SIGUIENTES : UN TANQUE PARA OXÍGENO Y UNO PARA ETILENO AMBOS CON MANÓMETRO Y REGULADOR DE PRESIÓN Y GASTO RESPECTIVAMENTE, QUE SERÁN LOS QUE SUMINISTREN LA MATERIA PRIMA AL SISTEMA. ESTOS GASES SON CONTROLADOS A TRAVÉS DE DOS VÁLVULAS DE AGUJA PARA CONTROL FINO DE GASES. PARA MEDIR LOS GASTOS SE UTILIZAN TRES BURBUJÓMETROS, EN DONDE EL TIEMPO DE RECORRIDO DE BURBUJA ES TOMADO CON UN CRONÓMETRO; SE UTILIZAN TAMBIÉN TRES MANÓMETROS HECHOS DE VIDRIO CUYO OBJETO ES INDICAR SI EL FLUJO QUE ESTA SIENDO SUMINISTRADO ES CONSTANTE.

B) LA BASE DEL SISTEMA DE REACCIÓN ES EL REACTOR. ESTE ES UN TANQUE AGITADO CON CANASTA, FABRICADO DE ACERO INOXIDABLE. DESPUÉS DE LOS BURBUJÓMETROS ESTA UN RECIPIENTE HECHO DE VIDRIO PARA EFECTUAR LA MEZCLA QUE ES PASADA A UNA TRAMPA FRÍA ANTES DE LLEGAR AL REACTOR; ESTA TRAMPA TIENE POR OBJETO RETENER CUALQUIER CANTIDAD DE AGUA QUE PUDIESEN LLEVAR LOS GASES. EL REACTOR ESTÁ DOTADO DE RESISTENCIAS DE

DE CALENTAMIENTO, QUE SON ALIMENTADAS CON UNA FUENTE DE TENSIÓN VARIABLE Y DE UN MOTOR PARA SUMINISTRARLE AGITACIÓN - (1725 RPM); TIENE ADAPTADO UN TERMÓMETRO DIGITAL CON SU CORRESPONDIENTE TERMOPAR. LA FLECHA DEL MOTOR TIENE UN SERPENTIN A TRAVÉS DEL CUAL SE CIRCULA AGUA FRÍA.

c) EL EQUIPO DE ANÁLISIS ES UN CROMATÓGRAFO CON DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA, DOTADO CON UN REGISTRADOR. EN ESTE CROMATÓGRAFO SE OCUPA HELIO COMO GAS DE ARRASTRE POR LO QUE SE DISPONE DE UN TANQUE DE ÉSTE. TANTO EL CROMATÓGRAFO COMO EL REGISTRADOR HAN SIDO DEBIDAMENTE PROTEGIDOS CON UN REGULADOR DE VOLTAJE.

COMO COMPLEMENTO SE HAN USADO MANGUERAS DE PLÁSTICO PARA CONEXIONES, "T" DE VIDRIO, ABRAZADERAS, VÁLVULAS DE PASO SENCILLAS Y CUATRO VÁLVULAS DE PASO DOBLE TODAS DE VIDRIO.

UNA GRAN CANTIDAD DEL EQUIPO FUÉ MONTADO SOBRE UN TABLERO DE FIBRACEL. TODO EL SISTEMA FUÉ DEBIDAMENTE SELLADO PARA EVITAR FUGA DE LOS GASES Y LOS RECIPIENTES MÁS FRÁGILES, RECUBIERTOS PARA SU MAYOR PROTECCIÓN. EL SISTEMA EN LAS PARTES QUE LO REQUIERE ESTÁ ATERRIZADO PARA EVITAR CUALQUIER DESCARGA ELÉCTRICA.

3.2. DIAGRAMA DE FLUJO GENERAL

EL DIAGRAMA DE FLUJO GENERAL SE MUESTRA EN LA FIGURA 10. EN ÉL APARECEN INDICADAS LAS CONEXIONES Y EQUIPOS UTILIZADOS.

- 1.+ TANQUE DE ETILENO.
- 2.+ TANQUE DE OXÍGENO.
- 3.+ VÁLVULAS DE PASO PARA SUMINISTRO DE GASES AL SISTEMA.
- 4.+ MANÓMETROS.
- 5.+ VÁLVULAS DE CONTROL FINO DE GASES (ETILENO).
- 6.+ VÁLVULA DE CONTROL FINO DE GASES (OXÍGENO).
- 7.+ VÁLVULAS DE DESCARGA A LA ATMÓSFERA.

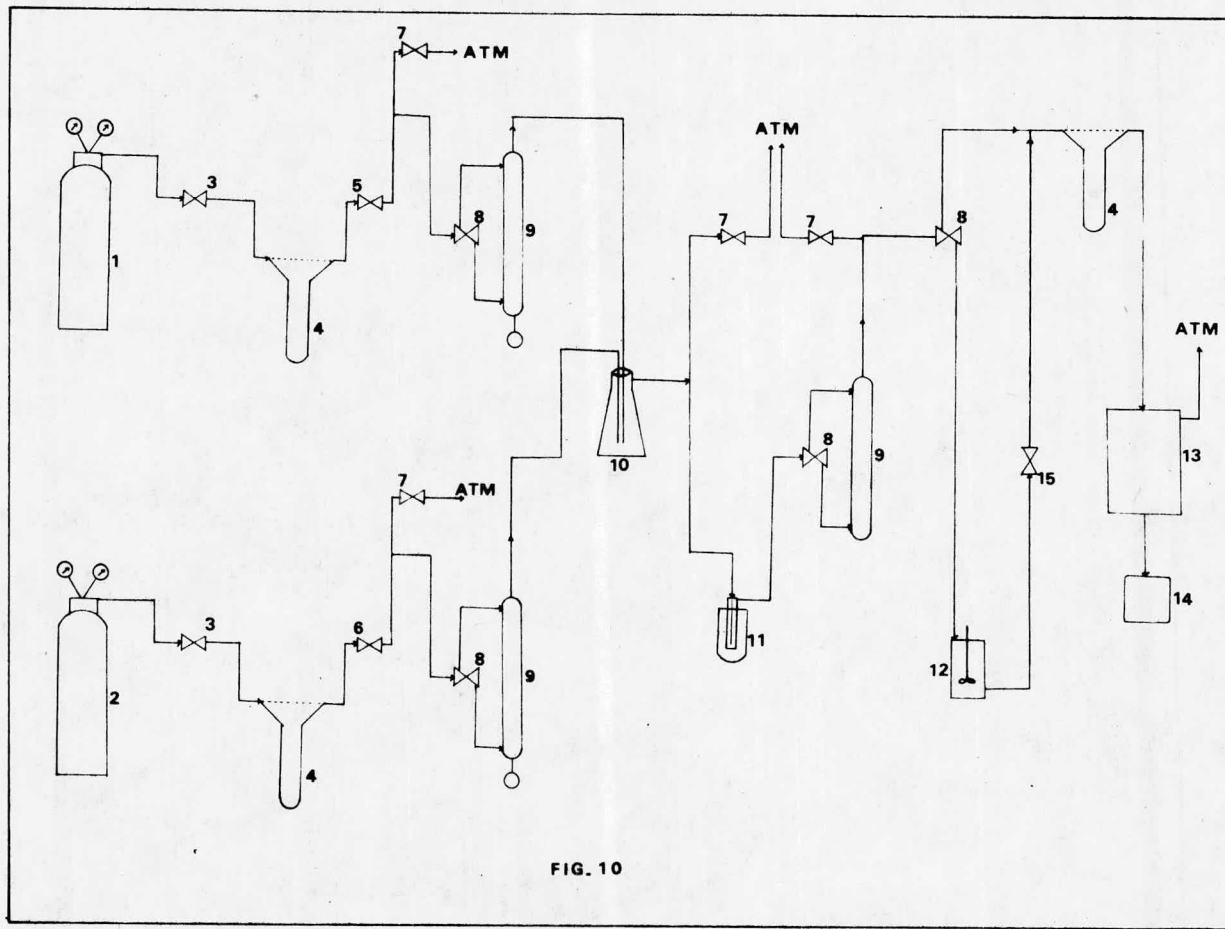


FIG. 10

- 8.+ VÁLVULAS DE DOBLE PASO.
- 9.+ BURBUJÓMETROS.
- 10.+ TANQUE DE MEZCLADO.
- 11.+ TRAMPA FRÍA.
- 12.+ REACTOR.
- 13.+ CROMATÓGRAFO.
- 14.+ REGISTRADOR.

EL USO DE CADA UNO DE LOS EQUIPOS ARRIBA MENCIONADOS SE DETALLA MÁS ADELANTE.

3.3. DESCRIPCION DEL REACTOR.

EL REACTOR ES UN TANQUE AGITADO CONTÍNUO, PROVISTO DE - CANASTAS PARA DEPÓSITO DE CATALIZADOR Y EFECTUAR ASÍ REACCIONES CATALÍTICAS. ESTA CONSTRUÍDO DE ACERO INOXIDABLE, DE 7.62 CMS. DE DIÁMETRO INTERNO Y 7.62 CMS. DE ALTURA, DOTADO CON ENTRADA Y SALIDA PARA GASES Y UN AGITADOR CENTRAL, - COMO SE MUESTRA EN LA FIGURA 11.

EL CATALIZADOR ES COLOCADO DENTRO DE CUATRO DELGADAS CA NASTAS CONSTRUÍDAS DE MALLA DE ALAMBRE DE ACERO INOXIDABLE COMO SE PRESENTA EN LA FIGURA 12. ESTAS CUATRO CANASTAS ESTÁN DISPUESTAS EN ÁNGULOS RECTOS Y UNIDAS POR EL CENTRO AL AGITADOR O FLECHA DEL MOTOR. DOS PROPULSORES O HÉLICES, UNA ARRIBA Y OTRA ABAJO DE LAS CANASTAS, ESTÁN COLOCADAS PARA - ASEGURARLAS A LA FLECHA.

DURANTE LA OPERACIÓN DEL SISTEMA, EL GAS SE ALIMENTA EN LA PARTE SUPERIOR DEL REACTOR Y SALE POR LA INFERIOR UNA - VEZ QUE HA ESTADO EN CONTACTO CON EL CATALIZADOR. EL REACTOR ESTÁ PERFECTAMENTE SELLADO DE TAL MANERA QUE NO HAY POSIBILIDAD DE FUGAS. ADAPTADO AL REACTOR, ESTÁ UN TERMOPAR EL CUAL NOS PERMITE SABER A TRAVÉS DE UN DETECTOR DIGITAL - LA TEMPERATURA DEL MEDIO DE REACCIÓN. EN OPERACIÓN, EL CATA LIZADOR ESTA EN CONTÍNUO CONTACTO CON LA CORRIENTE DE ALI-

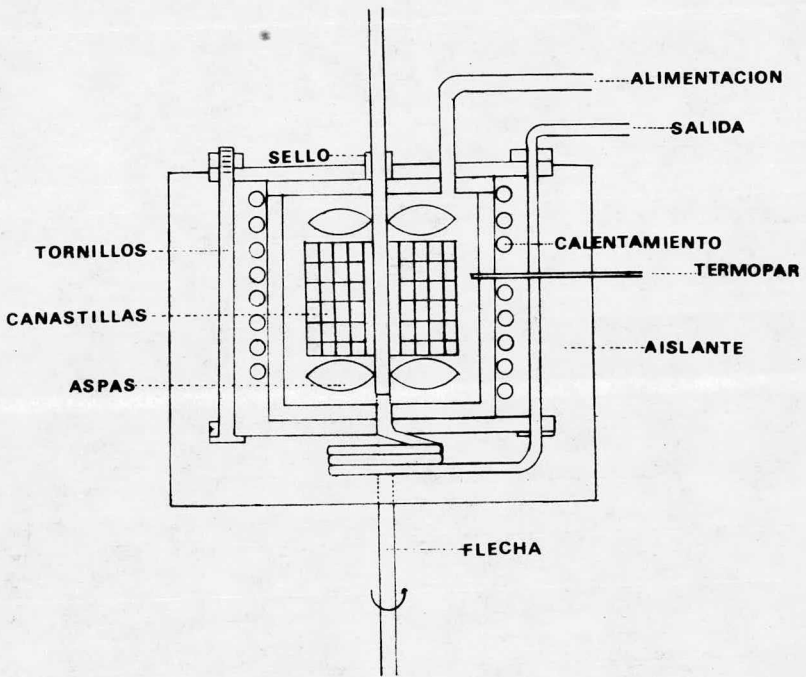


FIG. 11

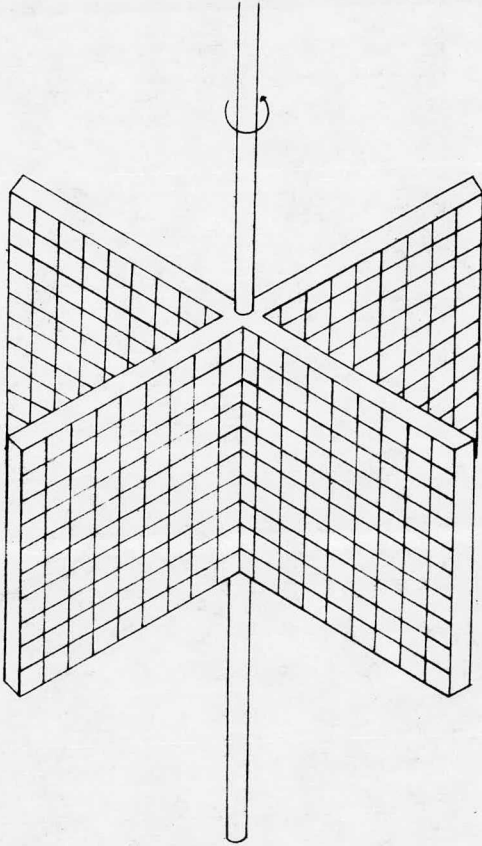


FIG. 12

MENTACIÓN DE GAS, FACTOR QUE ES IMPORTANTE PARA APROVECHAR ADECUADAMENTE EL CATALIZADOR.

PARA MANTENER LA TEMPERATURA ADECUADA DENTRO DEL REACTOR ÉSTE HA SIDO RODEADO CON CINTAS DE CALENTAMIENTO, LAS CUALES PERMITEN ALCANZAR TEMPERATURAS SUPERIORES A LOS 400 GRADOS CENTÍGRADOS. LA TEMPERATURA QUE SE DESEÉ OBTENER PARA EFECTUAR LA REACCIÓN PUEDE SER REGULADA A TRAVÉS DE UN CONTROLADOR DE TEMPERATURA. EL PRINCIPIO ELEMENTAL DE ESTE CONTROLADOR ES EL SIGUIENTE. POR MEDIO DE UN CONTROL SE FIJA LA TEMPERATURA A LA CUAL SE HA DE TRABAJAR; CON AYUDA DEL TERMOPAR SE REGISTRA CONTÍNUAMENTE LA TEMPERATURA A TRAVÉS DEL REGISTRADOR DIGITAL. EN EL MOMENTO EN QUE LA TEMPERATURA SE PASE DE LA ESTABLECIDA, EL TERMOPAR LA REGISTRA Y AL LLEGAR ESTA SEÑAL AL CONTROLADOR EL CIRCUITO SE ABRE Y SE SUSPENDE EL CALENTAMIENTO; DE IGUAL FORMA, EN EL MOMENTO EN QUE LA TEMPERATURA DESCIENDA EL CIRCUITO SE CIERRA NUEVAMENTE Y EL CALENTAMIENTO SE REINICIA.

DADO QUE EL REACTOR ES CALENTADO A ALTAS TEMPERATURAS, SE CORRE EL PELIGRO DE QUE LOS SELLOS SE ECHEN A PERDER, POR LO QUE SE DISPONE DE UN SERPENTÍN COLOCADO EN LA BASE DEL REACTOR, SOBRE EL PROTECTOR DE LA FLECHA, PARA EVITAR ASÍ QUE DICHOS SELLOS PUEDAN DAÑARSE, LO QUE PROVOCARÍA FUGAS INMEDIATAS.

HA SIDO DEMOSTRADO (6) QUE EL REACTOR LOGRA UN MEZCLADO PERFECTO DENTRO DE UN GRAN RANGO DE AGITACIÓN, DESDE LUEGO NO HACIENDO EL ANÁLISIS A NIVEL MICROSCÓPICO DENTRO DEL REACTOR.

LOS RESULTADOS DEL ESTUDIO DE MEZCLADO (6) PARA UN VASTO RANGO DE AGITACIÓN (RPM) Y GASTOS DE ALIMENTACIÓN SON PRESENTADOS EN LA FIGURA 13. LA ZONA ENTRE LAS CURVAS REPRESENTA EL ESTADO DE TRANSICIÓN ENTRE EL RÉGIMEN DE MEZCLADO PERFECTO Y LA REGIÓN DE MEZCLADO IMPERFECTO.

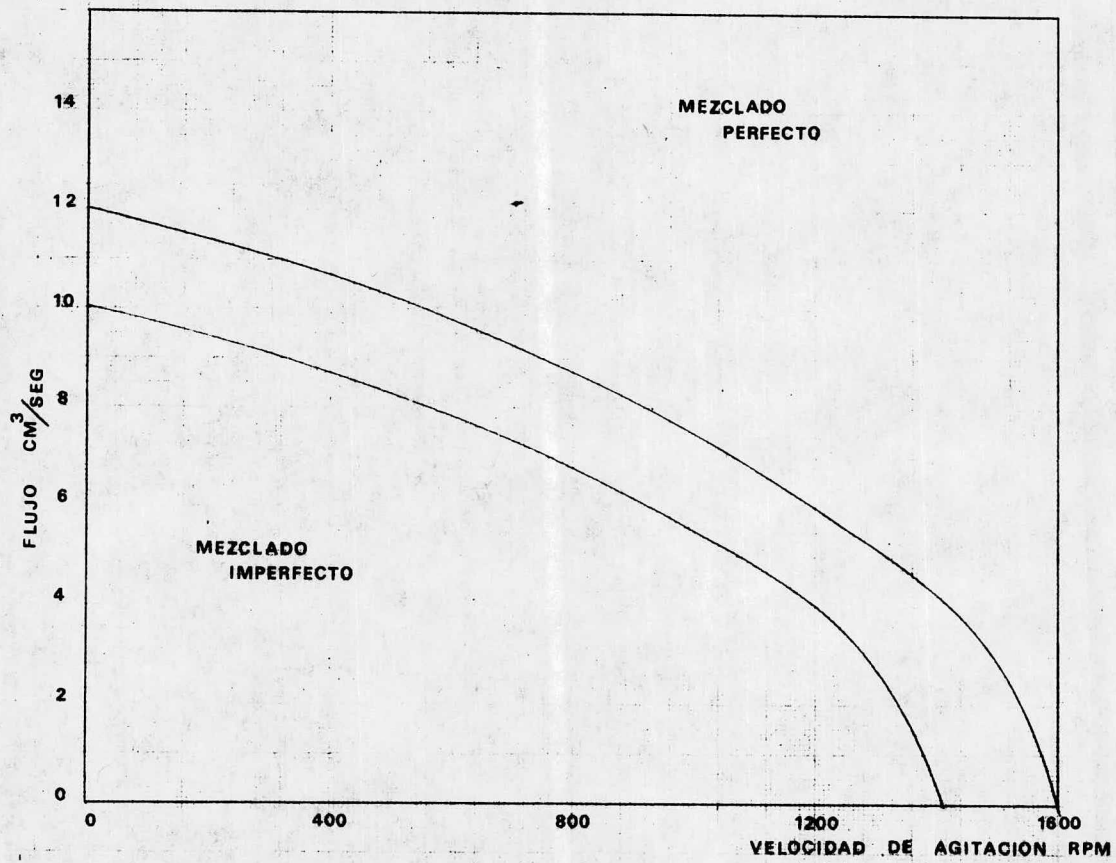


FIG. 13

BASÁNDOSE EN ÉSTA INFORMACIÓN EL REACTOR CATALÍTICO DE TANQUE AGITADO CONTÍNUO PUEDE SER OPERADO DE TAL FORMA QUE SE OBTENGA UN MEZCLADO PERFECTO. POR EJEMPLO, PARA UN REACTOR QUE OPERE A 600 RPM, SE PUEDEN UTILIZAR GASTOS DESDE APROXIMADAMENTE $10 \text{ cm}^3/\text{SEG}$ EN ADELANTE PARA OBTENER EL MEZCLADO PERFECTO. CONFORME MÁS GRANDE SEA LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN, SE REQUERIRÁN GASTOS MENORES PARA ESTAR DENTRO DE LA ZONA DE MEZCLADO PERFECTO. ESTO ES DE GRAN AYUDA, YA QUE SE PUEDE VARIAR EL FLUJO DE OPERACIÓN Y POR LO TANTO EL TIEMPO DE CONTACTO.

3.4. DESCRIPCION DEL EQUIPO ANALITICO

EL EQUIPO UTILIZADO ES UN CROMATÓGRAFO DE GASES CON DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA, AL CUAL ESTÁ ADAPTADO UN REGISTRADOR.

PARA ESTE TIPO DE ESTUDIOS EXISTE LA ALTERNATIVA DE USAR CROMATÓGRAFOS QUE DETECTEN CONDUCTIVIDAD TÉRMICA, DENSIDAD DE GASES O CROMATÓGRAFOS DE IONIZACIÓN DE FLAMA.

3.4.1. CROMATOGRAFO DE DENSIDAD DE GASES (30)

EL SISTEMA DE DETECCIÓN DE DENSIDAD DE GASES FUÉ UNA DE LAS PRIMERAS TÉCNICAS UTILIZADAS EN EL ANÁLISIS. EL PRINCIPIO DE OPERACIÓN, EN UNA FORMA MUY SENCILLA, SE PUEDE DESCRIBIR DE LA SIGUIENTE MANERA. CONSIDÉRESE LA FIGURA 14 LA CUAL REPRESENTA UN CROMATÓGRAFO DE ESTE TIPO. LO QUE ESTE CROMATÓGRAFO VA A DETECTAR A TRAVÉS DE SU CIRCUITO ES DIFERENCIAS DE DENSIDADES, FLUJO, TEMPERATURA Y RESISTENCIA, TO DO LO CUAL ES TRANSFORMADO EN UNA SEÑAL ELÉCTRICA, LA CUAL A SU VEZ SE TRANSFORMA EN UNA SEÑAL QUE ES REGISTRADA Y GRA FICADA POR EL REGISTRADOR. DADO ESTO TENDREMOS :

$$\Delta D(g) \text{ ---} \rightarrow \Delta F(g) \quad \Delta T \text{ ---} \rightarrow \Delta R_{(\text{ELEMENTOS})} \text{ ---} \rightarrow MV_{(\text{TOTAL})}$$

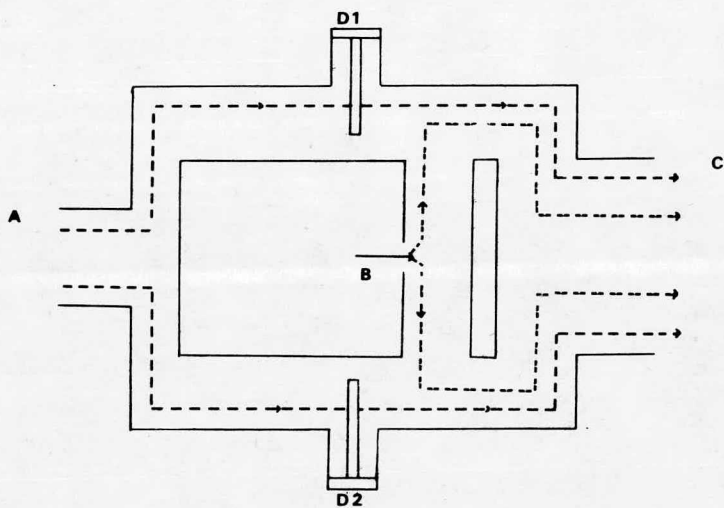


FIG. 14

EN DONDE :

ΔD ES LA DIFERENCIA DE DENSIDADES ENTRE LA REFERENCIA Y LA MUESTRA.

ΔF ES LA DIFERENCIA ENTRE LA MUESTRA Y LA REFERENCIA EN FLUJO.

ΔT ES LA DIFERENCIA DE TEMPERATURAS ENTRE LOS ELEMENTOS QUE PERTENECEN A LA MUESTRA Y A LA REFERENCIA.

ΔR ES LA DIFERENCIA DE RESISTENCIA ENTRE LOS ELEMENTOS POR LOS QUE PASA LA MUESTRA Y POR LOS QUE PASA LA REFERENCIA.

MV ES LA SEÑAL EN MILIVOLTIOS, PROVENIENTE DEL PUENTE QUE INCORPORA A TODOS LOS ELEMENTOS ANTERIORES PARA PRODUCIR LA SEÑAL FINAL.

EL GAS DE REFERENCIA ENTRA EN A (FIG. 14) Y EL DE LA COLUMNA EN B. EXISTE UNA SALIDA COMÚN Y ES C. TODOS LOS ELEMENTOS DE MEDICIÓN (DETECTORES) ESTÁN COLOCADOS EN LA CORRIENTE DE REFERENCIA EN D1 Y D2 Y CONECTADOS A UN PUENTE DE WHEATSTONE. LA MUESTRA NUNCA TIENE CONTACTO CON LOS ELEMENTOS DE MEDICIÓN LO CUAL HACE QUE EL DDC SEA ÚTIL PARA ANALIZAR MATERIALES CORROSIVOS.

SI EL GAS ELUÍDO EN B TIENE LA MISMA DENSIDAD QUE EL GAS DE REFERENCIA, LOS FLUJOS DE GAS ESTÁN EN EQUILIBRIO Y EL PUENTE NO DETECTA DESBALANCEO.

SI EL GAS QUE ENTRA EN B LLEVA CONSIGO UN COMPONENTE DE ALTA DENSIDAD CON RESPECTO AL GAS DE REFERENCIA EL FLUJO DE ABAJO ES MÁS LENTO (AD_2) MIENTRAS QUE EL FLUJO AD_1 VA NORMALMENTE; ESTE FLUJO NO BALANCEADO PROVOCA UNA VARIACIÓN EN LA RESISTENCIA DE LOS ELEMENTOS DE MEDICIÓN D1 Y D2 CAUSAN-

DO QUE EL PUENTE SE DESBALANCEE.

EL DETECTOR DE DENSIDAD DE GASES ES ACTUALMENTE EL ÚNICO QUE MIDE UNA PROPIEDAD FÍSICA EN UN ANÁLISIS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES, PROPIEDAD QUE DEPENDE DEL NÚMERO Y TIPO DE ÁTOMOS EN LAS MOLÉCULAS.

SI SE CONOCE EL PESO MOLECULAR DE LOS COMPONENTES, LAS ÁREAS OBTENIDAS A TRAVÉS DE LOS PICOS, PUEDEN SER CONVERTIDAS DIRECTAMENTE A PORCIENTO EN PESO DE LA SIGUIENTE MANERA:

$$\% \text{ PESO} = X \cdot A \cdot K \quad K = M_s / (M_s - M_{CG})$$

DONDE :

A ES EL ÁREA DEL PICO.

M_s ES EL PESO MOLECULAR DEL SOLUTO.

M_{CG} ES EL PESO MOLECULAR DEL GAS ACARREADOR.

X ES UNA CONSTANTE PROPIA DE CADA INSTRUMENTO.

RESUMIENDO, LAS VENTAJAS QUE PRESENTA UN DETECTOR DE DENSIDADES SON :

- 1.+ RAPIDEZ Y SIMPLICIDAD EN EL ANÁLISIS.
- 2.+ NO SE REQUIERE CALIBRACIÓN PARA ANÁLISIS CUANTITATIVO.
- 3.+ ACARREADOR DE FÁCIL OBTENCIÓN COMO N₂, CO₂ Y AR.
- 4.+ NO DESTRUYE LA MUESTRA.

3.4.2. CROMATOGRAFO DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA (30,31, 32,33)

EL DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA SE BASA EN EL PRINCIPIO DE QUE UN CUERPO CALIENTE PIERDE CALOR A UNA VELOCIDAD QUE DEPENDE DE LA COMPOSICIÓN DEL GAS QUE LE RODEA; ASÍ LA VELOCIDAD DE PÉRDIDA DE CALOR PUEDE SER USADA COMO UNA MEDIDA DE LA COMPOSICIÓN DEL GAS.

EL DCT TIENE DOS TRANSDUCTORES (FILAMENTOS). UNO SIRVE PARA MEDIR LA MUESTRA Y EL OTRO COMO REFERENCIA. SOBRE EL LADO DE LA REFERENCIA SOLO FLUYE ACARREADOR Y DEL LADO DE LA MUESTRA FLUYE ACARREADOR CON MUESTRA. EL DCT DETECTA LA PRESENCIA DE LA MUESTRA MIDIENDO SU CONDUCTIVIDAD TÉRMICA Y COMPARÁNDOLA CON LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DEL GAS ACARREADOR.

EL DCT CONSISTE DE DOS O CUATRO FILAMENTOS COLOCADOS EN UN CUBO METÁLICO QUE SIRVE COMO HORNO. LOS TRANSDUCTORES PUEDEN SER RESISTENCIAS DE ALAMBRE METÁLICO O TERMISTORES. LA OPERACIÓN DE ELLOS ES SIMILAR EXCEPTO QUE LOS FILAMENTOS TIENEN UN COEFICIENTE DE TEMPERATURA POSITIVO Y LOS TERMISTORES NEGATIVO. EL CAMBIO EN LA RESISTENCIA PARA LOS FILAMENTOS ES MÁS PEQUEÑA QUE PARA LOS TERMISTORES, ASÍ QUE LOS FILAMENTOS SON MÁS SENSIBLES EN UN RANGO MÁS AMPLIO DE TEMPERATURA. LOS FILAMENTOS SON COLOCADOS, COMO YA SE MENCIONÓ, EN UN CUBO METÁLICO (FIG. 15). ESTOS FILAMENTOS PUEDEN SER COLOCADOS DIRECTAMENTE AL FLUJO DE GAS PARA OBTENER UNA RESPUESTA MÁS RÁPIDA O PUEDEN SER COLOCADOS DE TAL FORMA QUE SOLO TENGAN ACCESO POR DIFUSIÓN (FIG. 15) EN CUYO CASO HABRÁ UNA DISTORSIÓN MÍNIMA CON LOS CAMBIOS DE FLUJO.

LOS FILAMENTOS ESTÁN HECHOS DE UNA RESISTENCIA DE ALAMBRE MUY DELGADA FABRICADA DE UNA ALEACIÓN DE RENIO-TUNGSTENO.

LOS FILAMENTOS PUEDEN SER ENFRIADOS DE ACUERDO A LOS SIGUIENTES PROCESOS :

- 1.+ CONDUCCIÓN TÉRMICA DE LA CORRIENTE DEL GAS.
- 2.+ CONVECCIÓN (LIBRE Y FORZADA).
- 3.+ RADIACIÓN.
- 4.+ CONDUCCIÓN A TRAVÉS DEL METAL.

DE ÉSTAS LAS DOMINANTES SON LA CONDUCCIÓN TÉRMICA Y LA CONVECCIÓN FORZADA. SI LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE LA MUES-

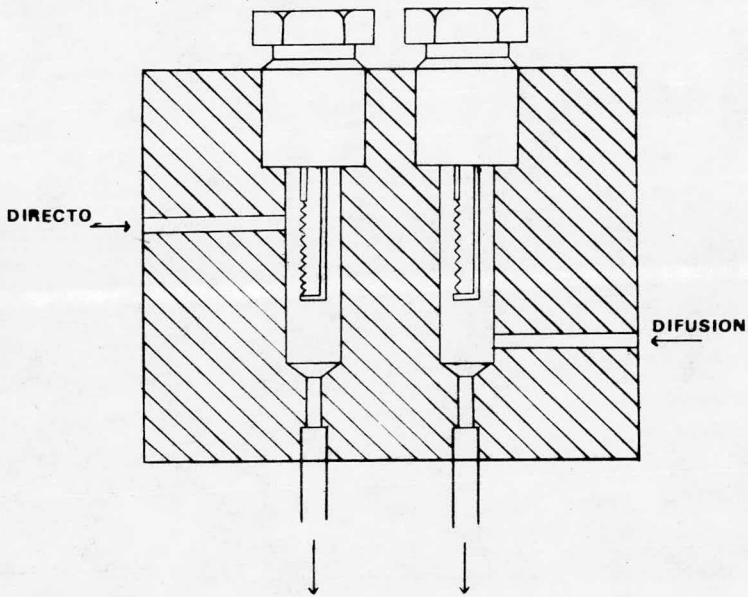


FIG. 15

TRA ES DIFERENTE A LA DEL GAS ACARREADOR, DIFERENTES CANTIDADES DE CALOR SERÁN CONDUcidas POR LOS FILAMENTOS; ESTO IMPLICA QUE UN FILAMENTO ESTÉ MÁS CALIENTE QUE EL ÓTRO Y POR LO TANTO TENGA UNA RESISTENCIA MAYOR. LA DIFERENCIA EN RESISTENCIA ES CONVERTIDA EN UNA SEÑAL ELÉCTRICA LA CUAL ES POSTERICRMENTE TRANSFORMADA POR EL REGISTRADOR Y GRAFICADA.

ALGUNOS VALORES DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA (30) PARA DIVERSOS GASES SE PRESENTAN EN LA TABLA 6.

3.4.3. CROMATOGRACO DE IONIZACION DE FLAMA (30,34)

LOS DETECTORES DE IONIZACIÓN OPERAN BAJO EL PRINCIPIO DE QUE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE UN GAS ES DIRECTAMENTE PROPORCIONAL A LA CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS CARGADAS DENTRO DE GAS. EN LA FIGURA 16 SE MUESTRA UN DETECTOR DE IONIZACIÓN DE FLAMA EN EL CUAL EL GAS PROVENIENTE DE LA COLUMNA ES MEZCLADO CON HIDRÓGENO Y QUEMADO CON OXÍGENO O AIRE. LOS IONES Y ELECTRONES FORMADOS EN LA FLAMA ENTRAN EN EL HUECO DEL ELECTRODO, DECRECE LA RESISTENCIA DE ÉSTE ORIFICIO Y ESTO PERMITE UNA CORRIENTE QUE FLUYE HACIA EL CIRCUITO EXTERNO.

LOS DETECTORES DE IONIZACIÓN DE FLAMA RESPONDEN PRÁCTICAMENTE A TODOS LOS COMPUESTOS CON EXCEPCIÓN DE HE, AR, KR, NE, XE, O₂, N₂, CS₂, COS, H₂S, SO₂, NO, N₂O, NH₃, CO, CO₂, H₂O, SiCL₄, SiF₄.

EL TIEMPO DE RESPUESTA DE LOS DIF ES MUY PEQUEÑO, LO CUAL PERMITE ANALIZAR RÁPIDAMENTE LAS MUESTRAS OBTENIÉNDOSE RESULTADOS DE GRAN PRECISIÓN.

EN LA TABLA 7, SE HACE UNA RECOPIACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LOS DIVERSOS DETECTORES.

LA REACCIÓN CON QUE EL EQUIPO SE HA PROBADO ES LA --

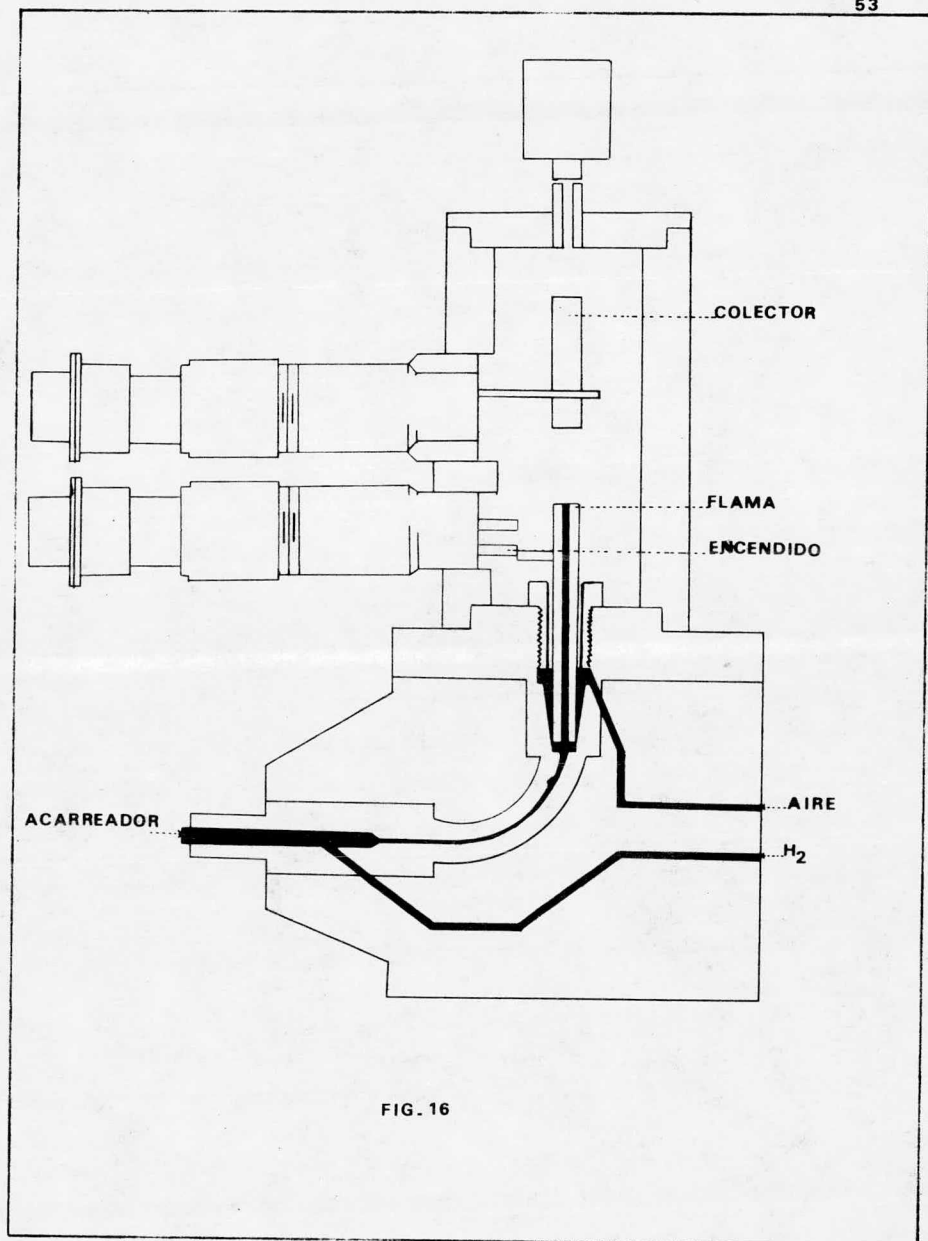


FIG. 16

TABLA 6

CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

GAS	UNIDADES CGS A 0°C x 10 ⁵	PESO MOLECULAR
HIDRÓGENO	41.6	2
HELIO	34.8	4
METANO	7.2	16
NITRÓGENO	5.8	28
PENTANO	3.1	72
HEXANO	3.0	86

TABLA 7

COMPARACIÓN DE LOS DIVERSOS DETECTORES DE GASES

DETECTOR	PRINCIPIO DE OPERACIÓN	SELECTIVIDAD	SENSIBILIDAD	TEMPERATURA LÍMITE	ACARREADOR
1.+ CONDUCTIVIDAD TÉRMICA	MIDE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE GAS.	UNIVERSAL. RESPONDE A TODOS LOS COMPUESTOS	BUENA	450°C	HE, H ₂ , N ₂
2.+ DENSIDAD DE GASES	DIFERENCIA DE PESOS MOLECULARES	UNIVERSAL	BUENA	CONDICIONES ÓPTIMAS A 150 °C	N ₂ , CO ₂ , AR
3.+ IONIZACIÓN DE FLAMA	H ₂ -O ₂ COMBUSTIÓN	COMPUESTOS ORGÁNICOS	EXCELENTE	400°C	HE, N ₂

OBSERVACIONES.

1.+ NO DESTRUCTIVO. REQUIERE UN BUEN CONTROL DE FLUJO Y TEMPERATURA; SENCILLO.

2.+ BUENO PARA EL ANÁLISIS DE COMPUESTOS CORROSIVOS. ES NO DESTRUCTIVO.

3.+ EL AGUA Y CS₂ SON EXCELENTE SOLVENTES YA QUE NO DAN RESPUESTA. DESTRUCTIVO.

OXIDACIÓN DE ETILENO PARA OBTENER ÓXIDO DE ETILENO, CO_2 Y AGUA SOBRE UN CATALIZADOR DE PLATA SOPORTADA. EN BASE A ESTO Y AL RESUMEN PRESENTADO EN LA TABLA 7, SE HA SELECCIONADO UN DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA, INSTALADO EN UN CROMATÓGRAFO VARIAN 700.

3.4.4. CROMATOGRAFIA DE GASES (30,35)

LA CROMATOGRAFÍA DE GASES ES PROBABLEMENTE LA TÉCNICA MÁS EFECTIVA PARA HACER ANÁLISIS ORGÁNICOS. HA SIDO APLICADA A LA SEPARACIÓN, IDENTIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE BASES Y MEZCLAS LÍQUIDAS VOLÁTILES PROVENIENTES DE AIRE, GASOLINA, AGUA, GASES DE COMBUSTIÓN, ETC.. ES UNA TÉCNICA QUE HA TENIDO UN GRAN AUJE DEBIDO A SU SIMPLICIDAD Y BAJO COSTO.

LA CROMATOGRAFÍA SE PUEDE DEFINIR DE UNA MANERA SENCILLA COMO UN MÉTODO DE SEPARACIÓN DE LOS COMPONENTES DE UNA MEZCLA.

LA BASE PARA LA SEPARACIÓN DE GASES ES LA DISTRIBUCIÓN DE UNA MUESTRA ENTRE DOS FASES. ASÍ, LA TÉCNICA INCLUYE DOS FASES QUE ESTÁN EN CONTACTO; UNA DE ELLAS ES ESTACIONARIA Y LA OTRA MÓVIL; SI ÉSTA FASE MÓVIL ES GAS, LA TÉCNICA SE LLAMA CROMATOGRAFÍA DE GASES (CG).

LA FASE ESTACIONARIA ES EMPACADA EN UN TUBO CONOCIDO COMO COLUMNA Y ES GENERALMENTE SÓLIDO FINAMENTE DIVIDIDO Y FUERTEMENTE EMPACADO. AUNQUE LA COLUMNA SE EMPACA LO MEJOR POSIBLE, QUEDAN ESPACIOS A TRAVÉS DE LOS CUALES LA FASE MÓVIL PUEDE FLUIR.

LA TÉCNICA DE SEPARACIÓN CONSISTE EN HACER UNA ELUCIÓN, LO QUE SIGNIFICA QUE LA FASE MÓVIL ACARREA A LA MUESTRA DENTRO Y A TRAVÉS DE LA COLUMNA. COMO LA FASE MÓVIL FLUYE CONTÍNUAMENTE A TRAVÉS DE LA COLUMNA LOS COMPONENTES DE LA MUESTRA SON ARRASTRADOS POR ESTA PARTE DEL TIEMPO, PERO EL

RESTO DEL TIEMPO LOS COMPONENTES DE LA MUESTRA SON SORBIDOS POR LA FASE ESTACIONARIA.

SI LA FASE ESTACIONARIA ES ESCOGIDA ADECUADAMENTE, LOS COMPONENTES DE LA MEZCLA TENDRÁN DIFERENTES AFINIDADES POR LA FASE ESTACIONARIA Y SERÁN ELUIDOS A DIFERENTES TIEMPOS - LO CUÁL PERMITIRÁ QUE LOS COMPONENTES DE LA MEZCLA SEAN SEPARADOS PERFECTAMENTE.

3.4.5. ACARREADOR (30,34)

COMO SE HA MENCIONADO EN LOS PÁRRAFOS ANTERIORES, SE - HACE NECESARIO EL USO DE UN GAS ACARREADOR. ESTOS GASES SON GENERALMENTE N_2 , AIRE (SECO), CO_2 , AR, SF_6 , F_{12} , $CBrF_3$, CCl_2F_2 , HE E H_2 . CADA GAS TIENE UN USO DE ACUERDO A LAS PROPIEDADES DE LA MEZCLA O COMPONENTE QUE SE VAYA A ANALIZAR Y A SUS - PROPIEDADES MISMAS. LAS CARACTERÍSTICAS QUE DEBE DE TENER - UN ACARREADOR SON LAS SIGUIENTES :

- 1.+ INERTE PARA EVITAR LA INTERACCIÓN CON LA MUESTRA.
- 2.+ APTO PARA MINIMIZAR LA DIFUSIÓN GASEOSA.
- 3.+ FÁCILMENTE OBTENIBLE Y PURO.
- 4.+ BARATO.
- 5.+ ADECUADO PARA EL DETECTOR UTILIZADO.
- 6.+ MÁXIMA DIFERENCIA DE PESO MOLECULAR ENTRE EL GAS Y LA MUESTRA.
- 7.+ DE BAJA VISCOSIDAD.

LA FUNCIÓN DE UN ACARREADOR ES DOBLE; PRIMERAMENTE SIRVE COMO REFERENCIA Y SEGUNDO, PARA ARRASTRAR LA MUESTRA. -

LOS FLUJOS ÓPTIMOS DE GAS ACARREADOR HAN SIDO DETERMINADOS EXPERIMENTALMENTE; SE HA ENCONTRADO QUE SI SE QUIEREN PICOS ALTOS SE DEBEN DE USAR FLUJOS MAYORES. LA RELACIÓN QUE SE PUEDE UTILIZAR DE FLUJO ES :

PARA PICOS ALTOS : 3:1
PARA PICOS BAJOS (ÁREAS) : 2:1

PARA LOGRAR ESTA RELACIÓN A LA PERFECCIÓN ES NECESARIO CONTAR CON VÁLVULAS DE CONTROL QUE SEAN DE PRECISIÓN, LAS CUALES EN ESTE CASO, ESTÁN INTEGRADAS AL CROMATÓGRAFO.

LA PRECISIÓN EN LA REGULACIÓN DEL GAS DE REFERENCIA - DEBE DE SER TAN GRANDE COMO SEA POSIBLE. LA REGULACIÓN DE FLUJO DE MUESTRA ES IMPORTANTE DESDE EL PUNTO DE VISTA QUE SE DEBE DE AJUSTAR CONFORME A LA EFICIENCIA DE SEPARACIÓN DE LA COLUMNA.

UNA VEZ ESTABLECIDA LA RELACIÓN DE FLUJO ACARREADOR- - MUESTRA, ÉSTA DEBE MANTENERSE DURANTE EL ANÁLISIS.

EL FLUJO DE ACARREADOR PUEDE SER MEDIDO POR MEDIO DE UN BURBUJÓMETRO; DE ÉSTE EQUIPO SE HABLARÁ MÁS ADELANTE. EL - ACARREADOR SE SUMINISTRA DE UN TANQUE A PRESIÓN (APROX. 160 KG/CM²).

3.4.6 PROCESO DE ANÁLISIS DE LA MUESTRA

EN LA FIGURA 17 SE MUESTRA UN DIAGRAMA QUE INCLUYE TODO EL SISTEMA DE ANÁLISIS.

- 1.+ TANQUE DE ACARREADOR
- 2.+ VÁLVULA DE CONTROL DE ACARREADOR.
- 3.+ MEDIDOR DE FLUJO.
- 4.+ VÁLVULA MUESTREADORA.
- 5.+ COLUMNA.

6.+ DETECTOR.

HACIENDO REFERENCIA A ÉSTA FIGURA, SE ENCUENTRA PRIMERO EL TANQUE QUE CONTIENE EL GAS QUE SERVIRÁ COMO REFERENCIA. DEL TANQUE SALE UNA LÍNEA QUE SE BIFURCA; DE AQUÍ UNA LÍNEA IRÁ A SER LA REFERENCIA Y LA OTRA PARTE SERÁ LA QUE ARRASTRE LA MUESTRA. EN SEGUIDA ESTÁN LOS MEDIDORES DE FLUJO; - ÉSTOS SON SIMPLEMENTE UNOS PEQUEÑOS TUBOS DE VIDRIO GRADUADOS, A TRAVÉS DE LOS CUALES VAMOS A ESTABLECER LA RELACIÓN DE FLUJO NECESARIA PARA TRABAJAR. EL FLUJO EN ESTOS MEDIDORES, ES CONTROLADO CON UNA VÁLVULA DE PRECISIÓN.

EN LA FIGURA 17 SE OBSERVA QUE UNA LÍNEA PASA AL DETECTOR Y SERÁ LA QUE SIRVA DE REFERENCIA. EN EL OTRO EXTREMO, DESPUÉS DEL MEDIDOR DE FLUJO, EL GAS PASA A LA VÁLVULA MUESTREADORA (EN DONDE SE INYECTA LA MUESTRA). EN ÉSTE CASO, EL SISTEMA ESTÁ DISPUESTO DE TAL FORMA QUE LA MUESTRA ES INYECTADA DIRECTAMENTE AL EQUIPO Y NO A TRAVÉS DE UNA JERINGA COMO SE ACOSTUMBRA.

LA VÁLVULA MUESTREADORA ES MUY SENCILLA (FIG. 18); TIENE UN LAZO DE 200 MICROLITROS (APROX.). LAS PARTES MOSTRADAS EN LA FIGURA SON :

- 1.+ LAZO.
- 2.+ MUESTRA
- 3.+ ACARREADOR.
- 4.+ DIRECCIÓN A LA COLUMNA.

LA MUESTRA ESTÁ SIENDO ALIMENTADA AL LAZO; EN EL MOMENTO EN QUE LA POSICIÓN ES CAMBIADA EL ACARREADOR PASA POR EL LAZO Y SE LLEVA LA MUESTRA A LA COLUMNA, EN DONDE ES SEPARADA.

LA COLUMNA ES EL CORAZÓN DEL INSTRUMENTO. SU TAMAÑO VARÍA PUDIENDO IR DE 2 A 60 PIES. PUEDE SER FABRICADA DE VI--

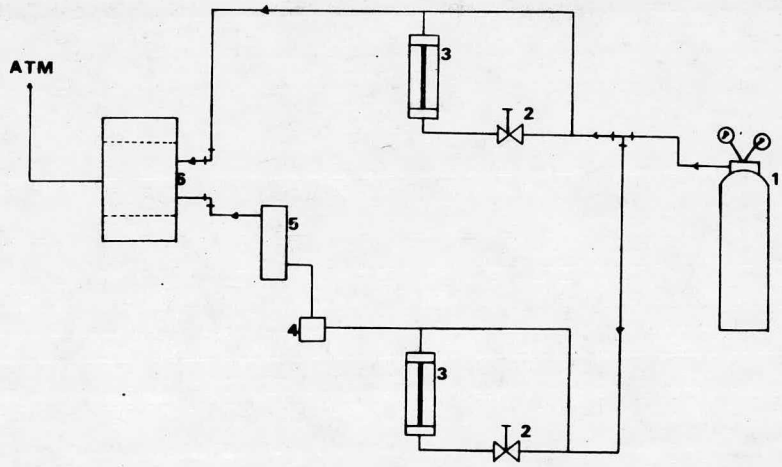


FIG. 17

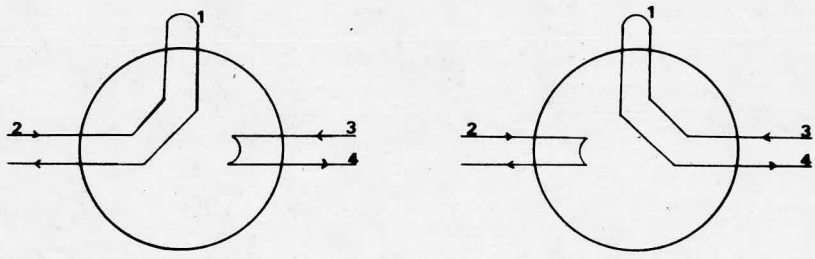


FIG. 18

DRIO, ACERO INOXIDABLE, COBRE, ALUMINIO O PLÁSTICO; LA COLUMNA ES EMPACADA CON LA FASE ESTACIONARIA CUYA ESTRUCTURA QUÍMICA PUEDE SER MUY VARIADA DEPENDIENDO DEL SISTEMA QUE SE VA A ANALIZAR.

UNA TERMINAL DE LA COLUMNA ES FIJADA A LA PARTE DE INYECCIÓN Y LA OTRA PARTE ES CONECTADA AL DETECTOR. EL DETECTOR NO ES UNA PARTE FUNDAMENTAL EN EL PROCESO DE CROMATOGRFÍA, PERO ES UN COMPONENTE BÁSICO EN LOS CROMATÓGRAFOS. EN EL DETECTOR SE ANALIZA LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE LA MUESTRA Y SE COMPARA CON LA REFERENCIA, GENERANDO ASÍ UNA SEÑAL QUE PASA AL REGISTRADOR EN DONDE ES GRAFICADA.

3.4.7. VENTAJAS DEL USO DE LA CROMATOGRAFIA DE GASES

EL USO DE LA CROMATOGRFÍA DE GASES PRESENTA VARIAS VENTAJAS (35) :

- 1.+ VELOCIDAD. EL USO DE UN GAS COMO FASE MÓVIL TIENE LA VENTAJA DE QUE ALCANZA RÁPIDAMENTE EL EQUILIBRIO ENTRE LA FASE MÓVIL Y ESTACIONARIA Y PERMITE EL USO DE GAS A ALTA VELOCIDAD.
- 2.+ EFICIENCIA. EN EL CASO DE QUE LOS PRODUCTOS A ANALIZAR SEAN MUY SIMILARES, OTROS PROCESOS DE ANÁLISIS RESULTAN COMPLICADOS, EN CAMBIO A TRAVÉS DEL USO DE LA CROMATOGRFÍA DE GASES SE OBTIENE UNA SEPARACIÓN EXCELENTE.
- 3.+ ANÁLISIS CUALITATIVO. EL TIEMPO DE RETENCIÓN ES EL TIEMPO QUE TRANSCURRE DESDE QUE SE INYECTA LA MUESTRA HASTA QUE ALCANZA EL MÁXIMO DEL PICO. ESTA PROPIEDAD ES CARACTERÍSTICA DE CADA SUSTANCIA A UNAS CONDICIONES DADAS. DE ESTA FORMA, SE PUEDEN IDENTIFICAR COMPUESTOS EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE RETENCIÓN.
- 4.+ ANÁLISIS CUANTITATIVO. EL ÁREA PRODUCIDA POR CADA PICO

ES PROPORCIONAL A LA CONCENTRACIÓN; ASÍ, SE PUEDE DETERMINAR LA FRACCIÓN QUE CORRESPONDE A CADA COMPONENTE.

5.+ SENSIBILIDAD. UN HECHO MUY IMPORTANTE ES QUE LOS DETECTORES SON INSTRUMENTOS ANALÍTICOS MUY SENSIBLES LO QUE PERMITE OBTENER UNA GRAN PRECISIÓN EN EL ANÁLISIS.

6.+ SIMPLICIDAD. EL MANEJO DE UN EQUIPO DE CROMATOGRAFÍA ES SENCILLO Y SU COSTO ES BAJO, SIENDO ESTOS FACTORES MUY IMPORTANTES EN EL AUJE DEL USO DE ÉSTA TÉCNICA.

3.5.1. BURBUJOMETROS (36)

LA ESTRUCTURA BÁSICA DEL BURBUJÓMETRO SE MUESTRA EN LA FIGURA 19. ES ESCENCIALMENTE UN TUBO DE VIDRIO DE DIÁMETRO CONSTANTE, QUE TIENE TRES ENTRADAS Y UNA SALIDA; DOS ENTRADAS SIRVEN PARA SUMINISTRO DE GAS Y LA TERCERA SIRVE PARA DAR ACCESO A UNA SOLUCIÓN JABONOSA, CON EL OBJETO DE PODER FORMAR BURBUJAS. EL NIVEL DE ÉSTA SOLUCIÓN SE LLEVA HASTA HACER CONTACTO CON LA ENTRADA DE GAS, DE TAL FORMA QUE AL BURBUJEAR EL GAS EN LA SOLUCIÓN SE FORMA UNA CAPA QUE SIRVE PARA PODER OBSERVAR EL FLUJO DE GAS.

ESTA CAPA ES DE UN PESO DESPRECIABLE Y FRICCIÓN MUY BAJA. CADA BURBUJÓMETRO CONTIENE ADEMÁS MARCAS DE REFERENCIA, DE TAL FORMA QUE USANDO UN CRONÓMETRO SE TOMA EL TIEMPO QUE LA BURBUJA TARDA EN LLEGAR DE UNA MARCA A OTRA Y SE OBTIENE ASÍ EL FLUJO VOLUMÉTRICO. EL VOLUMEN EXISTENTE ENTRE LAS MARCAS ES MEDIDO CON TANTA PRECISIÓN COMO SEA POSIBLE. UNA FORMA DE MEDIRLO, ES LLENAR CON AGUA EL BURBUJÓMETRO HASTA UNA MARCA, EN SEGUIDA SE PROCEDE A IR DEJANDO SALIR EL AGUA HASTA LA OTRA MARCA. EL AGUA DESPLAZADA ES RECOGIDA Y MEDIDO SU VOLUMEN O BIEN PESADA Y CON SU DENSIDAD A LA TEMPERATURA QUE SE ESTE TRABAJANDO SE OBTIENE EL VOLUMEN. EL ERROR QUE SE INTRODICE AQUÍ ES QUE AL IR SALIENDO EL AGUA LAS PAREDES VAN QUEDANDO MOJADAS LO CUAL IMPLICA QUE

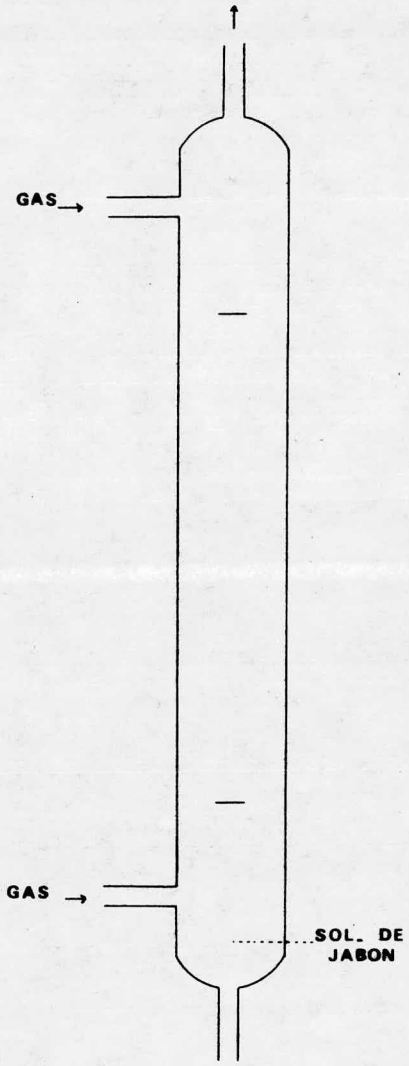


FIG. 19

EL VOLUMEN MEDIDO NO ES EL CORRECTO.

OTRO MÉTODO PARA DETERMINAR EL VOLUMEN ES ASPIRAR UNA BURBUJA ENTRE LAS MARCAS; EL VOLUMEN DE LÍQUIDO USADO ES DE TERMINADO CON SU PESO Y DENSIDAD. ESTE MÉTODO TIENE LA VENTAJA DE QUE EL BURBUJÓMETRO NO DEBE SER LLENADO CON AGUA - (EN INSTRUMENTOS LARGOS, LA PRESIÓN HIDROSTÁTICA DEBIDA AL AGUA PUEDE DISTORSIONAR LA MEDIDA). EN EL LABORATORIO QUERER OBTENER UN ERROR MENOR DEL 1% RESULTA SUMAMENTE DIFÍCIL DEBIDO A LA GRAN CANTIDAD DE ERRORES QUE PUEDEN SER INTRODUCIDOS. GENERALMENTE EL ERROR ACEPTADO CORRESPONDE A UN 2 % PARA TRABAJOS QUE NO REQUIERAN UNA PRECISIÓN DEL 100 %.

LOS ERRORES QUE PUEDEN SER INTRODUCIDOS SE PUEDEN DEBER A LA MALA CALIBRACIÓN DEL BURBUJÓMETRO. SE PUEDEN INTRODUCIR TAMBIÉN ERRORES POR CAMBIOS EN LA PRESIÓN O EN LA TEMPERATURA LO CUAL IMPLICA LA RECALIBRACIÓN DEL APARATO.

OTRO ERROR SURGE CUANDO EL GAS CUYO FLUJO SE DESEA MEDIR ENTRA SECO AL BURBUJÓMETRO Y ARRASTRA VAPOR DE AGUA CON SIGO PROVENIENTE DE LA SOLUCIÓN JABONOSA. PARA EVITAR ESTE PROBLEMA ES CONVENIENTE QUE EL GAS SEA PASADO POR UN SATURADOR MANTENIDO A UNA TEMPERATURA UNOS GRADOS ABAJO DE LA TEMPERATURA DEL BURBUJÓMETRO; DE ESTA FORMA EL GAS QUE ENTRA AL BURBUJÓMETRO ESTARÁ SOBRESATURADO Y ASÍ SE DEPOSITARÁ UNA PEQUEÑA CANTIDAD DE AGUA. EL CONDENSADO SE VERÁ SOBRE LAS PAREDES DEL VIDRIO. PARA OBTENER LA PRESIÓN DE VAPOR DEL AGUA SATURADA DE TABLAS, ES NECESARIO MEDIR LA TEMPERATURA DEL GAS EN EL BURBUJÓMETRO, LO CUAL SE PUEDE LOGRAR CON UN TERMOPAR.

EXISTE OTRO ERROR, EL CUAL SE DEBE A LA SOLUBILIDAD QUE TENGA EL GAS, AÚN MÁS SI ES PASADO POR UN SATURADOR. UNA PRECAUCIÓN PARA ELIMINAR ESTE ERROR ES USAR UN SUMINISTRO DE GAS SEPARADO PARA SATURAR EL AGUA CON GAS ANTES DE QUE ENTRE ESTE AL SATURADOR. SI EL AGUA ES RECICLADA A TRAVÉS

DEL SATURADOR ÉSTA CONDICIÓN SE OBTIENE AUTOMÁTICAMENTE. DE IGUAL FORMA LA SOLUCIÓN JABONOSA DEL BURBUJÓMETRO ES SATURADA CON EL GAS Y NO CAUSA ERRORES DEBIDOS A LA ABSORCIÓN DE ÉSTE.

ESTA TÉCNICA ES RECOMENDABLE PARA GASES ALTAMENTE SOLUBLES COMO NH_3 Y HCL .

3.5.2. CALCULO DE LOS ERRORES EN EL BURBUJOMETRO

A) SI EL VOLUMEN CONTENIDO ENTRE LAS MARCAS DEL BURBUJÓMETRO ES $V \text{ CM}^3$ Y SI EL TIEMPO DE BARRIDO ES I SEGUNDOS, EL FLUJO DE GAS HÚMEDO SERÁ $V/I \text{ CM}^3/\text{SEG}$. SEA LA PRESIÓN TOTAL DEL GAS HÚMEDO P MMHG Y SEA LA PRESIÓN DE VAPOR SATURADO DEL AGUA p MMHG A LA TEMPERATURA DE T °K DEL BURBUJÓMETRO, HACIENDO USO DE LA ECUACIÓN DEL GAS IDEAL, EL FLUJO DE GAS SECO REFERIDO A CONDICIONES STP (0°C Y 1 ATM) SERÁ :

$$\frac{P - p}{T} \times \frac{273.17}{760} V \quad \text{CM}^3/\text{SEG.}$$

EN DONDE $(273.17/760) V$ ES UNA CONSTANTE PARA EL APARATO.

B) INCERTIDUMBRE EN LA MEDIDA DE LA TEMPERATURA.

USANDO CUALQUIER TERMÓMETRO DE MERCURIO O UN TERMOVAR SE LOGRA OBTENER UNA PRECISIÓN DE $\pm 0.2^\circ$. EL ERROR PUEDE SER REDUCIDO HASTA UN $\pm 0.05^\circ\text{C}$ USANDO UN TERMOVAR FINO CON AISLAMIENTO ADECUADO. SI LAS CONDICIONES ATMOSFÉRICAS DEL LABORATORIO NO VARÍAN CONSTANTEMENTE Y LAS MEDICIONES SE HACEN CON EXTREMO CUIDADO SE PUEDE OBTENER HASTA UNA PRECISIÓN DE $\pm 0.02 \%$.

C) INCERTIDUMBRE EN LA MEDIDA DE LA PRESIÓN.

LA PRESIÓN BAROMÉTRICA ES GENERALMENTE REFERIDA A 0°C

CON ± 0.05 MMHG. CUANDO NO HAY RESISTENCIA AL FLUJO A LA SALIDA DEL BURBUJÓMETRO, LA PRESIÓN EN ÉSTE Y LA DEL LABORATORIO SERÁ IGUAL. EXISTE UNA CAÍDA DE PRESIÓN CORRESPONDIENTE A LA BURBUJA QUE ES APROXIMADAMENTE 0.01 MMHG POR LO QUE ES DESPRECIABLE. CUANDO LA PRESIÓN DEL LABORATORIO Y LA DEL BURBUJÓMETRO NO PUEDEN SER CONSIDERADAS IGUALES (POR EJEMPLO, CUANDO A LA SALIDA DEL BURBUJÓMETRO HAY UN QUEMADOR DE GASEA) EL USO DE UN MANÓMETRO DE AGUA CON UNA ESCALA EN MM PUEDE DAR LA CORRECCIÓN ADECUADA CON ± 0.02 MMHG. DE ESTA FORMA LA INCERTIDUMBRE SE INCREMENTA EN TAN SOLO 0.02.

PARA ENCONTRAR p O SEA LA PRESIÓN PARCIAL DEL VAPOR DE AGUA EN EL GAS HÚMEDO, SE CONSIDERA QUE EL GAS ESTA MUY CERCA DE LA SATURACIÓN, DE TAL FORMA QUE SE PUEDEN UTILIZAR TABLAS DE VAPOR SATURADO. ESTA CONSIDERACIÓN PUEDE SER JUSTIFICADA; EL GAS QUE ENTRA EN EL BURBUJÓMETRO ESTA SOBRESATURADO, LO CUAL SE CHECA CONTÍNUAMENTE OBSERVANDO EL DEPÓSITO DE CONDENSADO A LA ENTRADA DEL BURBUJÓMETRO. COMO LA PARED DEL TUBO ESTA HÚMEDA DEBIDO AL PASO DE LAS BURBUJAS ANTERIORES NO SE PUEDE ELIMINAR EL AGUA DEL GAS EXCEPTO POR DIFUSIÓN A LA SALIDA DEL TUBO. ESTE ÚLTIMO EFECTO PUEDE SER DESPRECIADO YA QUE GENERALMENTE QUEDA FUERA DE LAS MARCAS DE MEDIDA. CONSIDERANDO QUE LAS TABLAS DE VAPOR SON CORRECTAS, LO ÚNICO QUE QUEDARÍA SERÍA LA INCERTIDUMBRE DE LA DIFERENCIA $P - p$ DEBIDO A ERRORES EN LA TEMPERATURA, LAS CUALES SE MINIMIZAN COMO SE MENCIONÓ ANTERIORMENTE.

D) INCERTIDUMBRE EN EL TIEMPO Y EN EL VOLUMEN.

ESTOS FACTORES DEPENDEN DEL DISEÑO DEL BURBUJÓMETRO, - ESTO ES, DE LA FORMA Y TAMAÑO DEL TUBO PRINCIPAL.

EL TIEMPO GENERALMENTE SE TOMA CON UN CRONÓMETRO OBTENIÉNDOSE UN ERROR DE ± 0.2 SEG. EL ERROR AUMENTA DEPENDIENDO DEL TIEMPO DE REACCIÓN DEL OPERADOR. SI EL ERROR EN MEDIR EL INTERVALO DE TIEMPO ES $\%$, ENTONCES :

$$E\% = 100 \times \frac{\Delta T}{T}$$

EN DONDE ΔT ES LA INCERTIDUMBRE EN EL TIEMPO, POR EJEMPLO 0.2 SEG.

SI Q ES EL FLUJO VOLUMÉTRICO DE GAS, ENTONCES $V = QT$ Y

$$E\% = 100 \times Q \frac{\Delta T}{V}$$

EN LO QUE SE REFIERE AL VOLUMEN POR EL MÉTODO DESCRITO ANTERIORMENTE SE OBTIENE UNA PRECISIÓN DE $\pm 0.02\%$. UN FACTOR QUE AFECTA LA MEDICIÓN DEL VOLUMEN ES LA LOCALIZACIÓN EXACTA DEL NIVEL DEL AGUA. SEA ΔL LA INCERTIDUMBRE EN LA LOCALIZACIÓN; SI EL ÁREA DE LA SECCIÓN DE EL TUBO EN AMBAS MARCAS ES $A \text{ cm}^2$, ENTONCES LA INCERTIDUMBRE V' EN EL VOLUMEN SERÁ :

$$V' = \frac{\Delta L \cdot A}{V} \times 100$$

SI QUEREMOS OBTENER EL VALOR TOTAL DEL ERROR (n_H) TENDREMOS QUE SUMAR ($E + V'$) MÁS LOS ERRORES DEBIDOS A LA TEMPERATURA, P-P Y AL VOLUMEN DE AGUA. LA SUMA DE ÉSTAS ÚLTIMAS CORRESPONDEN SEGÚN LO ANTERIOR A :

FACTOR	ERROR CONVENCIONAL	ERROR TRABAJANDO CON EXTREMA PRECAUCIÓN.
TEMPERATURA	± 0.07	± 0.02
P-P	± 0.08	± 0.04
VOL. DE AGUA	± 0.02	± 0.02
TOTAL	± 0.17	± 0.08

POR LO TANTO :

$$H_H = E + v' + 0.17$$

O

$$H_H = E + v' + 0.08$$

EN LO QUE SE REFIERE AL TAMAÑO ÓPTIMO DEL INSTRUMENTO DEPENDERÁ DE QUE TAN GRANDE SEA EL FLUJO Y LA PRECISIÓN REQUERIDA. SE HA ENCONTRADO QUE PARA UN TUBO DE SECCIÓN CONSTANTE, LA LONGITUD ENTRE LAS MARCAS ESTÁ DADA POR :

$$L = 90 / (H_H - 0.17)$$

O

$$L = 90 / (H_H - 0.08)$$

DE TODO ESTO, SE PUEDE CONCLUIR QUE SI SE TOMAN LAS DEBIDAS PRECAUCIONES, SE LOGRA OBTENER UNA PRECISIÓN MUY ALTA EN LA MEDICIÓN DE FLUJO DE GASES. DEL ANÁLISIS DE LOS ERRORES SE OBSERVA QUE SE TIENE UNA PRECISIÓN DE $\pm 0.25 \%$ EN FLUJO DE GASES ENTRE 0.1 Y 100 cm^3 .

3.5.3. CONTROL DEL FLUJO DE GASES

PARA LLEVAR A CABO EL CONTROL SE CUENTA CON DOS VÁLVULAS DE CONTROL FINO DE GASES, UNA PARA EL ETILENO Y OTRA PARA OXÍGENO. ESTAS VÁLVULAS SON DE AGUJA, LO QUE PERMITE UN CONTROL DE GRAN PRECISIÓN EN FLUJOS BAJOS A UNA PRESIÓN DE SUMINISTRO CONSTANTE.

CAPITULO IV

OPERACION DEL SISTEMA

EN EL CAPÍTULO III SE DESCRIBIÓ EL EQUIPO QUE INTEGRA - EL SISTEMA Y LA FORMA EN QUE HA SIDO DISPUESTO (FIG. 10). TOCA AHORA INDICAR LA FORMA EN QUE ESTE EQUIPO DEBERÁ SER OPERADO.

1.+ ANTES DE INICIAR CUALQUIER OPERACIÓN REVISAR QUE - TODAS LAS VÁLVULAS ESTÉN CERRADAS, TANTO LAS DE LOS TANQUES COMO LAS DEL SISTEMA DE CONTROL DE FLUJO.

2.+ CONECTAR EL CROMATÓGRAFO AL REGULADOR DE VOLTAJE, - LO MISMO QUE EL REGISTRADOR. REVISAR QUE LOS CABLES DE TIERRA ESTÉN BIEN CONECTADOS.

3.+ PASAR UN PEQUEÑO FLUJO DE ACARREADOR A TRAVÉS DEL CROMATÓGRAFO (COLUMNA, REFERENCIA, DETECTOR).

4.+ PRENDER EL CROMATÓGRAFO FIJANDO LA TEMPERATURA RE- QUERIDA TANTO EN EL DETECTOR COMO EN LA COLUMNA.

5.+ ESPERAR EL TIEMPO RAZONABLE PARA QUE ÉSTAS TEMPERA- TURAS SE ALCANCEN Y ESTABILICEN (3 A 4 HORAS).

6.+ EN ESTE TIEMPO CARGAR LAS CANASTILLAS DE CATALIZA- DOR ANOTANDO EL PESO QUE A ÉSTE CORRESPONDA. CERRAR Y SE-- LLAR EL REACTOR.

7.+ UNA VEZ QUE SE HA ESTABILIZADO LA TEMPERATURA SE - ESTABLECE UN GASTO DE ACARREADOR MAYOR (60 ML/MIN) Y SE PA- SA CORRIENTE AL DETECTOR (150 MA). SE DEJA UNOS 20 MINUTOS PARA QUE SE ESTABILICE.

8.+ PREPARAR LA TRAMPA FRÍA (HIELO SECO Y ACETONA)

9.+ ABRIR LA VÁLVULA DEL TANQUE DE OXÍGENO, TENIENDO CUIDADO DE QUE LA VÁLVULA DE SUMINISTRO ESTE CERRADA. SE EMPIEZA A PASAR OXÍGENO MUY LENTAMENTE AL SISTEMA A UNA PRESIÓN APROXIMADA DE 2 Kg/cm^2 . SE ABRE LENTAMENTE LA VÁLVULA DE CONTROL FINO PERMITIENDO EL PASO DE OXÍGENO AL BURBUJÓMETRO EN DONDE SE MIDE EL GASTO VOLUMÉTRICO, QUE SERVIRÁ POSTERIORMENTE PARA CALCULAR LA FRACCIÓN DE REACTIVO ALIMENTADO.

10.+ SE REPITE LA OPERACIÓN DEL PUNTO ANTERIOR PARA EL ETILENO (EXTREMO CUIDADO YA QUE LA MEZCLA ES EXPLOSIVA).

11.+ PASAR AGUA AL SERPENTÍN DEL REACTOR.

12.+ ENCENDER LA FLECHA DEL MOTOR.

13.+ CONECTAR EL REÓSTATO CON EL CONTROL DE TEMPERATURA PARA SUMINISTRAR CORRIENTE A LAS CINTAS DE CALENTAMIENTO DEL REACTOR.

LAS CORRIENTES DE GAS SE UNEN EN EL TANQUE DE MEZCLADO DE DONDE PASAN A LA TRAMPA FRÍA Y DE AHÍ AL REACTOR O A TRAVÉS DEL PASO DOBLE A EL CROMATÓGRAFO.

14.+ CONECTAR EL TERMÓMETRO DIGITAL, TENIENDO MUCHO CUIDADO CON EL MANEJO DEL TERMOPAR.

15.+ ESPERAR A QUE EL REACTOR ALCANCE EL ESTADO ESTACIONARIO Y DEJARLO OPERAR AHÍ APROXIMADAMENTE MEDIA HORA.

16.+ SE ENCIENDE EL REGISTRADOR Y SE AJUSTA LA LÍNEA BASE CON UNA ATENUACIÓN DE INFINITO. SE LE DÁ VELOCIDAD A LA CARTA.

17.+ SE PROCEDE A MUESTREAR LOS GASES (REACTIVOS O PRODUCTOS) CON AYUDA DE LA VÁLVULA QUE TRAE INTEGRADO EL CROMA

TÓGRAFO.

18.+ DE ACUERDO A LA ALTURA DEL PICO SE SELECCIONA LA ATENUACIÓN DE TRABAJO, PROCURANDO QUE SEA TAL QUE EL PICO SEA LO MÁS GRANDE POSIBLE, PERO SIN SALIRSE DE LA CARTA.

19.+ LOS GASES SE DESCARGAN A LA ATMÓSFERA.

20.+ SE MUESTREA CUANTO SEA NECESARIO, CAMBIANDO SI SE REQUIERE LA FRACCIÓN DE LA ALIMENTACIÓN.

EL TAMAÑO DE MUESTRA PUEDE SER NO UNIFORME LO CUAL VA A DEPENDER DE LA PRESIÓN A LA QUE SE SUMINISTREN LOS GASES AL CROMATÓGRAFO. PARA ASEGURAR QUE LA MUESTRA ES SIEMPRE - DE LA MISMA MAGNITUD SE COLOCA UN MANÓMETRO DE AGUA ENTRE LA SALIDA DEL REACTOR Y LA VÁLVULA MUESTREADORA DEL CROMATÓGRAFO, PERMITIÉNDOSE ASÍ EL CONTROL DE LA PRESIÓN DE EN TRADA PARA QUE SEA CONSTANTE Y SE CONTROLA SIMPLEMENTE A - TRAVÉS DE UNA "T" Y UNA PINZA.

21.+ AL TERMINAR LA CORRIDA SE APAGA EL REGISTRADOR.

22.+ CORTAR EL SUMINISTRO DE CORRIENTE.

23.+ APAGAR EL REACTOR (CALENTAMIENTO); DEJAR ENCENDIDA LA FLECHA PARA LOGRAR UN ENFRIAMIENTO MÁS RÁPIDO.

24.+ CORTAR EL SUMINISTRO DE REACTIVOS CERRANDO LAS - VÁLVULAS DE LOS TANQUES.

25.+ CUANDO SE HAYA ENFRIADO EL REACTOR APAGAR LA FLECHA EL TERMÓMETRO DIGITAL Y EL SUMINISTRO DE AGUA.

26.+ SI SE REQUIERE, CAMBIAR EL CATALIZADOR.

27.+ ABRIR LAS VÁLVULAS A LA ATMÓSFERA PARA ELIMINAR -

LOS GASES QUE HAYAN QUEDADO EN EL SISTEMA Y CERRARLAS NUEVAMENTE.

NOTAS

A) NUNCA TENER FRACCIONES DE ETILENO MAYORES AL 10 % - PUESTO QUE LA MEZCLA ES EXPLOSIVA.

B) EL CROMATÓGRAFO PUEDE QUEDAR ENCENDIDO TODO EL TIEMPO SI ES CONTÍNUAMENTE SUMINISTRADO UN PEQUEÑO FLUJO DE ACARREADOR.

C) CUANDO SE VA A SER USO DEL PASO DOBLE EN EL MUESTREO ES CONVENIENTE ABRIR LA VÁLVULA QUE VA A LA ATMÓSFERA, HACER EL CAMBIO Y CERRAR PARA EVITAR DE ÉSTA FORMA QUE EL SISTEMA SE PRESURICE.

D) REVISAR PERIÓDICAMENTE LA TRAMPA FRÍA (CADA 15 MIN.) PARA EVITAR QUE SE PUDIESE TAPAR, YA QUE DE SUCEDER ESTO EL SISTEMA SE PRESURIZA Y PUEDE EXPLOTAR.

CAPITULO V

PRUEBA EXPERIMENTAL

5.1. CALIBRACION DEL APARATO

LA CALIBRACIÓN CONSISTE EN ESTABLECER GRÁFICAS QUE CON-
TENGAN ÁREA O ALTURA DE PICO VS. FRACCIÓN MOL, CON EL OBJE-
TO DE QUE CUANDO SE HAGA EL ANÁLISIS DE PRODUCTOS O REACTI-
VOS CON SOLO EL ÁREA DE PICO SE DETERMINE LA FRACCIÓN MOL -
DEL COMPONENTE DESEADO.

LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN DEBEN DE SER OBTENIDAS BAJO
CONDICIONES CONSTANTES DE OPERACIÓN, ESTO ES, A TEMPERATURA
Y SUMINISTRO DE CORRIENTE CONSTANTES. PARA LLEVAR A CABO LA
CALIBRACIÓN DEL EQUIPO SE PUEDE PROCEDER DE DOS FORMAS.

A) CALIBRACIÓN PUNTO A PUNTO. SE EFECTÚA LA REACCIÓN
CON UNA COMPOSICIÓN DE REACTIVOS DADA A UNA CIERTA TEMPERA-
TURA Y SE OBTIENEN LOS CROMATOGRAMAS CORRESPONDIENTES QUE -
INCLUYEN LA FRACCIÓN DE REACTIVOS QUE NO REACCIONÓ. EN SE-
GUIDA SE OBTIENEN LOS CROMATOGRAMAS EXCLUSIVAMENTE DE LOS
REACTIVOS, ESTO ES, SIN PASAR POR EL REACTOR.

LA OPERACIÓN SE EFECTÚA EN FORMA SIMILAR PARA LAS DIFE-
RENTES COMPOSICIONES DE REACTIVOS. DE ESTA MANERA SE VAN -
OBTENIENDO RESULTADOS Y SE VA CALIBRANDO AL MISMO TIEMPO.

B) CALIBRACIÓN TOTAL. ANTES DE LLEVAR A CABO NINGUNA -
REACCIÓN SE PROCEDE A TOMAR MUESTRAS DE REACTIVOS A DIFEREN-
TES COMPOSICIONES; DE ESTA MANERA SE VAN A OBTENER VARIOS -
PUNTOS, DE TAL FORMA QUE SE PUEDE GRAFICAR FRACCIÓN MOL VS.
ÁREA DE PICO, GENERÁNDOSE UNA CURVA.

POSTERIORMENTE AL LLEVAR A CABO LAS REACCIONES SOLO SE
TOMAN MUESTRAS DE PRODUCTOS. DE LOS CROMATOGRAMAS SE OBTIE-

NE EL ÁREA Y SE LEE EN LA GRÁFICA LA FRACCIÓN MOL QUE CORRESPONDA.

DEBIDO AL HECHO DE QUE SOLO LA FRACCIÓN MOL DEL OXÍGENO, ETILENO Y DIÓXIDO DE CARBONO PUEDE SER MEDIDA CON PRECISIÓN SE OBTENDRÁN DATOS DE CO_2 Y ETILENO ÚNICAMENTE, YA QUE CON ÉSTOS Y A TRAVÉS DE UN BALANCE DE MATERIA SE PUEDE CALCULAR LA FRACCIÓN MOL DEL PRODUCTO PRINCIPAL, EL ÓXIDO DE ETILENO.

ES CONVENIENTE TOMAR VARIAS MUESTRAS PARA UN MISMO PUNTO CON EL OBJETO DE OBTENER UN ÁREA PROMEDIO; CADA UNA DE ÉSTAS ÁREAS ES MEDIDA CON AYUDA DE UN INTEGRADOR DE ÁREA.

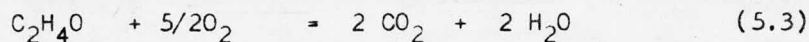
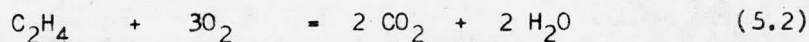
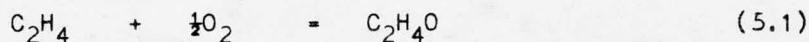
CUANDO EL EQUIPO SE ENCUENTRA OPERANDO REGULARMENTE, - LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEBERÁN SER LAS MISMAS Y LA - CALIBRACIÓN DEBERÁ SER COMPROBADA ANTES DE CADA NUEVA OPERACIÓN; EN CASO DE QUE SE OBSERVE ALGUNA DESVIACIÓN EL APARATO DEBERÁ SER RECALIBRADO.

LA CALIBRACIÓN PARA CO_2 SE MUESTRA EN LA FIGURA 20. LA CALIBRACIÓN PARA EL ETILENO SE HARÁ PUNTO A PUNTO.

5.2. BALANCE DE MATERIA.

COMO YA SE MENCIONÓ SOLO LAS FRACCIONES DE CO_2 , O_2 Y C_2H_4 PUEDEN SER MEDIDAS CON PRECISIÓN POR LO QUE LA FRACCIÓN DE ÓXIDO DE ETILENO SE ENCUENTRA POR MEDIO DE UN BALANCE DE MATERIA.

LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE ETILENO SOBRE PLATA SE LLEVA A CABO DE ACUERDO A LA SIGUIENTE REACCIÓN (37) :



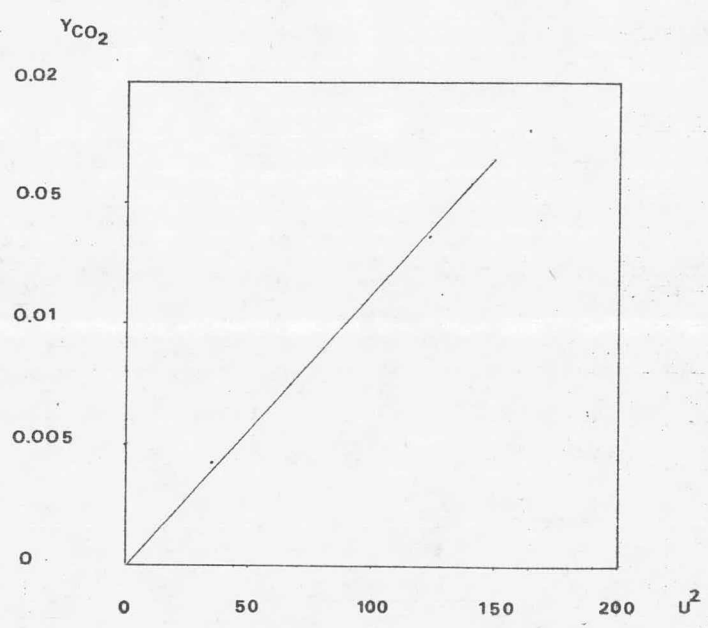


FIG. 20

SE DAN LAS SIGUIENTES DEFINICIONES :

$$\text{CONVERSIÓN TOTAL DE ETILENO} \quad X = \frac{(N_E^0 - N_E)}{N_E^0} \quad (5.4)$$

$$\text{CONVERSIÓN DE ETILENO A } C_2H_4O \quad X_1 = \frac{N_{EO}}{N_E^0} \quad (5.5)$$

$$\text{CONVERSIÓN DE ETILENO A } CO_2 \quad X_2 = \frac{N_{CD}}{2N_E^0} \quad (5.6)$$

$$\text{PRODUCCIÓN DE } C_2H_4O \quad Y_{EO} = \frac{X_1}{X} \quad (5.7)$$

$$\text{PRODUCCIÓN DE } CO_2 \quad Y_{CD} = \frac{X_2}{X} \quad (5.8)$$

$$\text{SELECTIVIDAD A } C_2H_4O \quad S = \frac{Y_{EO}}{Y_{CD}} \quad (5.9)$$

EL BALANCE SE PUEDE ESCRIBIR :

COMPONENTE	FLUJO MOLAR ALIMENTACIÓN	FLUJO MOLAR PRODUCTOS
C_2H_4	N_E^0	$N_E^0(1 - X_1 - X_2)$
O_2	N_8	$N_8 - N_E^0(\frac{1}{2}X_1 + 3X_2)$
C_2H_4O	-	$N_E^0X_1$
CO_2	-	$2N_E^0X_2$
H_2O	-	$2N_E^0X_2$
TOTAL	$N_T^0 = N_E^0 + N_8$	$N_T = N_T^0 - \frac{1}{2} N_E^0 X_1$

EN ESTE BALANCE SE DESPRECIÓ LA EC. (5.3) PORQUE LA CONVERSIÓN DE ÓXIDO DE ETILENO A DIÓXIDO DE CARBONO Y AGUA ES SIEMPRE MENOR AL 5% (37) POR LAS BAJAS CONCENTRACIONES Y EL BAJO TIEMPO DE RESIDENCIA.

DADO QUE LA RELACIÓN DE MOLES TOTALES ALIMENTADAS A MOLES DE ETILENO ES APROXIMADAMENTE 50 O MAS, SE PUEDE CONSIDERAR, SIN INTRODUCIR UN GRAN ERROR QUE $N_T = N_T^0$. ENTONCES SE PUEDEN ESCRIBIR LAS ECS. (5.4), (5.5) Y (5.6) COMO :

$$X = 1 - \frac{Y'_E}{Y^0_E} \quad (5.10)$$

$$X_1 = \frac{Y'_{EO}}{Y^0_E} \quad (5.11)$$

$$X_2 = \frac{Y'_{CD}}{2 Y^0_E} \quad (5.12)$$

LA CONVERSIÓN DE ETILENO Y LA CONVERSIÓN DE ETILENO A CO_2 SE CALCULAN CON LAS ECS. (5.10) Y (5.12). LA CONVERSIÓN DE ETILENO A ÓXIDO DE ETILENO SE CALCULA :

$$X_1 = X - X_2 \quad (5.13)$$

ESTA ÚLTIMA ECUACIÓN ES VÁLIDA SOLO SI NO SE EFECTÚA LA REACCIÓN DE LA EC. (5.3).

5.3. CALCULOS Y RESULTADOS

HERRERA (38) HA LLEVADO A CABO LA REACCIÓN Y HA OBTENIDO LOS SIGUIENTES DATOS :

CORRIENTE DEL DETECTOR	150 MA.
TEMPERATURA DEL DETECTOR	130 °C
TEMPERATURA DE LA COLUMNA	115 °C

TEMPERATURA DE REACCIÓN	280 °C
PESO DEL CATALIZADOR	7.3 g

EN LA TABLA 8 SE DAN LOS DEMÁS DATOS.

CON LOS DATOS ANTERIORES ES POSIBLE HACER EL CÁLCULO DE LA CONVERSIÓN Y LA SELECTIVIDAD CON LAS ECS. (5.7) A (5.13). LA FRACCIÓN MOL DE ETILENO EN LA ALIMENTACIÓN (Y_E^0) ESTA DADA POR $F_O^0 + F_E^0 / F_T$, EN DONDE F_O^0 ES EL FLUJO DE OXÍGENO, F_E^0 EL DE ETILENO Y F_T ES EL FLUJO TOTAL EN LA ALIMENTACIÓN.

EN LA TABLA 9 SE MUESTRAN LOS RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS; EN LA FIGURA 21 SE HA GRAFICADO CONVERSIÓN VS. TIEMPO DE RESIDENCIA Y EN LA FIGURA 22 SE HA GRAFICADO PRODUCCIÓN DE ÓXIDO DE ETILENO VS. CONVERSIÓN TOTAL DE ETILENO.

5.3.1. CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

LA VELOCIDAD DE REACCIÓN ESTÁ DADA POR :

$$R_P = \frac{N_E^0 - N_E}{W_C} = \frac{N_E^0 \cdot X}{W_C} \quad (5.14)$$

EN DONDE :

$$N_E^0 = F_E^0 (P/R_G T) \quad (5.15)$$

Y W_C ES EL PESO DEL CATALIZADOR.

EN LA TABLA 10 SE HACE LA RECOPIACIÓN DE ÉSTOS CÁLCULOS.

5.3.2. CÁLCULO DE LOS GRADIENTES EXTERNOS

A) COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA.

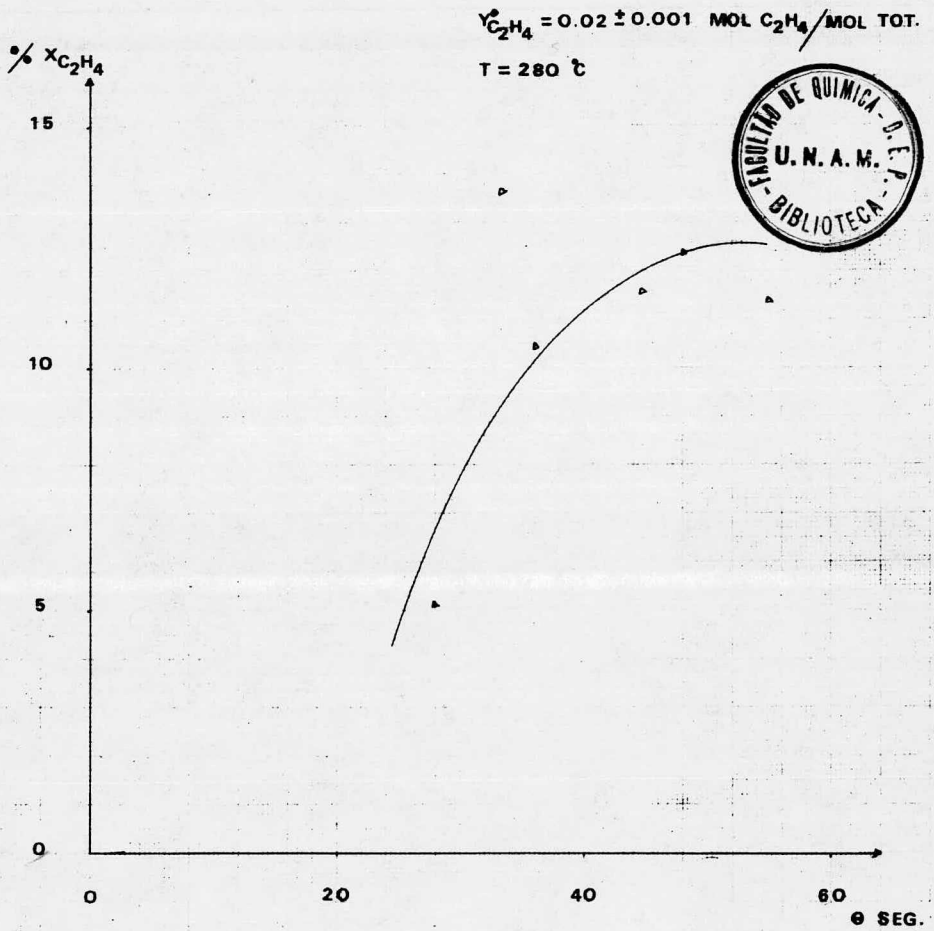


FIG. 21

$y_{C_2H_4} = 0.02 \pm 0.001 \text{ MOL } C_2H_4 / \text{MOL TGT.}$
 $T = 280^\circ C$

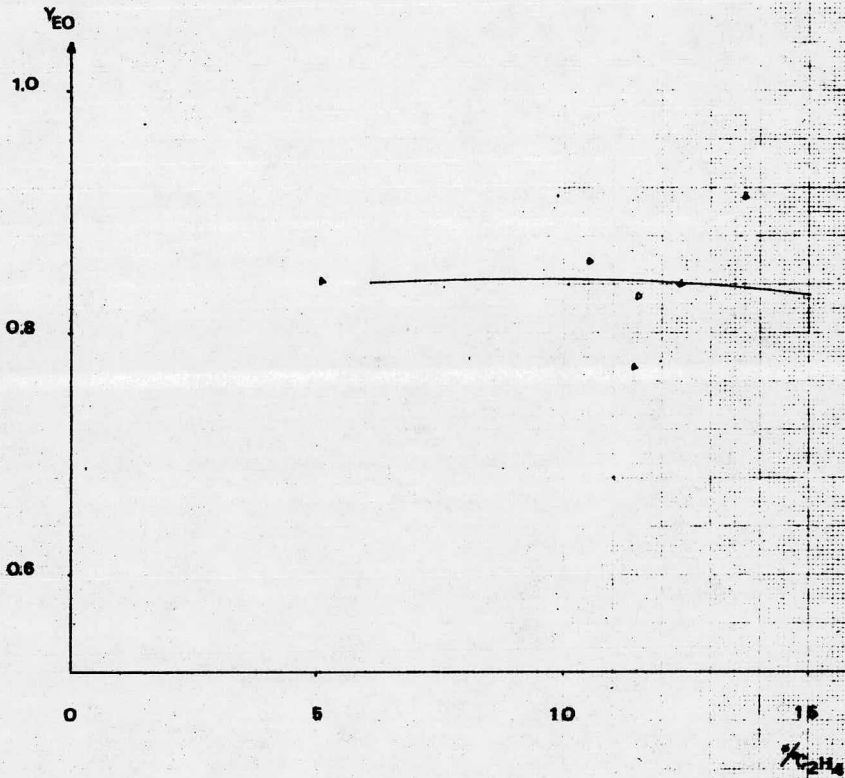


FIG. 22

TABLA 8

DATOS OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE

F_O^0 (CM^3/SEG)	F_E^0 (CM^3/SEG)	Y_E^0	θ (SEG)	H_{EA}	H_{ES}	H_{CP}
6.849300	0.140850	0.0201500	47.73570	87.50	76.67	7
11.627900	0.255100	0.0214670	28.08045	87.00	82.50	3
9.090900	0.185185	0.0199637	35.97207	86.00	77.00	5
9.803900	0.196078	0.0196078	33.36807	84.00	72.50	4
7.299270	0.150376	0.0201850	44.79139	83.67	74.00	7.33
5.952380	0.117647	0.0193816	54.97170	82.75	73.33	9

TABLA 9

RESULTADO DE LOS CÁLCULOS

X	Y'_{CD}	X2	X1	Y_{EO}	Y_{CD}	S
0.124000	0.0007970	0.019775	0.104225	0.840524	0.159475	5.27050
0.051724	0.0003465	0.008071	0.043653	0.843960	0.156039	5.40860
0.104610	0.0005640	0.014125	0.090126	0.861543	0.135025	6.38000
0.136905	0.0004522	0.011531	0.125374	0.915774	0.084220	10.87315
0.115573	0.0008276	0.020502	0.095710	0.828134	0.177394	4.66832
0.113837	0.0010160	0.026211	0.087626	0.769749	0.230250	3.34310

TABLA 10

CALCULO DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

X	F_E^0 (CM^3/SEG)	N_E^0	$R_p \times 10^4$ (GMOL/GCAT HR)
0.124000	0.140850	0.0111820000	1.89941200
0.0517240	0.255100	0.0202522824	1.43497130
0.1046100	0.185185	0.0147017598	2.10678200
0.1369050	0.196078	0.01556655050	2.91936794
0.1155730	0.150376	0.0119382878	1.89005992
0.1138370	0.117647	0.0093399461	1.45680000

EL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA, PUEDE SER EVALUADO POR MEDIO DE LA EC. (2.34), SIN EMBARGO ESTA CORRELACIÓN FUE DESARROLLADA PARA REACTORES DE LECHO FIJO.

FUENTES Z. (44) ENCONTRÓ LA SIGUIENTE CORRELACIÓN :

$$J_D = K_M Sc^{2/3} / u = 0.27 Re^{-0.64} \quad (5.16)$$

PARA UN REACTOR CATALÍTICO CONTÍNUO AGITADO (RCTA) QUE COMPRENDE EL RANGO DE AGITACIÓN UTILIZADO EN ESTE ESTUDIO.

$$Re = D_p u \rho / \mu \quad u = \pi D_c w \quad D_c = 5.8 \text{ CM}$$

$$\mu_{\text{AIRE}} = 0.0275 \text{ CP (A } 280 \text{ }^\circ\text{C)}$$

$$\mu_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.0172 \text{ CP (A } 280 \text{ }^\circ\text{C)}$$

$$\mu_{\text{MEZCLA}} = 0.027295 \text{ CP}$$

$$D_p = 0.47625 \text{ CM}$$

$$w = 1700 \text{ RPM}$$

$$u = (\pi)(5.8)(1700)/60$$

$$u = 516.2684 \text{ CM/SEG}$$

$$\rho = P/R_g T = 1/(0.082)(553) \quad \rho = 2.20526 \times 10^{-5} \frac{\text{GMOL}}{\text{CM}^3}$$

DONDE P ESTÁ EN ATMÓSFERAS Y T EN $^\circ\text{K}$.

$$Re = \frac{(0.47625)(516.2684)(2.20526 \times 10^{-5})(28.9516)}{0.00027295}$$

$$Re = 575.12333$$

EN DONDE 28.9516 ES EL PESO MOLECULAR PROMEDIO EN $\frac{\text{G}}{\text{GMOL}}$

$$J_D = 0.27 (575.12333)^{-0.64} \quad J_D = 4.62505 \times 10^{-3}$$

$$Sc = \gamma / \rho_{DAB}$$

$$DAB = 0.123928 \text{ CM}^2/\text{SEG}$$

$$Sc = \frac{0.00027295}{(2.205266 \times 10^{-5})(0.123928)(28.9516)}$$

$$Sc = 3.44969$$

DE LA EC. (5.16) :

$$K_M = J_D U Sc^{-2/3}$$

$$K_M = (4.62505 \times 10^{-3})(516.2684)(3.44969)^{-2/3}$$

$$\underline{K_M = 1.045856 \text{ CM/SEG}}$$

B) COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR.

$$J_H = \frac{H}{\rho C_p U} (PR)^{2/3} = J_D \quad (44)$$

$$PR = C_p \gamma / K_T$$

$$C_p \text{ MEZCLA} = 0.651839 \text{ CAL /GMOL } ^\circ\text{K}$$

$$K_T \text{ MEZCLA} = 1.014387 \times 10^{-4} \text{ CAL/CM SEG } ^\circ\text{K}$$

$$PR = \frac{(0.651839)(0.00027295)}{(1.014387 \times 10^{-4})(28.9516)}$$

$$PR = 6.05825 \times 10^{-2}$$

POR LO TANTO :

$$H = (4.62505 \times 10^{-3})(2.205266 \times 10^{-5})(0.651839)(516.2684)(6.05825 \times 10^{-2})^{-2/3}$$

$$H = 2.22516 \times 10^{-4} \text{ CAL/CM}^2 \text{ SEG } ^\circ\text{K}$$

$$\Delta C = \frac{R_p}{AM} \frac{Sc^{2/3}}{J_D G/\rho}$$

$$\Delta C = \frac{(1.951232 \times 10^{-4})(3.44969)^{2/3}(2.205266 \times 10^{-5})}{(5)(4.62505 \times 10^{-3})(0.0113850605)(3600)(10^4)}$$

$$\Delta C = 1.03649 \times 10^{-9} \frac{\text{GMOL}}{\text{LITRO}}$$

$$T'_S - T_B = \frac{R_p (-\Delta H)}{H AM}$$

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_{T_0}^T C_p dT \quad (39,42)$$

PARA LA REACCIÓN DE LA EC. (5.1) :

$$\Delta H_1 = -25038.276 \text{ CAL/GMOL}$$

PARA LA REACCIÓN DE LA EC. (5.2) :

$$\Delta H_2 = -315842.6803 \text{ CAL/GMOL}$$

$$\Delta H_T = -70714.02633 \text{ CAL/GMOL}$$

$$T = T'_S - T_B = \frac{(1.951232 \times 10^{-4})(70714.02633)}{(2.22516 \times 10^{-4})(5)(3600)(10^4)}$$

$$T'_S - T_B = 3.444 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}$$

5.3.3. CALCULO DE LOS GRADIENTES INTERNOS

PARA VER SI ES NECESARIO EN ESTE SISTEMA CALCULAR EL - FACTOR DE EFECTIVIDAD, SE HARÁ USO DEL CRITERIO DE WEIZ, LA

EC. (2.56) SE PUEDE PONER EN FUNCIÓN DE R_p Y QUEDA DE LA SIGUIENTE MANERA :

$$R_{SP} \frac{R_p \rho_p}{C_s D_E} \leq 1 \quad \text{DONDE } R_{SP} \text{ ES EL RADIO DE LA PARTÍCULA}$$

$$C_B - C_S = 1.03649 \times 10^{-9} \text{ GMOL/LITRO}$$

$$N_T = \text{MOLES TOTALES} = \frac{PV}{R_G T} = \frac{(1 \text{ ATM})(336.68 \text{ CM}^3)}{(82.057)(553 \text{ °K})}$$

$$N_T = 0.007419 \text{ GMOL}$$

EN DONDE LA CONSTANTE DE LOS GASES TIENE UNIDADES DE $\text{ATM-CM}^3/\text{GMOL °K}$ Y 336.68 ES EL VOLUMEN DEL REACTOR.

$$C_B = (0.007419)(0.02015)/336.68 \quad C_B = 4.44052 \times 10^{-4} \frac{\text{GMOL}}{\text{LIT}}$$

$$\text{Y POR LO TANTO : } C_S = 4.4405 \times 10^{-4} \text{ GMOL/LIT}$$

$$R_{SP} = 0.238125 \text{ CM}$$

$$\rho_p = 1.25 \text{ GCAT/CM}^3$$

$$D_E = 0.1 \text{ CM}^2/\text{SEG}$$

SUSTITUYENDO VALORES :

$$\frac{(0.238125)^2 (1.951232 \times 10^{-4}) (1.25) (1000)}{(4.44 \times 10^{-4}) (0.1) (3600)} \leq 1$$

$$0.0865 \leq 1$$

EL CRITERIO DE WEIZ INDICA QUE NO ES NECESARIO HACER EL CALCULO DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD, YA QUE SU VALOR VA A SER MUY CERCANO A UNO Y POR LO TANTO LAS RESISTENCIAS INTERNAS SON DESPRECIABLES.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

EN ESTE ESTUDIO SE HA HECHO USO DE UN REACTOR CATALÍTICO (RCTA) CONSIDERADO COMO UN REACTOR DE MEZCLADO PERFECTO QUE PERMITE OBTENER INFORMACIÓN CINÉTICA DE PROCESOS CATALÍTICOS SÓLIDO - GAS.

ESPECÍFICAMENTE SE HA INICIADO EL ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN DE ETILENO CATALIZADA CON PLATA SOPORTADA EN ALÚMINA Y SE HA DEMOSTRADO, A TRAVÉS DE ALGUNAS PRUEBAS, QUE LOS GRADIENTES INTERNOS Y EXTERNOS DE MASA Y CALOR SON DESPRECIABLES.

EL ESTUDIO DE MEZCLADO NO SE LLEVÓ A CABO DEBIDO A QUE HAN SIDO REPORTADOS EN LA LITERATURA (5, 44) REACTORES -- SIMILARES QUE INCLUYEN DICHO ESTUDIO, POR LO QUE SE CONFÍA EN QUE EL COMPORTAMIENTO DE ESTE REACTOR SEA EL DE UN REACTOR DE TANQUE AGITADO PERFECTO.

DE LO ANTERIOR SE CONCLUYE QUE EL EQUIPO INSTALADO CUMPLE CON SU OBJETIVO Y PUEDE SER UTILIZADO PARA LLEVAR A CABO ESTUDIOS SOBRE DIVERSAS REACCIONES CATALÍTICAS HETEROGÉNEAS GAS - SÓLIDO.

NOMENCLATURA

A_H	AREA EFECTIVA DE TRANSFERENCIA DE CALOR
A_M	AREA EXTERNA DEL CATALIZADOR
$(Bi)_{HW}$	NÚMERO DE BIOT TÉRMICO EN LA PARED
C	CONCENTRACIÓN MOLAR (MOLES/VOL)
C_A	CONCENTRACIÓN
C_{AS}, C_S	CONCENTRACIÓN EN LA SUPERFICIE
C_B	CONCENTRACIÓN EN EL BULTO DEL GAS
C_E	CONCENTRACIÓN DE SALIDA
C_0, C_1	CONCENTRACIÓN INICIAL
C_P	CALOR ESPECÍFICO
D, D_{AB}	COEFICIENTE DE DIFUSIÓN
D_B	COEFICIENTE DE DIFUSIÓN MOLECULAR
D_C	DIÁMETRO DE CANASTA
D_E, D_{EA}	DIFUSIVIDAD EFECTIVA DE PORO
DN'	VELOCIDAD DE PRODUCCIÓN MOLAR
D_P	DIÁMETRO DE PARTÍCULA
dt	DIFERENCIAL DE TIEMPO
D_1	DIFUSIVIDAD AXIAL
E	ENERGÍA DE ACTIVACIÓN
F	FLUJO MÁSSICO DEL REACTIVO
F^0	FLUJO VOLUMÉTRICO
F_0	FLUJO TOTAL ALIMENTADO
F_B	FRACCIÓN VACÍA
F_T	FLUJO MÁSSICO TOTAL
F_1	FLUJO DE SALIDA

G	MASA VELOCIDAD
H	COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR
H _{CP}	AREA DEL PICO DE CO ₂ EN EL PRODUCTO
H _E	ENTALPÍA DE SALIDA
H _{EA}	AREA DEL PICO DE ETILENO EN LA ALIMENTACIÓN
H _{ES}	AREA DEL PICO DE ETILENO EN LA SALIDA
H _F	ENTALPÍA DE ALIMENTACIÓN
H _{PF}	COEF. DE TRANSFERENCIA DE CALOR PARTÍCULA-FLUÍDO
K, K ₁ , K _A	CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN
K _E	CONDUCTIVIDAD TÉRMICA AXIAL
K _G , K _M	COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA
K _S	CTE. DE VELOCIDAD DE REACCIÓN EN LA SUPERFICIE
K _T	CONDUCTIVIDAD TÉRMICA
L	LONGITUD DEL REACTOR
LN	LOGARITMO NATURAL
M	MASA DEL REACTANTE
M	PESO MOLECULAR DEL REACTIVO LIMITANTE
M _T	MASA TOTAL
N	ORDEN DE REACCIÓN
N _T	NÚMERO TOTAL DE MOLES
(PE) _{ML}	NÚMERO DE PECKET = $u D_p / D_1$
PR	NÚMERO DE PRANDTL
Q	FLUJO VOLUMÉTRICO
R, R _E , R _{VA}	VELOCIDAD DE REACCIÓN
R	RADIO DE PARTÍCULA
RE	NÚMERO DE REYNOLDS
R _G	CONSTANTE DE LOS GASES

R_P	VELOCIDAD GLOBAL DE REACCIÓN (MOL/GCAT TPO)
R_S	VELOCIDAD DE REACCIÓN EN LA SUPERFICIE
R_{SP}	RADIO DE LA PARTÍCULA
R_T	RADIO DEL TUBO
Sc	NÚMERO DE SCHMIT
S_E	AREA SUPERFICIAL EXTERNA DE LA TABLETA
S_G	AREA SUPERFICIAL TOTAL
T	TEMPERATURA DE OPERACIÓN
T	TIEMPO
T_B	TEMPERATURA DEL GAS EN EL BULTO
T_E, T_S	TEMPERATURA DE SALIDA
T'_S	TEMPERATURA EN LA SUPERFICIE
T_W	TEMPERATURA EN LA PARED
T_1, T_0	TEMPERATURA BASE O DE REFERENCIA
U	COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR
U	VELOCIDAD PROMEDIO
V	VOLUMEN
V'	VOLUMEN DE LA TABLETA
w_C	PESO DE CATALIZADOR
$w!$	VELOCIDAD (RPM)
x, x_F	CONVERSIÓN A LA ENTRADA
x_E	CONVERSIÓN A LA SALIDA
y'_E	FRACCIÓN MOL DE ETILENO
y'_{EO}	FRACCIÓN MOL DE ÓXIDO DE ETILENO
y'_{CD}	FRACCIÓN MOL DE CO_2
Z	DISTANCIA AXIAL

LETRAS GRIEGAS

α_B	TÉRMINO DE ARRHENIUS A LA TEMPERATURA DEL BULTO
α_W	TÉRMINO DE ARRHENIUS A LA TEMPERATURA DE LA PARED
β_M	TEMPERATURA MÁXIMA ALCANZADA (ADIMENSIONAL) INCREMENTO
ΔH_A	CALOR DE REACCIÓN
ΔH_{RL}	CALOR DE REACCIÓN POR MOL DE REACTIVO LIMITANTE
γ, γ_i	FACTOR DE EFECTIVIDAD
ρ	DENSIDAD
ρ_s, ρ_p	DENSIDAD DE LA PARTÍCULA
\varnothing	MÓDULO DE THIELE
θ	TIEMPO DE RESIDENCIA

SUBÍNDICES

0	EN LA ALIMENTACIÓN
1	EN LA SALIDA

BIBLIOGRAFIA

- 1.+ J.J. CARBERRY. CHEMICAL AND CATALYTIC REACTION ENG.
MC. GRAW HILL.
- 2.+ J.M. SMITH. CHEMICAL ENGINEERING KINETICS. 2A ED.
MC. GRAW HILL.
- 3.+ TROTTER, I. PH. D. TESIS. UNIVERSIDAD DE PRINCENTON
(1960).
- 4.+ RAMASWAMY V. AND DORAISWAMY L.K. NATIONAL CHEMICAL
LABORATORY. POONA 1973.
- 5.+ CARBERRY, J.J. IND. ENG. CHEM 1964 56(11), 39
- 6.+ TAJBAL, D.G., SIMONS J.B. AND CARBERRY J.J. IND. ENG.
CHEM. FUND. 1966 5 171.
- 7.+ BARRETT D. TRANS. INSTN. CHEM. ENGRS. 1971, 49, 80
- 8.+ FORD, F.E. AND PERLMUTTER D.D. CHEM. ENG. SCI. 1964
19, 371.
- 9.+ TAJBAL, D.G., FELDKERCHNER, H.L. AND LEE A.L. ADV.
CHEM. SER. 1967, 69, 166.
- 10.+ RELYEA, D.L. AND PERLMUTTER D.D. IND. ENG. CHEM PRO-
CESS DESIGN DEVELOP. 1968, 7, 261.
- 11.+ LAKSHMANAN R. AND ROULEAU D. J. APPL. CHEM. 1970, 20, 312
- 12.+ CHOUHDARY V.R. AND DORAISWAMY L.K. IND. ENG. CHEM. -
PROCESS DESIGN DEVELOP. 1972, 71, 420.
- 13.+ GARANIN, V.I., KURKCHI, V.M. AND MINACHER K.M. KINET
KATAL, 1967, 8, 605.
- 14.+ WEYCHERT, S. AND TRELA M., IND. CHEM ENG. 1968, 8, 658

- 15.+ BROWN, C.E. AND BENNET, C.D. A.I.CH.E.J. 1970, 16, 817
- 16.+ LIVBJERG, H. AND VILLADSEN, J. CHEM. ENG. SCI. 1971, 26, 1495.
- 17.+ BENNETT, C.O. CHEM. ENG. SCI. 1972, 27, 2255.
- 18.+ GILLESPIE, B.M., CRANDALL, E.D. AND CARBERRY J.J. A.I.CH.E.J. 1968, 14, 483.
- 19.+ TAJBL, D.G. AND DORAISWAMY, L.K. LABORATORY CATALYTIC REACTORS. CATALYSIS REVIEWS, SCIENCE AND ENGINEERING, 1974, 10, 177.
- 20.+ CHILTON, T.C. AND THODOS, G. IND. ENG. CHEM. 1934, 26, 1183.
- 21.+ ACETIS, J. AND THODOS, G. IND. ENG. CHEM. 1960, 52, 1003
- 22.+ FRANK-KAMENETSKI. DIFFUSION AND HEAT EXCHANGE IN - CHEMICAL KINETICS. CAP IX. P.U. PRESS. 1955
- 23.+ WEISZ, P.B. Z.PHYS. CHEM. 11, 1, (1957).
- 24.+ MEARS, D.E. IND. ENG. CHEM. PROCESS DEVELOP. 1971, 10, 541.
- 25.+ WEISZ, P.B. AND PRATER C.D. ADV. CATALYSIS 1954, 6, 143
- 26.+ STEWART, W.E. AND VILLADSEN J.E. AICHEJ. 1969, 15, 28.
- 27.+ PETERSEN, E.E. CHEM. ENG. SCI. 1965, 20, 587.
- 28.+ ANDERSON, J.B. CHEM. ENG. SCI. 1963, 18, 147.
- 29.+ GUHA, B.K. AND NARSIMHAN G. CHEM ENG. SCI. 1972, 27, 703
- 30.+ MC NAIR, H.M. AND BONELLI, E.J. BASIC GAS CHROMATOGRAPHY. VARIAN INSTRUMENTS CO.
- 31.+ GOW MAC INST. CO. GAS CHROMATOGRAPH (THERMAL CONDUCTIVITY).

- 32.+ MIKLER J.M. AND HARMON R.L. ELEMENTARY THEORY OF GAS CHROMATOGRAPHY. GOW MAC INST. CO. 1973.
- 33.+ LITTLEWOOD. GAS CHROMATOGRAPHY. ACADEMIC PRESS. N.Y.
- 34.+ ALAN, R.J. AN INTRODUCTION TO GAS LIQUID CHROMATOGRAPHY. ACADEMIC PRESS 1970.
- 35.+ COATES, V.J. NOEBELES, H.J. AND FAGERSON, I.S. GAS - CHROMATOGRAPHY. ACADEMIC PRESS INC. 1958.
- 36.+ LLVY, A. THE ACCURACY OF THE BUBBLE METER METHOD FOR GAS FLOW MEASUREMENTS. J. SCL. INSTRUM. 1964. VOL 41.
- 37.+ MORA, R. DOCTORAL DISSERTATION. UNIVERSITY OF NOTRE DAME 1975.
- 38.+ HERRERA, R. DPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA. D.E.S. FACULTAD DE QUÍMICA UNAM. TRABAJO NO PUBLICADO.
- 39.+ REID, PRAUNITZ. PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS. 3A ED.
- 40.+ RUTHVEN, D.M. CHEM. ENG. SCI. 1968, 23, 759
- 41.+ MEARS, D.E. J. CATAL. 1971, 20, 127.
- 42.+ BALZHISER. CHEM ENG. TERMOD. PRENTICE HALL.
- 43.+ CONLIN, J. PARTICLE FLUID HEAT TRANSFER.
- 44.+ FUENTES Z. G. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE UN REACTOR CATALÍTICO CONTÍNUO AGITADO POR MEDIO DEL MÉTODO DE ESTÍMULO RESPUESTA. TESIS. FAC, DE QUÍMICA. 1974.



TESIS "CLASICAS"

**PASEO DE LAS FACULTADES 32-D
FRACC. COPILCO UNIVERSIDAD
CIUDAD UNIVERSITARIA 20. D. F.**

FC
SE
ME

FACULTAD DE QUIMICA

CATEDRA