

88.
29

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

**ESTUDIO DE LA DIFUSION INTERFASIAL EN UN
SISTEMA CATALITICO HETEROGENEO
LIQUIDO-SOLIDO**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JOSE ADRIAN REYES FRAGOSO



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

I N T R O D U C C I O N

El objetivo de este trabajo es determinar experimentalmente la influencia que tiene la difusión interfásial en la catálisis heterogénea, de la reacción de transesterificación entre el éter etílico del etilenglicol (cellosolve) y el acetato de etilo. Se obtienen así, valores del coeficiente de transferencia de masa a diferentes condiciones de flujo y temperatura.

El sistema utiliza como catalizador, una resina macroreticular de intercambio iónico conocida comercialmente con el nombre de AMBERLIST 15, colocada en el lecho fijo de un reactor tubular sometido a reflujo total, y equipado a fin de medir y controlar en forma confiable tanto el flujo como la temperatura de reacción.

El equipo fué operado a tres diferentes temperaturas (90, 105 y 120°C), realizándose para cada valor de temperatura, cuatro corridas experimentales a diferentes flujos de mezcla reaccionante, a saber: 23, 127.5, 206 y 233 ml/min.

Apoyados en los resultados obtenidos por SATO MATSUMOTO, J.Y. (17) sobre el estudio cinético de la misma reacción, se realizó el tratamiento matemático necesario para obtener los valores experimentales del coeficiente de transferencia de masa para la reacción en estudio, mostrando su comportamiento frente a la variación de las condiciones de flujo y temperatura.

Por lo anteriormente expuesto, se considera que este trabajo pueda servir para poner en evidencia el papel que juega la difusión interfásial en sistemas catalíticos sólido líquido.

do, así como para tener un conocimiento más amplio de algunos factores que afectan en forma determinante la producción del acetato de éter etílico del etilenglicol, a partir de la reacción de transesterificación propuesta, catalizada por la resina ácida AMBERLIST 15.

N O M E N C L A T U R A

NOMENCLATURA

- A = Constante de regresión
A_m = Area específica (dm²/g_{cat})
A_r = Constante de Arrhenius (dm⁶/min.g_{cat}.g_{mol})
B = Constante de regresión
C = Concentración (g_{mol}/dm³)
C_b = Concentración en el seno del fluido (g_{mol}/dm³)
C_R = Concentración del catalizador en el sistema
(g_{cat}/dm³ sin.)
C_s = Concentración en la superf. del catalizador (g_{mol}/dm³)
E_a = Energía de activación (cal/g_{mol})
F = Flujo volumétrico (cm³/min)
K = Constante específica de rapidez de reacción, por unidad de área (dm⁶/min.g_{mol}.dm²)
K' = Constante específica de rapidez (dm⁶/min.g_{mol}.g_{cat})
K_i = Coeficiente de transferencia de masa (dm/min)
M = Número de moles
P = Presión manométrica (Kg/cm²)
r = Coeficiente de correlación.
R = Rapidez de reacción (g_{mol}/min.g_{cat})
R' = Rapidez de reacción (g_{mol}/min.dm³)
R_g = Cte. universal de los gases (cal/g_{mol}.°K)
R_p = Rapidez de transferencia de masa (g_{mol}/min.g_{cat})
S = Area de las curvas cromatográficas (cm²)
t = Tiempo de reacción (min).
T = Temperatura (°C).
T_{abs} = Temperatura absoluta (°K)
T_{op} = Temperatura de operación (°C)

NOMENCLATURA (continuación).

Viny = Volumen de inyección al cromatógrafo (μ l)

Sobreíndices:

o = Dato inicial

Subíndices:

a = Cellosolve

b = Acetato de etilo

c = Acetato de Cellosolve

d = Etanol

CAPITULO I

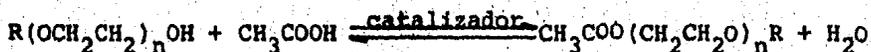
GENERALIDADES

CAPITULO I
GENERALIDADES

a) Producción del Acetato del éter, etílico del etilenglicol.

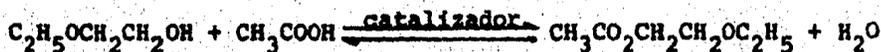
El interés industrial en el acetato del éter etílico del etilenglicol, radica primordialmente en sus aplicaciones como solvente en pinturas, nitrocelulosa, resinas, así como en la formulación de diferentes tipos de lacas, adhesivos y plastificantes entre otros.

Los primeros métodos empleados en la preparación de los acetatos de los éteres del etilenglicol, estaban basados en una reacción de esterificación directa de un éter glicólico con ácido acético:



en donde R es un grupo alifático que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, mientras que n toma los valores de 1 ó 2.

Se utiliza un catalizador de esterificación de carácter ácido, como el ácido sulfúrico. Así, para la preparación de nuestro producto, la reacción procedería de la siguiente forma:

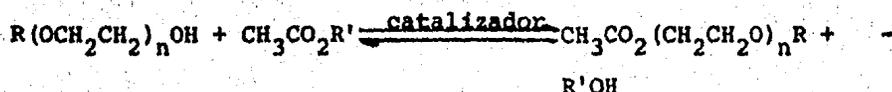


La etapa siguiente a la de reacción en este proceso consiste en neutralizar tanto el ácido que no había reaccionado como el catalizador. Posteriormente existía una etapa de purificación, la cual resulta complicada debido a la formación de azeótropos entre el agua y el éter glicólico (el agua y el --

éter etílico del etilenglicol forman un azeótropo a 92.2°C y composición de 60% en peso de agua), así como el formado entre el agua y el acetato del éter etílico del etilenglicol.

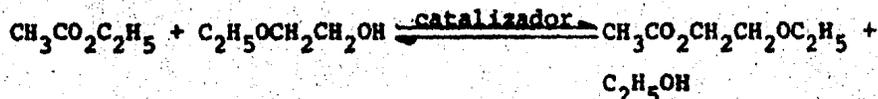
Como puede apreciarse, este proceso presenta serias dificultades para su implementación industrial, entre las que destacan; sus complicadas y costosas etapas de purificación, así como la necesidad del empleo de materiales de construcción de equipo resistentes a la corrosión ácida provocada por reactivos y catalizador. (10).

La necesidad de obtener una mayor pureza, tanto como de obtener productos libres de agua, llevó al desarrollo de un nuevo proceso en la preparación de estos productos, basado en una reacción de alcoholisis o transesterificación (13):



en donde R y R' representan al mismo o diferente radical alifático saturado y con un rango de 1 a 4 átomos de carbono, mientras n toma los valores de 1 ó 2.

El acetato del éter etílico del etilenglicol, se obtiene mediante este proceso por método desarrollado por Johnson y Howard (10), a partir de acetato de etilo y el éter etílico del etilenglicol:



Los catalizadores mas empleados para este tipo de reacción pueden dividirse en varios grupos:

TITANIATOS	$((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4\text{Ti}$	(8)
ACETATOS	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}$	(6)
ACIDO SULFURICO	H_2SO_4	
RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO	AMBERLIST 15	
COMPUESTOS ORGANOMETALICOS	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	(7)
HALOGENUROS	CsF	(4)
OTROS	Na viniloxialkilato	(5)

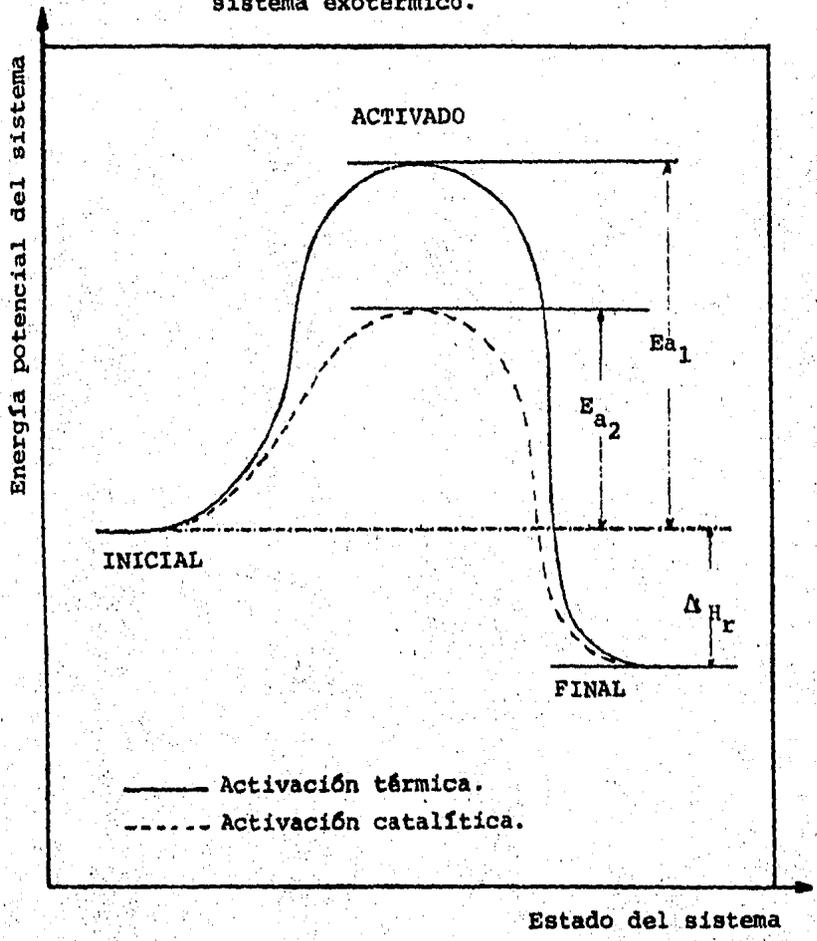
Estas reacciones son reversibles, por lo que para desplazar el equilibrio, es necesario usar grandes excesos del alcohol cuyo éster se desea producir, o bien eliminar uno de los productos de la mezcla de reacción.

b) Conceptos básicos de catálisis

La catálisis, como rama de la ciencia, se encarga de estudiar los fenómenos que se presentan en un sistema reactivo ante al introducir una sustancia denominada catalizador, que da lugar a un camino alternativo al proceso de transformación química modificando así la rapidez de reacción. (19).

Aunque el catalizador permanece sin alteración al final del proceso, es indispensable que el material tome parte activa en la reacción. A partir del concepto de energía de activación, el mecanismo de catálisis deberá ser tal, que la energía de activación disminuya en presencia del material catalítico. En otras palabras, un catalizador es efectivo al aumentar la rapidez de reacción, debido a que permite un mecanismo alternativo, con una menor energía de activación que la del proceso no catalizado (FIGURA 1.1) (12)

FIGURA 1:1 Cambios en la energía potencial de un sistema exotérmico.



Dado que el cambio de energía libre de Gibbs, depende únicamente de los estados inicial y final del sistema, y no de la trayectoria seguida, el equilibrio termodinámico entre reactantes y productos no se ve alterado por la presencia del catalizador. Por la descripción del proceso, puede concluirse que un catalizador disminuye los requerimientos energéticos de la reacción al ofrecer un camino alternativo a los reactantes para transformarse a productos.

En cuanto al número de fases que intervienen en el fenómeno catalítico, se puede distinguir la catálisis homogénea de la heterogénea. La primera se refiere al caso en que tanto el catalizador como la mezcla reaccionante se encuentran en la misma fase; la cual generalmente es líquida. La catálisis heterogénea, de uso industrial más frecuente, se refiere al caso en que el catalizador se encuentra en una fase distinta a la de la mezcla reaccionante, siendo los casos más comunes; sólido-gas, sólido-líquido y líquido-gas, donde se menciona en primer término la fase del catalizador (19).

Los reactores industriales heterogéneos, pueden clasificarse, para propósitos de diseño, en las siguientes categorías:

- * Aquellos en los cuales las partículas catalíticas sólidas permanecen fijas unas con respecto a otras.
- * Aquellos en los cuales las partículas están suspendidas en un fluido y se encuentran en movimiento unas con respecto a otras.

Un ejemplo común de la primera categoría es el reactor de cama fija, el cual consiste en una cama empacada a través

de la cual circula la mezcla reaccionante.

El reactor de lecho fluidizado es el ejemplo más claro de la segunda categoría de reactores, en él las partículas catalíticas se suspenden en una corriente de gas, normalmente para prevenir altas caídas de presión cuando dichas partículas son muy pequeñas. La agitación es producida en este caso por la misma corriente de gas.

c) Empleo de resinas de intercambio iónico en catálisis

Las resinas son polímeros de red espacial con enlaces transversales, lo que les da una estructura tridimensional (13). La sulfonación de estas resinas da lugar a la síntesis de macromoléculas cambiadoras de iones de estructura conocida y controlable (3). Adam y Holmes han obtenido resinas de condensación del tipo fenol-formol, sin embargo la solubilidad de éstas en solventes orgánicos es notable. D'Alelio preparó desde 1942, resinas cambiadoras de iones de carácter vinílico las cuales resultaron bastante resistentes a los disolventes, de fácil manejo y con una gran capacidad de intercambio iónico. Estas propiedades facilitaron el creciente empleo de resinas como catalizadores ácidos o básicos.

Las resinas de intercambio iónico utilizadas como catalizadores pueden ser catiónicas, intercambiando grupos sulfónicos ($-SO_3H$) en la forma de protones, o bien pueden ser aniónicas, intercambiando grupos de la forma de hidróxido ($-OH$).

Las resinas pueden ser clasificadas en base a su estructura en resinas Gelulares y Macroreticulares.

CATALIZADORES GELULARES.- Estos catalizadores son esféri

cos transparentes y rígidos, cuya matriz está constituida por una estructura homogénea y continua de cadenas de poliestireno con enlaces transversales de divinilbenceno. Los grupos catalíticos se encuentran ligados a la matriz en la forma de grupos sulfónicos en el caso de catálisis ácida, o en forma de grupos hidróxido en caso de catálisis básica.

Cuando la matriz está seca, la matriz polimérica se encuentra contraída, de tal forma que las cadenas de poliestireno se acercan unas a otras, en la medida que las fuerzas atómicas lo permiten. En esta situación la matriz es completamente impenetrable por moléculas que no sean lo suficientemente capaces de hinchar la matriz, por lo que la actividad catalítica, en estas condiciones, será prácticamente nula. Es por esto que los cambiadores gelulares, requieren del uso de un solvente que sea capaz de hinchar suficientemente la matriz para permitir el acceso a las especies reaccionantes al interior del catalizador.

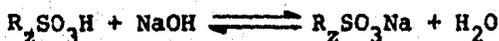
Las resinas gelulares se caracterizan por poseer un contenido de divinilbenceno inferior al 12%. Un contenido mayor provoca una mayor resistencia a que la matriz se hinche.

CATALIZADORES MACRORETICULARES.- El uso de los catalizadores gelulares está restringido a reacciones en donde el solvente posea la capacidad de hinchar la matriz del catalizador. Más recientemente se han sintetizado resinas de actividad catalítica independiente a la capacidad del solvente para hinchar la matriz. Estas resinas llamadas macroreticulares han sido preparadas por fusión de microesferas de resinas gelulares, para formar una macroesfera de igual tamaño al de las resinas gelulares normales.

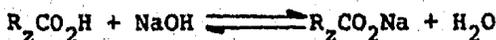
En el proceso de fusión de las microesferas, quedan espacios libres entre unas y otras, lo que reditúa una estructura porosa en la macroesfera, esto asegura que la mezcla reaccionante siempre estará en contacto con los sitios activos dentro de la partícula, independientemente de la capacidad del solvente para hinchar la matriz (16). Este tipo de estructura de las resinas macroreticulares, hace que la partícula posea una mayor área catalítica disponible y asimismo le da mayor resistencia mecánica.

La resina macroreticular AMBERLIST 15, fué desarrollada particularmente para catálisis ácidas heterogéneas de una gran variedad de reacciones orgánicas. También es muy útil en sistemas de intercambio iónico no acuoso para eliminar impurezas catiónicas, y pertenece a uno de los cuatro tipos de resinas de intercambio iónico sintéticas:

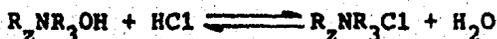
- * Resina fuertemente ácida (similar al ácido sulfúrico):



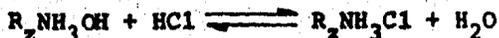
- * Resina debilmente ácida (similar al ácido acético):



- * Resina fuertemente básica (similar al hidróxido de sodio):



- * Resina debilmente básica (similar al hidróxido de amonio):



en donde R_2 representa la matriz polimérica de la resina (16)

TABLA 1.1 Propiedades de la resina AMBERLIST 15

PROPIEDAD	
Apariencia	Partículas esféricas rígidas.
Grupo iónico activo	-SO ₃ H
Capacidad de intercambio iónico	4.40 meq/g (seca) 1.80 meq/ml
Densidad del bulto	608 g/lt
Concentración iones H ⁺	4.7 meq/g (seca)
Area interna	50 m ² /g
Porosidad	0.36 ml poro/ml part.
Diámetro promedio de poro	240 Å
Distribución típica de tamaño de partícula:	(% retenido)
16 mesh U.S.Std. S.	2-5
-16+20 mesh "	20-30
-20+30 mesh "	45-55
-30+40 mesh "	15-25
-40+50 mesh "	5-10
+50 mesh "	1
Porcentaje de expansión de la matriz saturada en:	(%)
Acetato de etilo	30-40
Alcohol etílico	60-70

Las resinas más utilizadas en el área de catálisis son las de poliestireno; éstas se preparan a partir de estireno, utilizando como agente reticulante divinilbenceno. La mezcla de monómeros es polimerizada en suspensión acuosa, adicionando un estabilizador y un catalizador; la resina resultante es una esfera pequeña la cual recibe el nombre de matriz. Una vez efectuada la polimerización, se introduce el grupo iónico.

En general, se reconoce como heterogénea a la catálisis llevada a cabo con resinas de intercambio iónico; sin embargo, la clasificación de catálisis "quasi homogénea" pudiera resultar más apropiada, en vista de que la resina ejecuta su actividad por medio de reacciones químicas análogas a aquellas producidas por ácidos o bases convencionales disueltos (3). De hecho, los poros de una resina intercambiadora al hallarse en contacto con una solución contienen solvente, soluto y contra-iones, los cuales, al ser móviles y estar solvatados presentan una situación que, en principio, es semejante a la de una solución homogénea. Dado lo anterior, cabe esperar que iones en soluciones homogéneas poseen una actividad catalítica, también la muestren en los poros de una resina, de tal modo que el mecanismo de reacción efectuado por un electrolito disuelto en la catálisis homogénea y aquel llevado a cabo en forma heterogénea por una resina sean esencialmente el mismo (16).

Estas conclusiones están de acuerdo con observaciones experimentales, las que muestran que el orden de la reacción química y la energía de activación, son muy semejantes cuando dicha reacción se cataliza homogéneamente o por una resina.

Así pues, puede inferirse que las reacciones catalizadas con resinas de intercambio iónico no son un caso típico de -

catálisis heterogénea, pudiéndosele estudiar como una catálisis homogénea que se verifica en el líquido de poro (3). Sin embargo, tampoco puede afirmarse que se trata de un caso representativo de catálisis homogénea, pues en términos globales se presentan diferencias notables.

En la catálisis homogénea, el ácido o la base se hallan disueltos en el medio de reacción junto con los reactantes, hallándose así en concentración uniforme a través de todo el sistema. En el caso de la catálisis con resinas, no existe ácido o base en forma libre, puesto que todos los grupos catalíticos se hallan anclados a la matriz polimérica de la resina, por lo que los reactantes deben difundirse hasta el interior, así como los productos deben hacerlo hacia el exterior de dichas partículas, puesto que el seno del solvente es catalíticamente inerte, al encontrarse libre de catalizador (contra-iones).

Por otra parte, a diferencia de los sistemas catalíticos propiamente homogéneos, tanto la matriz polimérica como los grupos ionógenos de una resina que se utilice como catalizador pueden influir sensiblemente en una reacción dada (16).

La FIGURA 1.2 muestra los pasos involucrados en la catálisis efectuada con una resina de intercambio iónico tipo gel.

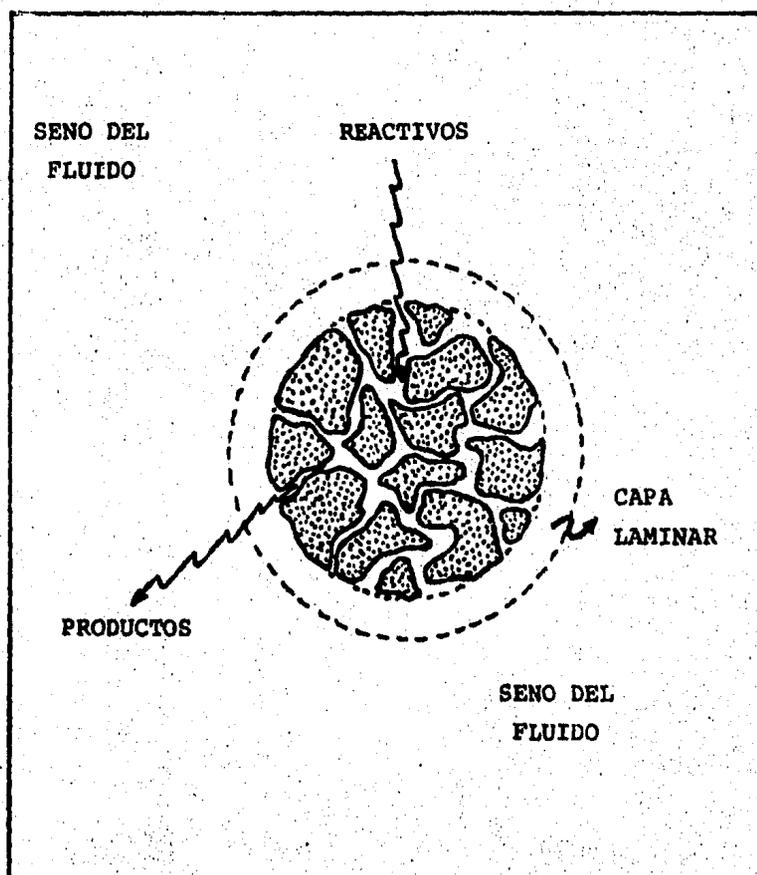
Primeramente, el reactante presente en el seno del solvente se aproxima a la partícula de resina. Antes de que éste pueda entrar en contacto con la partícula, debe difundirse a través de una capa de convección libre de solvente adherida a la partícula catalítica. Una vez que el reactante ha cruzado esta barrera, se pone en contacto con las cadenas exteriores de la matriz polimérica de la resina. Si las moléculas de

reactante no encuentran grupos catalíticamente activos suficientes en la superficie de la partícula, y si son lo suficientemente pequeños para penetrar entre los intersticios de la matriz polimérica de la resina (a menudo dilatada por efecto del solvente), se difunden hacia el interior de la partícula, vía el solvente contenido en los microporos estructurales hasta hallar grupos catalíticamente activos. En este punto, la interacción reactante-catalizador ocurre primeramente por medio de la adsorción de al menos uno de los reactivos en los sitios activos del sólido, para luego transformarse químicamente a productos, mediante para esto, la formación de un complejo activado. A continuación se lleva a cabo la desorción de los productos de la superficie catalítica, para luego difundirse desde el interior de la partícula a la superficie de ésta, atravesar la capa estática adherida a la resina y finalmente, transportarse al seno del solvente, en donde no se presenta ya una actividad catalítica.

De este modo, puede decirse que en la catálisis con resinas de intercambio iónico se involucran las siguientes etapas:

- 1) Transporte de los reactivos desde el seno del fluido hasta la superficie externa de la partícula de catalizador.
- 2) Transporte difusional de los reactivos hacia el interior del sólido.
- 3) Adsorción de al menos uno de los reactivos en los sitios activos del catalizador.
- 4) Reacción química en la superficie pasando de reactivos a productos adsorbidos.
- 5) Desorción de los productos adsorbidos.
- 6) Transporte de los productos desde el interior del sólido hasta la superficie externa de la partícula.

FIGURA 1.2 Procesos de transferencia de masa.



- 7) Transporte de los productos desde la superficie externa del catalizador hasta el seno de la mezcla reactante.

El fenómeno catalítico utilizando resinas, se compone de procesos difusionales por un lado y de procesos meramente químicos por otro, por lo que la velocidad del proceso global estará determinada directa o indirectamente por el proceso que se verifique con mayor lentitud.

A una temperatura dada, la velocidad de la reacción química propiamente, depende de parámetros químicos esencialmente asociados con la interacción reactante-catalizador efectuada en los sitios activos de la matriz polimérica de la partícula de resina, por lo que esta velocidad se considera independiente del tamaño de la estructura de la matriz, mismo que - - afecta sensiblemente a la difusión de reactivos y productos - en la resina.

Si la rapidez de reacción es notablemente mayor que la de difusión, las moléculas de reactante que se aproximen a una partícula de resina reaccionarán inmediatamente en los sitios activos localizados en la superficie exterior de dicha partícula. Dado que, en estas condiciones, las moléculas de reactante no tienen prácticamente tiempo para penetrar al interior de la partícula, puede concluirse que un gran porcentaje de los sitios catalíticos activos, localizados en el interior de la resina permanecen sin uso, con lo que la eficiencia de la resina se reduce en gran medida. Cabe recordar que un manejo adecuado de aquellos factores que favorecen el grado de dilatación de la matriz polimérica, pueden mejorar la rapidez de difusión, logrando con esto incrementar la eficiencia del proceso. (18).

d) Efecto cualitativo de los parámetros que afectan la rapidez de reacción.

En la catálisis con resinas de intercambio iónico, si se asume que el seno de la solución se halla continuamente agitado, el efecto de la transferencia de masa dentro del seno del fluido puede despreciarse en relación con la influencia de la transferencia de masa en el catalizador y sus cercanías. Bajo esta premisa, los tres fenómenos que pueden influenciar la velocidad global del proceso catalítico son:

- 1) Difusión de reactantes y productos a través de la película estacionaria que rodea a las partículas de resina.
- 2) Difusión de reactantes y productos en el interior de las partículas de resina.
- 3) Reacción química en los sitios catalíticamente activos de la resina.

Si durante el proceso, la velocidad de difusión de película es mucho menor que la de la reacción química, la mayoría de las moléculas de reactantes reaccionarán tan pronto alcanzan la superficie de la partícula de resina, por lo que la etapa que controlará la velocidad global del proceso será la de difusión de película precisamente.

Si, por otro lado, la reacción química es mucho más lenta que los procesos de difusión, se establece un equilibrio de adsorción para los reactantes, el cual se mantendrá a lo largo de toda la partícula de resina, dado que la difusión es lo suficientemente rápida como para recuperar a los reactantes que desaparecen por la reacción química. En este caso, la velocidad global del proceso es controlada por la de la reac-

ción química que se verifica tanto en la superficie como en el interior de las partículas de resina.

Finalmente, si la velocidad de la difusión de intrapartícula es comparativamente más baja que la de la reacción química, las moléculas de reactante reaccionarán antes de que puedan penetrar al interior de la partícula. De este modo, la reacción se efectuará solamente en una delgada capa ubicada en la superficie de la resina, cuya rapidez estará determinada por el proceso más lento de entre la difusión de película y la reacción química propiamente dicha, resultando en este caso que una lenta difusión de intrapartícula controla indirectamente el proceso. (18)

e) Procesos de transferencia externa de masa en catálisis

Independientemente de la actividad catalítica que pueda tener determinada resina de intercambio iónico, solo puede ser efectiva si los reactantes pueden llegar a estar en contacto con los sitios activos del catalizador. La transferencia de reactantes del fluido global a la superficie externa de la partícula catalítica requiere de una fuerza impulsora, que para este caso es la diferencia de concentraciones. El hecho de que esta diferencia de concentraciones entre el fluido global y la superficie de la partícula sea significativa o despreciable, depende de las características de la velocidad del fluido cercano a la superficie del catalizador, de las propiedades físicas del fluido, y de la rapidez intrínseca de la reacción química en la resina; esto es, depende del coeficiente de transferencia de masa entre el fluido y la superficie, y de la constante de rapidez para la reacción catalítica. En cualquier caso, la concentración de reactante en la superficie catalítica es inferior a la que prevalece en el seno

del fluido. Por lo tanto, la rapidez observada, esto es, la rapidez global, es más baja que la correspondiente a la concentración de reactantes en el fluido global.

El fenómeno mencionado, ocurre de la manera siguiente; - cuando un fluido fluye a través de un lecho de gránulos catalíticos, como lo son las resinas de intercambio iónico, habrá regiones cerca de la superficie de sólido en las que la velocidad será baja. En esta región, la transferencia de masa entre el fluido global y la superficie de los gránulos serán -- primordialmente por difusión. A mayores distancias de la superficie, el efecto dominante será el de turbulencia. Cuando -- esto se combina con interacciones entre los gránulos, tal como sucede en los reactores de lecho fijo, el problema de predecir o correlacionar las rapideces locales no tiene solución en la actualidad. Por lo tanto, las rapideces de transporte -- se definen por lo general en términos de un coeficiente promedio de transferencia de masa. Se supone que este coeficiente -- es el mismo para cualquier partícula (en las mismas condiciones) en el lecho. Aún cuando los datos experimentales muestran que existen variaciones, se supone que el coeficiente -- promedio puede aplicarse a toda la superficie del gránulo. - Con estas suposiciones es posible usar un solo valor del coeficiente de transferencia de masa, para describir las rapideces de transferencia entre el fluido global y la superficie -- de los gránulos en un reactor de lecho fijo.

El error que se introduce al usar un coeficiente promedio no es demasiado significativo, pues las correlaciones para el coeficiente de transferencia de masa, están basadas en datos experimentales para lechos de partículas. Es decir, los resultados experimentales son, por lo general, para valores -- promedio de los coeficientes (12).

CAPITULO 2

EXPERIMENTACION

CAPITULO 2

EXPERIMENTACION

a) Descripción del equipo.

El equipo experimental en conjunto, consiste en una línea de tubería en circuito cerrado como se muestra en la (FIGURA 2.1). La mezcla reaccionante líquida, fluye gracias a la acción de una bomba rotatoria accionada neumáticamente (P4), para luego encontrarse con un medidor de flujo (rotámetro) - (P6), algunas válvulas de control y una puertò para toma de muestras (P8). Posteriormente el fluido pasa a la zona de calentamiento en donde, por medio de varias resistencias eléctricas (P10), se le proporciona la energía calorífica necesaria para que la reacción se lleve a cabo a la temperatura deseada. Una vez calentada la mezcla, ésta entra al reactor tubular (P1) - en donde se pone en contacto con el catalizador sólido y en donde por medio de un termopar se mide la temperatura de reacción (P2a), mientras que con otro se controla el calor suministrado por las resistencias (p2b) por medio de un relevador automático. A la salida del reactor se localiza un cambiador de calor de doble tubo (P3), cuya finalidad es enfriar la mezcla para minimizar el efecto de la reacción no catalítica. - Una vez completado este recorrido, el ciclo se repite continuamente hasta que transcurre el tiempo que se considera adecuado para el estudio de la reacción.

Por lo anterior, el equipo puede dividirse operacionalmente en tres secciones: el reactor, el sistema de control y medición de flujo, y el sistema de control y medición de temperatura.

Por lo que corresponde al reactor, está formado por un -

FIGURA 2.1 Equipo experimental.

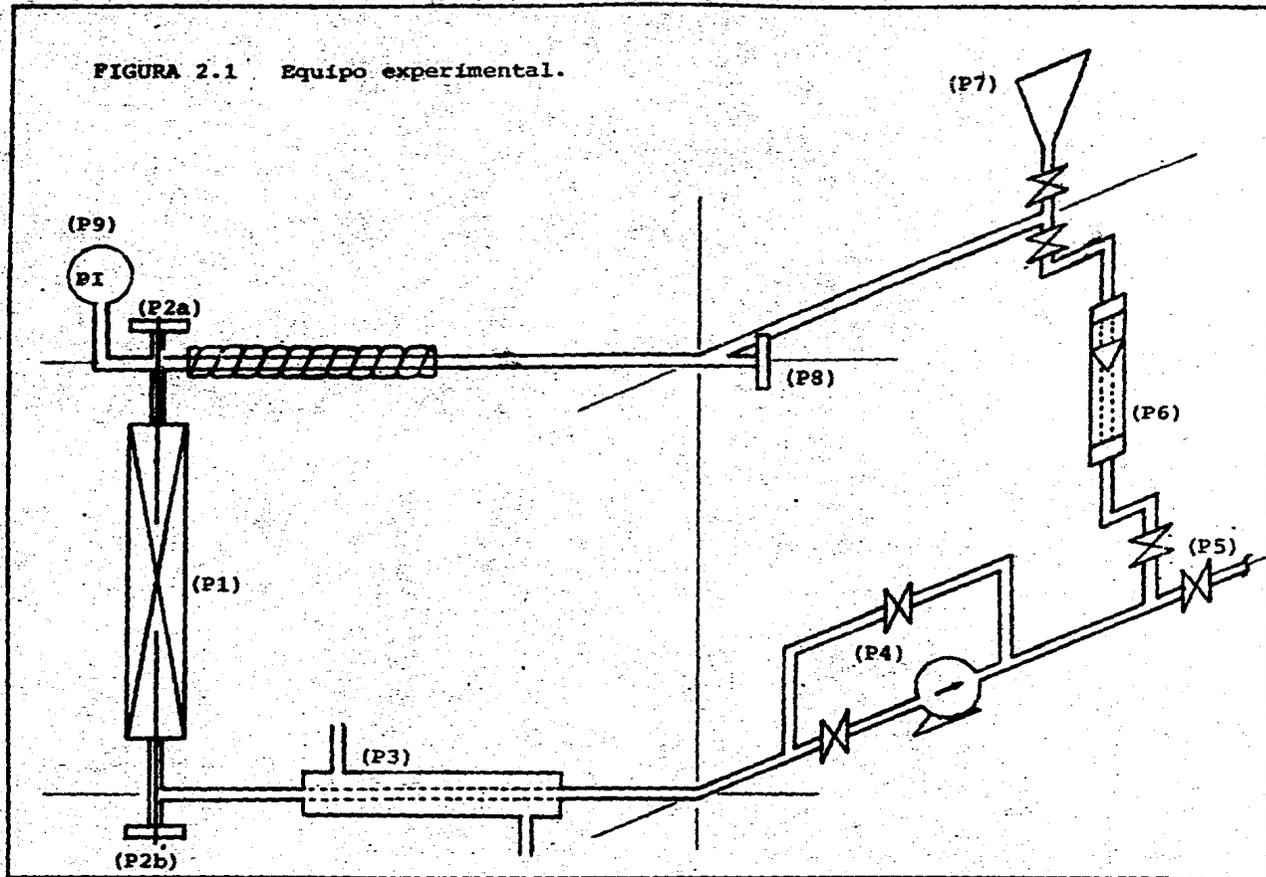
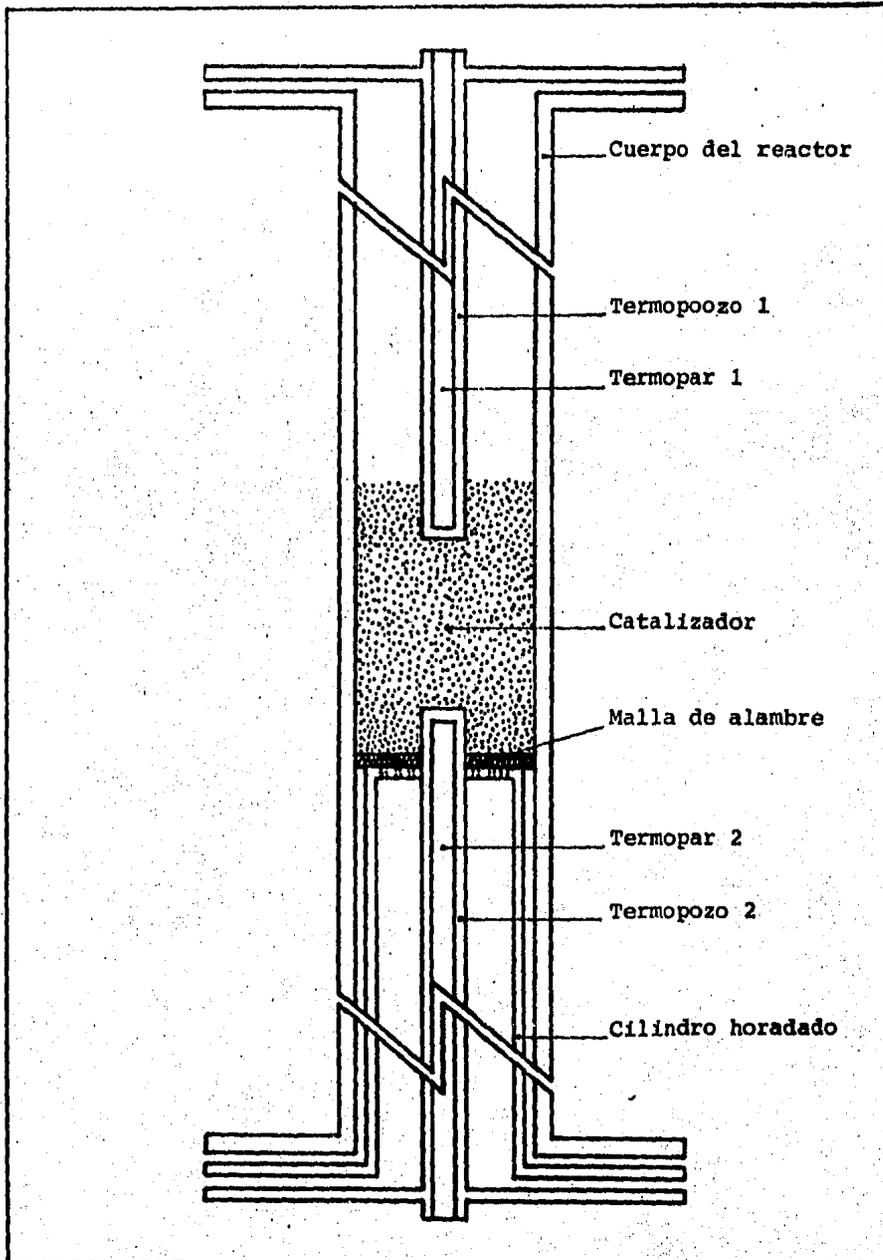


FIGURA 2.1 Equipo experimental (continuación)

- (P1) Reactor catalítico**
- (P2a) Termopar 1**
- (P2b) Termopar 2**
- (P3) Cambiador de calor**
- (P4) Bomba rotatoria**
- (P5) Descarga**
- (P6) Rotámetro**
- (P7) Carga de reactivos**
- (P9) Manómetro**
- (P10) Resistencias eléctricas.**

tubo vertical bridado construido en acero inoxidable T.316, - de 90 cm de longitud y 2.1 cm de diámetro interno, provisto - de una tela de alambre de 325 mallas colocada a 35.5 cm del - extremo inferior del tubo para sostener el catalizador sólido permitiendo a su vez el flujo de la mezcla líquida reaccionante. La malla se encuentra sostenida por un cilindro concéntrico al cuerpo del reactor, también de acero inoxidable T.316 - de 36 cm de longitud y con un diámetro externo igual al diámetro interno del reactor, el extremo superior del cilindro se encuentra parcialmente clausurado por una tapa multihoradada. La resina catalítica queda contenida en un volumen aproximado de 42 cm³, distribuidos en una sección de 14 cm de longitud - localizada en la parte media del reactor, a donde llegan además los extremos de dos termopozos colocados uno en la mitad superior y el otro en la inferior del reactor (FIGURA 2.2).

El sistema de control y medición de flujo, consta de 5.2 m de tubería de 1.6 cm de diámetro, construida en acero al - carbón que unida al reactor catalítico describe un circuito - cerrado que puede alojar alrededor de 700 ml de mezcla de - reacción. Además se cuenta con una bomba rotatoria de engranes, los cuales están fabricados en teflón al igual que los - internos de la bomba, evitando así el problema de corrosión. El accionador de la bomba es de tipo neumático y está conectado con la línea de aire comprimido del laboratorio donde se - realizó el experimento. Por lo que respecta al rotámetro, este consta de un tubo de vidrio de 1 cm de diámetro graduado - en 18 partes iguales, en cuyo interior se encuentra el contrapeso metálico que nos proporciona la lectura, todo esto protegido por un armazón. A través de este aparato se pueden medir flujos entre 23 y 233 ml/min. El control de flujo en el equipo se obtiene causando una mayor o menor caída de presión por medio de la válvula de compuerta situada a la salida del rotá



metro.

El sistema de control y medición de temperatura se compone en primer término de un par de resistencias eléctricas en forma de cinta enrolladas a la sección de tubería inmediata a la entrada del reactor. Las resistencias se conectan a auto-transformadores manuales, graduados uno en 100 y otro en 140 partes a fin de ajustar la cantidad de corriente que se quiere hacer circular a través de las resistencias, de acuerdo a la temperatura de operación necesaria. El ajuste fino de temperatura, se logra por medio de un relevador automático Phillips, conectado a una tercera resistencia enrollada sobre el cuerpo mismo del reactor, y cuyo funcionamiento está controlado por el relevador que compara la temperatura detectada en el lecho catalítico por uno de los termopares, con la seleccionada en el control del relevador. El otro termopar está conectado a un termómetro digital que detecta la temperatura con una precisión de una cifra decimal, expresándola en grados centígrados. El sistema se completa con un cambiador de calor de doble tubo, que utiliza agua de la línea del laboratorio como líquido de enfriamiento, la cual circula a través del área anular entre ambos tubos. La longitud del cambiador es de 50.0 cm y tiene un área de transferencia de 250 cm².

El comportamiento del equipo experimental, por el hecho de operar a reflujo total durante la experimentación, es el de un reactor tubular intermitente ("batch") cuya agitación la proporciona la bomba (P4), al hacer fluir la mezcla reaccionante a través del lecho catalítico (P1).

Puede observarse que dadas las características del sistema experimental, el tiempo de residencia del fluido reaccionante dentro del lecho catalítico, es comparativamente bajo -

en relación al tiempo que transcurre mientras la mezcla de -- reacción recorre un ciclo completo dentro de todo el equipo, a pesar de esto, el gradiente de concentración, tanto de reactivos como de productos, observado a lo largo del lecho catalítico, resulta significativo. Por lo anterior, el tratamiento matemático utilizado para la interpretación de los resultados experimentales, consideró un comportamiento de flujo tipo pistón dentro del reactor.

Además de esta consideración, al encontrarse el sistema reaccionante sometido a flujo total, éste opera como una sucesión de reactores tubulares, siendo la concentración de entrada a un reactor, igual a la concentración de salida del precedente (FIGURA 2.3).

b) Descripción del método experimental

En primer término se colocan 26 g de resina AMBERLYST 15 en el interior del reactor, circulándose por el sistema una corriente de aire comprimido, alimentándolo a través de la -- válvula de entrada de reactivos y purgando por la de descarga del equipo. Esto es para eliminar restos de reactivos o productos que pudiesen quedar en el sistema.

Por otro lado, se miden 422.5 ml de acetato de etilo y - 427.5 ml de eter etílico del etilenglicol en matraces separados, cargándose luego el reactor con 700 ml de la mezcla de - estos reactivos. El aire contenido en el sistema se elimina - con ayuda de la bomba. La operación anterior se realiza en -- frío y en el menor tiempo posible con objeto de evitar en lo posible que la reacción se lleve a cabo a condiciones no controladas. Una vez cargado el equipo y circulando la mezcla de reacción, se inicia al calentamiento, alcanzando las condicio



FIGURA 2.3 Variación de la concentración de producto vs. longitud recorrida por la mezcla dentro del equipo
L = Longitud total del equipo

nes de temperatura y flujo deseadas rápidamente. Una vez que se llega al régimen isotérmico se inicia la toma de muestras y la contabilidad del tiempo de reacción.

La toma de muestras se lleva a cabo, utilizando una jeringa de 5 ml que se introduce al sistema por medio del puerto de muestreo, el cual está provisto de un septum que permite tomar alícuotas de 0.5 ml cada vez que se requiere. El seguimiento de la reacción se efectúa, muestreando a ciertos intervalos de tiempo, hasta acumular dos horas de operación a condiciones isotérmicas.

Para detener la operación del equipo, se interrumpe el calentamiento, más no así el flujo, permitiendo que la mezcla de reacción se enfríe con la ayuda del intercambiador de calor. Una vez alcanzada la temperatura apropiada para la manipulación de la mezcla, ésta se purga a través de la válvula de descarga, eliminando los restos de reactivos y reactantes con ayuda de aire comprimido.

Se realizaron doce corridas experimentales a cuatro diferentes valores de flujo para cada una de las tres temperaturas consideradas, cambiándose además, la resina catalítica después de cada tres corridas de uso, esto con objeto de asegurar que la influencia de la desactivación del catalizador debida a su uso sea mínima. Debido a que la resina AMBERLYST 15 presenta periodos de vida útil prolongados operando a temperaturas inferiores a 125°C (17), se escogieron las siguientes temperaturas de estudio; 90, 105 y 120°C.

El intervalo de flujos estuvo sujeto a la capacidad del rotámetro utilizado durante la experimentación; así, primeramente se escogieron los límites de flujo máximo y mínimo medi

bles, eligiéndose luego un par de valores de flujo intermedios, para contar con suficientes datos que detectaran el efecto de las condiciones de flujo en la reacción catalítica. Por lo anterior se seleccionaron los valores de: 23, 127.5, 206 y 233 ml/min.

Además, se realizó una treceava corrida a fin de apreciar la importancia que tiene la conversión de reactivos, cuando éstos no se encuentran en contacto con el catalizador durante las diferentes corridas experimentales. Esta corrida se efectuó, sin cargar el reactor con resina catalítica y a las condiciones más drásticas empleadas en la experimentación temperatura de 120°C y buena agitación.

c) Descripción del equipo de análisis

El equipo de análisis empleado para cuantificar la variación en la concentración de reactivos y productos a través del desarrollo de la reacción, es un cromatógrafo de gases marca GOWMAC, serie 525, provisto con un detector de conductividad térmica, y utilizando nitrógeno como gas de arrastre.

La columna cromatográfica empleada está hecha de tubing de acero inoxidable de 12 pies de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro nominal, empacada con CARBOWAX 20M soportado en CHROMOSORB W.A.W. al 10% en peso, siendo el tamaño de partícula de 80/100 mallas y su temperatura máxima de operación de 175°C.

d) Descripción del método de análisis

Las muestras obtenidas del equipo experimental, en fase líquida, son inyectadas al cromatógrafo por medio de una jeringa.

ga graduada de 1 a 10 μ l. Se introduce al cromatógrafo un total de 2 μ l de muestra por inyección, mismos que se vaporizan en el inyector a las condiciones de operación de éste, para luego ser arrastrados por el gas acarreador (N_2) a través de la columna cromatográfica donde por diferencia de polaridades se adsorben preferentemente unos componentes con respecto a otros de la mezcla, lográndose la separación de cada uno de éstos. Por lo anterior cada uno de los componentes pasa al detector en forma pura, emitiéndose la señal adecuada para registrarse en el graficador.

Las condiciones de operación del cromatógrafo son las siguientes:

Temperatura puerto de inyección	165°C
Temperatura columna cromatográfica	90°C
Temperatura detector	170°C
Corriente en el puente	128 mA
Presión gas de arrastre	2 Kg/cm ²
Atenuación	2
Volumen inyectado	2 μ l

Por lo que se refiere a la curva de calibración se observó un decaimiento progresivo en las propiedades de adsorción de la columna cromatográfica, por lo que se elaboraron periódicamente curvas de calibración, a fin de obtener información más exacta al cuantificar los productos de reacción.

Se incluye a continuación un ejemplo típico de la curva de calibración así como del cromatograma de una muestra experimental. (Figuras 2.3 y 2.4).

FIGURA 2.3 Curva típica de calibración.
Moles de Acetato de Cellosolve vs. Area cromatograma.

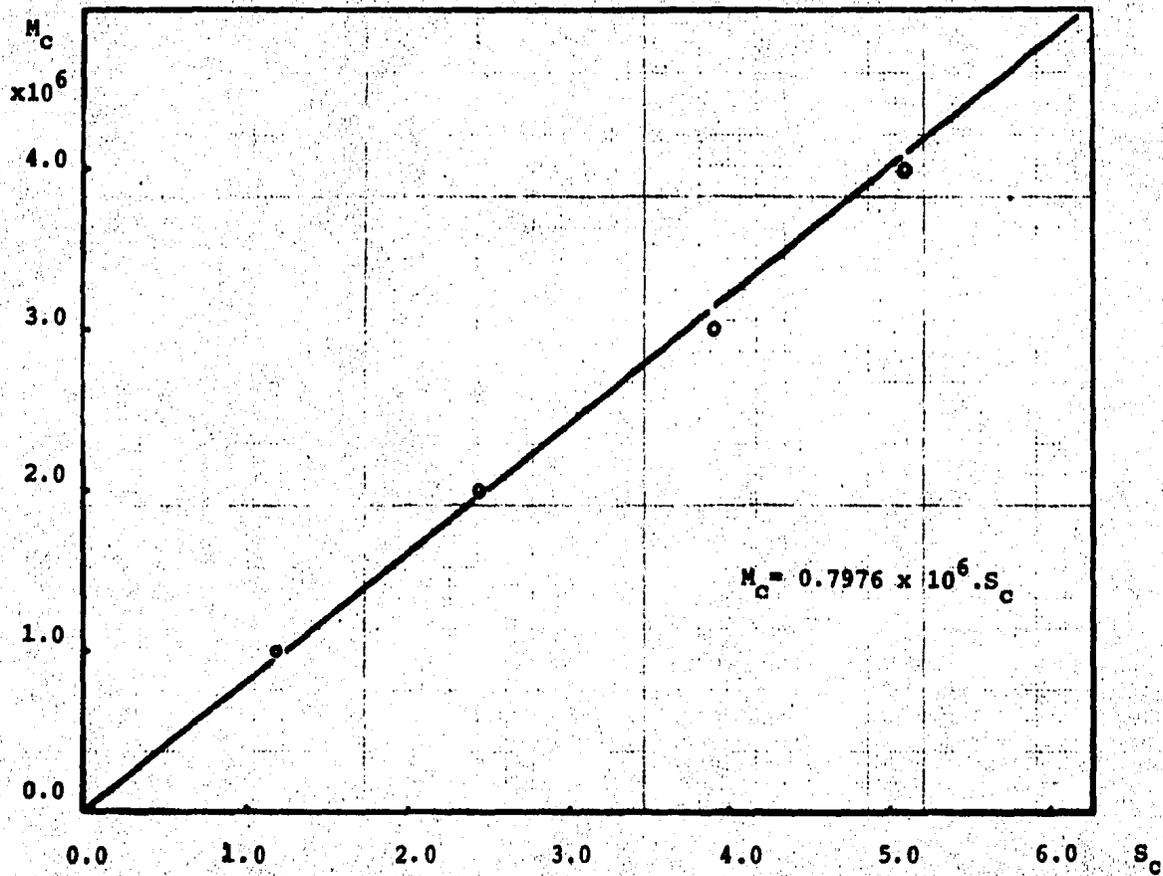
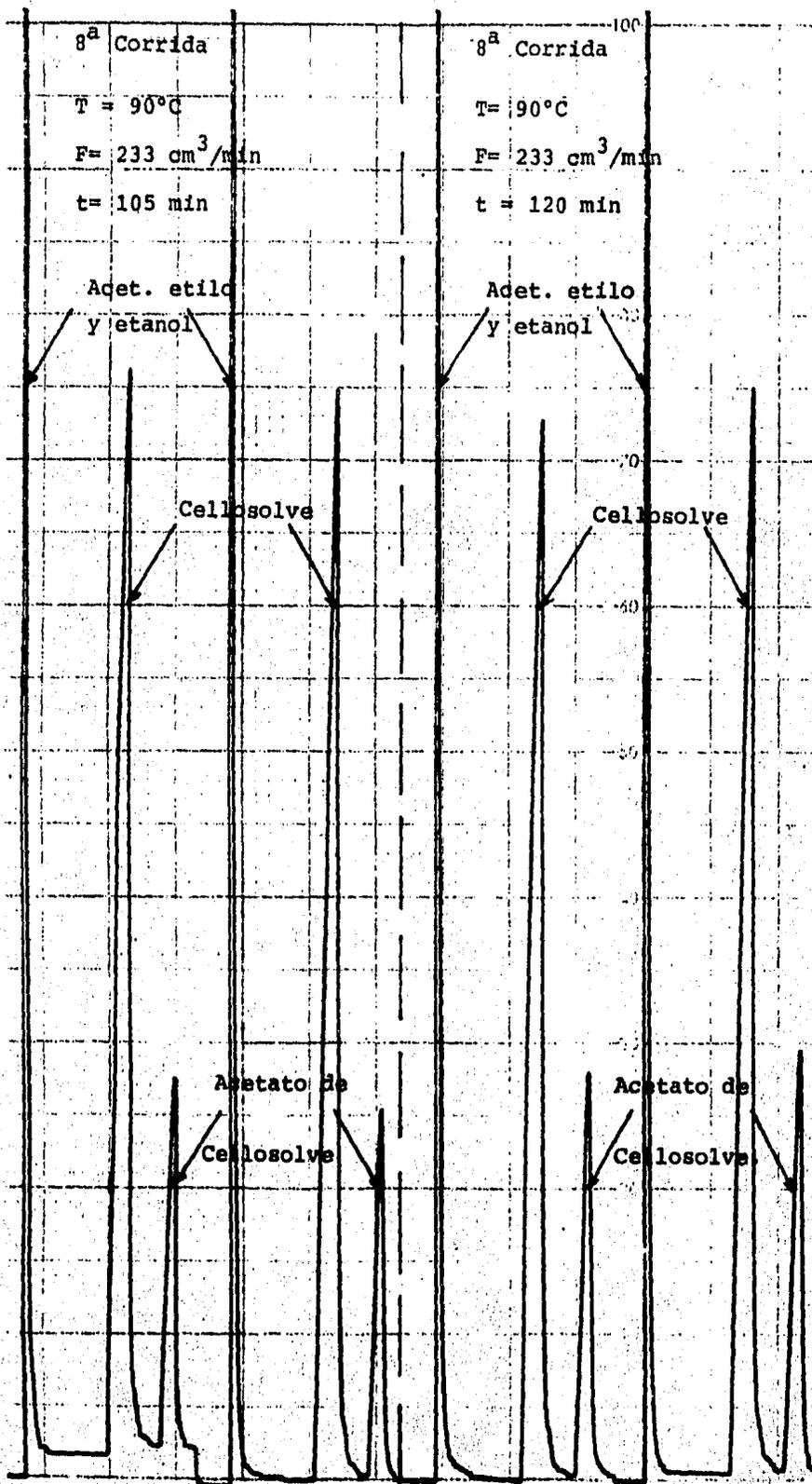


FIGURA 2.4 Cromatograma típico de una muestra experimental.



CAPITULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES

CAPITULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES

a) Tratamiento de datos

Por medio del análisis cromatográfico de las muestras obtenidas en cada una de las corridas experimentales, utilizando el método descrito en el capítulo anterior, se obtuvieron gráficas de concentración de acetato de cellosolve con respecto al tiempo, siendo éste nuestro producto principal. En ellas puede apreciarse el desarrollo de la reacción en estudio. Bajo las condiciones de flujo de mezcla reaccionante y temperatura ya mencionadas.

El procedimiento seguido para obtener dichas gráficas se describe a grandes rasgos a continuación:

Con el valor de las áreas de los cromatogramas obtenidos al analizar cada muestra, y utilizando la curva de calibración adecuada, se obtienen los valores del número de moles de acetato de cellosolve para cada muestra.

El número de moles de acetato de cellosolve, divididos entre el volumen de muestra inyectada, nos permite obtener la concentración respectiva:

$$C_c = M_c / V_{iny} \dots \dots \dots (3.1)$$

La concentración de cellosolve se obtiene sabiendo que estequiométricamente, el número de moles de acetato de cello-

solve producidas, es igual al de las moles de cellosolve consumidas. Por lo anterior, la diferencia entre el número de moles iniciales de cellosolve y las de acetato de cellosolve -- producidas, divididas entre el volumen de muestra inyectado, nos permite conocer los valores de la concentración de cellosolve a cualquier tiempo:

$$C_a = (M_a^0 - M_c) / V_{iny} \dots \dots \dots (3.2)$$

Finalmente, los valores de la conversión lograda a cada tiempo de reacción, se obtienen por medio de la diferencia entre la concentración inicial y la correspondiente al tiempo t , dividida entre la concentración inicial de la misma sustancia:

$$x_a^i = (C_a^0 - C_a) / C_a^0 \dots \dots \dots (3.3)$$

b) Corridas experimentales

A continuación se presenta la tabulación de los datos experimentales con sus gráficas respectivas, para las condiciones de operación siguientes:

TABLA 3.0

Número de Corrida	Temp. T, °C	Flujo F, cm ³ /min
1	90	23
1'	90	23
2	90	127.5
3	90	206
4	90	233
5	105	23
6	105	127.5
7	105	206
8	105	233
9	120	23
10	120	127.5
11	120	206
12	120	233
13	110	233

Sin catalizador.

TABLA 3.1

No. de Corrida: 1 Top= 90°C F=23 cm ³ /min Pop=1.0Kg/cm ²								
No. de Muestra	Δt (min)	Σt (min)	T (°C)	S _c (cm ²)	Mc x10 ⁶	C _c (mol/lit)	C _a (mol/lit)	X _a
0	--	0	90	0.000	0.000	0.000	5.136	0.000
1	10	10	90	0.030	0.057	0.029	5.107	0.006
2	10	20	95	0.104	0.198	0.099	5.037	0.019
3	10.5	30.5	85	0.195	0.371	0.186	4.950	0.036
4	14.5	45	90	0.350	0.665	0.333	4.803	0.065
5	15	60	90	0.462	0.878	0.439	4.697	0.086
6	15	75	90	0.552	1.049	0.524	4.612	0.102
7	15	90	90	0.685	1.302	0.651	4.485	0.127
8	15	105	90	0.755	1.435	0.718	4.418	0.140
9	15	120	90	0.855	1.625	0.812	4.324	0.158

TABLA 3.1'

No. de Corrida: 1' Top=90°C F=23cm ³ /min Pop= 1.0 Kg/cm ²								
No. de Muestra	Δt (min)	Σt (min)	T (°C)	S _c (cm ²)	M _c (mol/l _t)	C _c (mol/l _t)	C _a (mol/l _t)	X _a
0	--	0	90	0.000	0.000	0.000	5.136	0.000
1	10	10	90	0.064	0.084	0.042	5.094	0.008
2	11	21	90	0.194	0.256	0.128	5.008	0.025
3	9	30	85	0.214	0.282	0.191	4.995	0.027
4	15	45	93	0.466	0.614	0.307	4.829	0.060
5	15	60	90	0.695	0.916	0.458	4.678	0.089
6	15	75	92	0.834	1.100	0.550	4.586	0.107
7	15	90	92	0.959	1.264	0.632	4.504	0.123
8	15	105	90	1.094	1.442	0.721	4.415	0.140
9	15	120	90	1.242	1.638	0.819	4.317	0.159

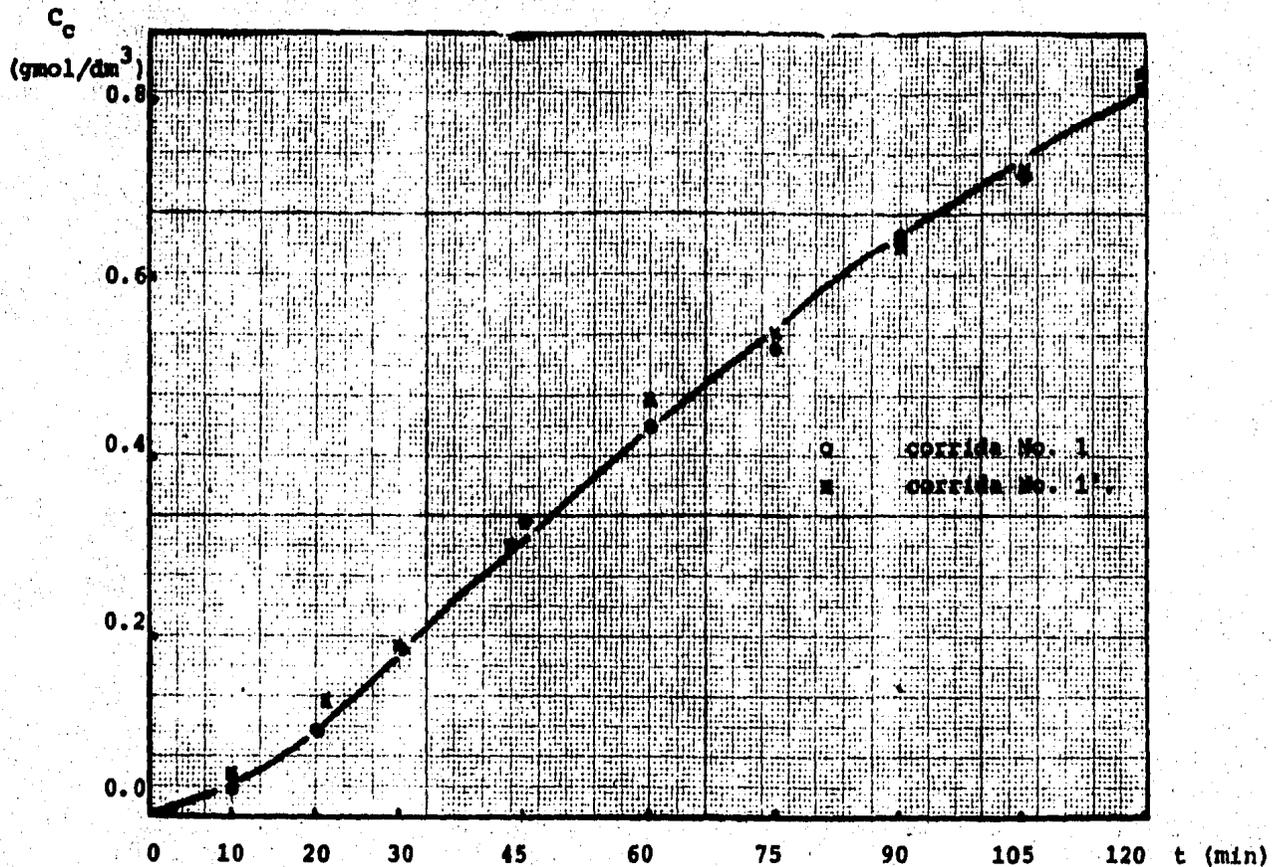


FIGURA 3.1 Concentración de producto vs. tiempo.

No. de corrida: 1 y 1'

T = 90°C

F = 23 cm³/min.

TABLA 3.2

No. de Corrida: 2 Top= 90°C F= 127.5cm ³ /min Pop = 1.0Kg/cm ²								
No. de Muestra.	Δt (min)	Σt (min)	T (°C)	S_c (cm ²)	M_c x10 ⁶	C_c (mol/lt)	C_a (mol/lt)	X_a
0	--	0	90	0.029	0.054	0.027	5.109	0.005
1	10	10	90	0.104	0.195	0.097	5.039	0.019
2	10	20	91	0.238	0.446	0.223	4.913	0.043
3	10	30	91	0.357	0.669	0.335	4.801	0.065
4	15	45	90	0.525	0.984	0.492	4.644	0.096
5	15	60	90	0.665	1.247	0.624	4.512	0.121
6	15	75	90	0.763	1.431	0.715	4.421	0.139
7	15	90	90	0.888	1.665	0.833	4.304	0.162
8	15	105	90	0.926	1.736	0.868	4.268	0.169
9	15	120	90	1.010	1.893	0.947	4.190	0.184

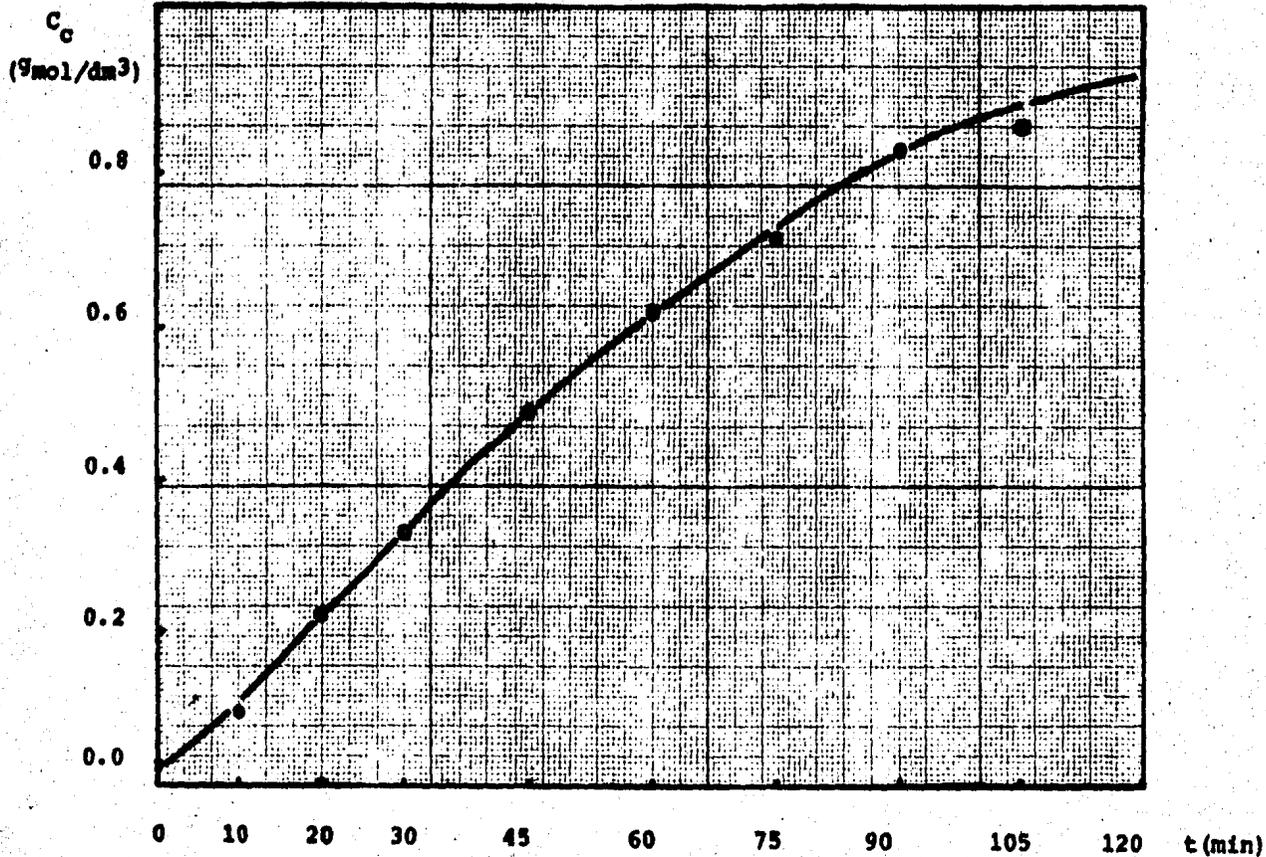


FIGURA 3.2 Concentración de producto vs. tiempo.

No. de corrida: 2

T = 90°C

F = 127.5 cm³/min

TABLA 3.3

No.de corrida: 3 Top= 90°C F= 206cm ³ /min Pop= 1.0Kg/cm ²								
No. de Muestra	Δ t (min)	Σ t (min)	T (°C)	S _C (cm ²)	M _C ×10 ⁶	C _C (mol/lit)	C _a (mol/lit)	X _a
0	--	0	90	0.108	0.086	0.043	5.093	0.008
1	10	10	92	0.492	0.392	0.196	4.940	0.038
2	10	20	90	0.847	0.676	0.338	4.798	0.066
3	10	30	89	1.175	0.937	0.469	4.667	0.091
4	15.5	45.5	90	1.635	1.304	0.652	4.484	0.127
5	14.5	60	90	2.028	1.617	0.809	4.327	0.157
6	18	78	90	2.492	1.987	0.994	4.142	0.193
7	12	90	90	2.847	2.271	1.135	4.001	0.221
8	16	106	90	3.067	2.447	1.223	3.913	0.238
9	14	120	90	3.150	2.512	1.256	3.880	0.245

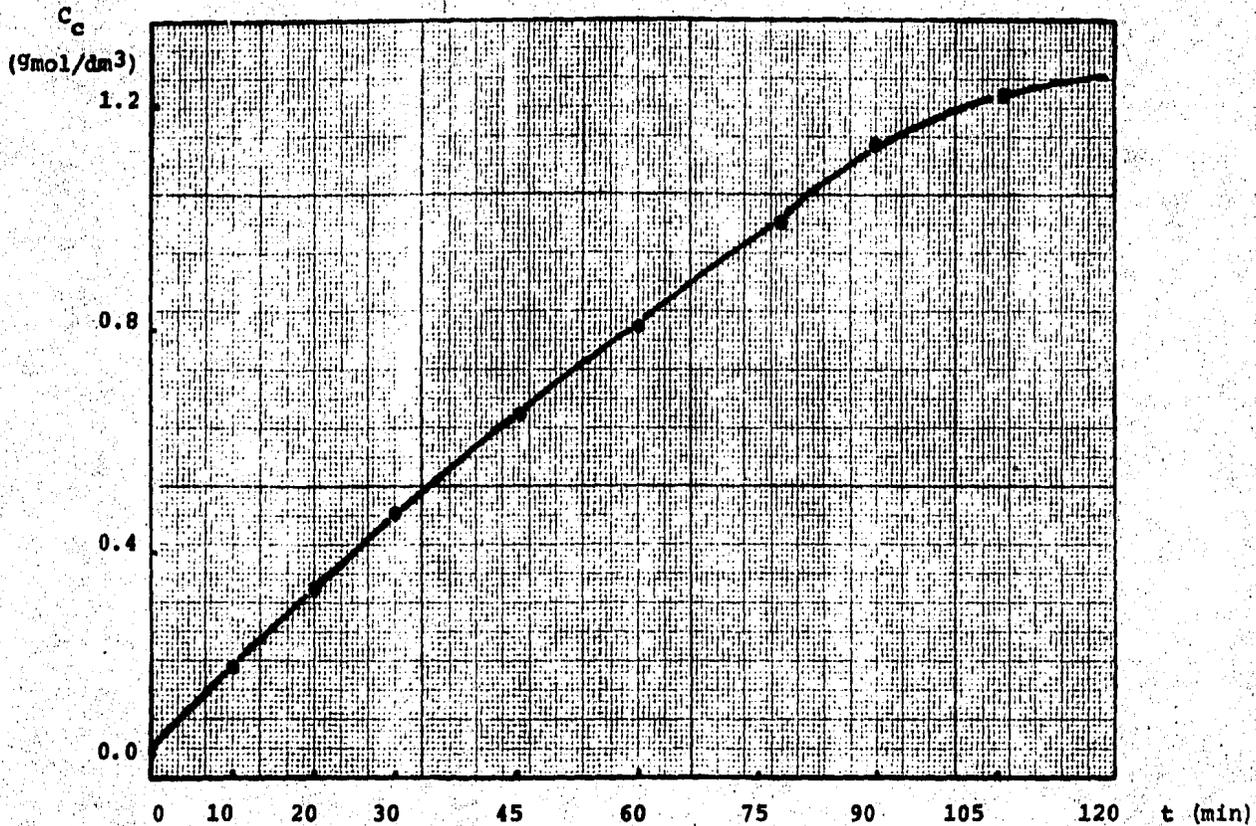


FIGURA 3.3 Concentración de producto vs. tiempo.
No. de corrida : 3
T = 90°C
F = 206 cm^3/min

TABLA 3.4

No.de Corrida: 4 Top= 90°C. F=233cm ³ /min Pop=1.0 Kg/cm ²								
No. de Muestra	Δt (min)	Σt (min)	T (°C)	s_c (cm ²)	M_{C_6} x10 ⁶	C_c (mol/lit)	C_a (mol/lit)	X_a
0	--	0	88	0.000	0.000	0.000	5.136	0.000
1	11	11	90	0.095	0.181	0.091	5.045	0.018
2	10	21	90	0.196	0.372	0.186	4.950	0.036
3	9	30	90	0.310	0.588	0.294	4.842	0.057
4	15	45	90	0.488	0.928	0.464	4.672	0.090
5	15	60	90	0.625	1.188	0.594	4.542	0.115
6	15	75	90	0.984	1.870	0.935	4.201	0.182
7	15	90	90	1.125	2.137	1.069	4.067	0.208
8	15	105	90	1.028	1.953	0.977	4.159	0.190
9	15	120	90	1.204	2.288	1.144	3.992	0.223

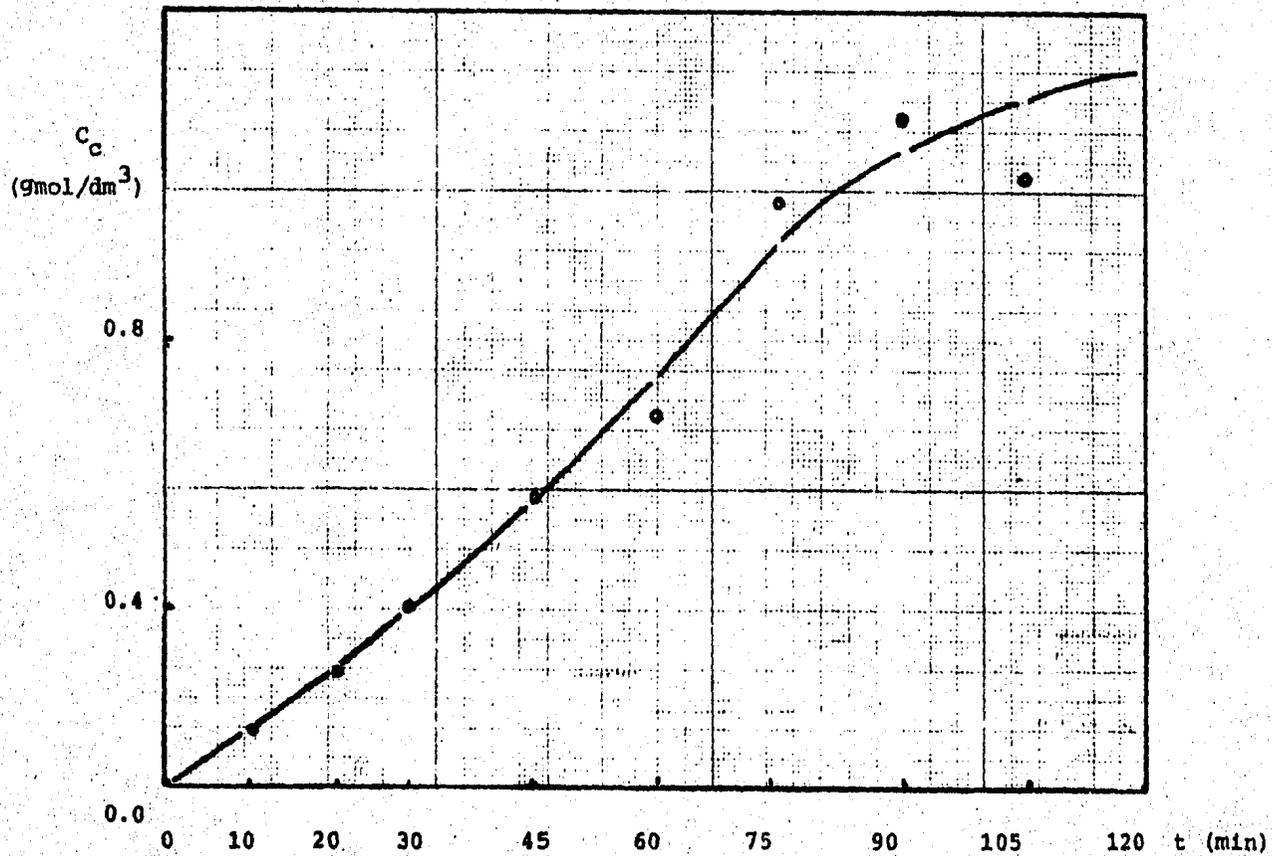


FIGURA 3.4 Concentración de producto vs' tiempo.

No. de corrida: 4

$T = 90^\circ\text{C}$

$F = 233 \text{ cm}^3/\text{min.}$

TABLA 3.5

No. de Corrida: 5 Top= 105°C F=23 cm ³ /min Pop=1.2 Kg/cm ³								
No. de Muestra	Δt (min)	Σt (min)	T (°C)	S_c (cm ²)	M_c x10 ⁶	C_c (mol/l)	C_a (mol/l)	X_a
0	--	0	108	0.000	0.000	0.000	5.136	0.000
1	10	10	107	0.196	0.372	0.186	4.950	0.036
2	10	20	107	0.452	0.860	0.430	4.706	0.084
3	10	30	105	0.675	1.283	0.641	4.495	0.125
4	15.2	15.2	106	0.907	1.724	0.862	4.274	0.165
5	14.8	60	105	1.326	2.520	1.260	3.876	0.245
6	15	75	105	1.386	2.635	1.318	3.818	0.257
7	15	90	105	1.468	2.790	1.395	3.741	0.272
8	15	105	105	1.572	2.987	1.493	3.643	0.291
9	15	120	105	1.634	3.106	1.553	3.583	0.302

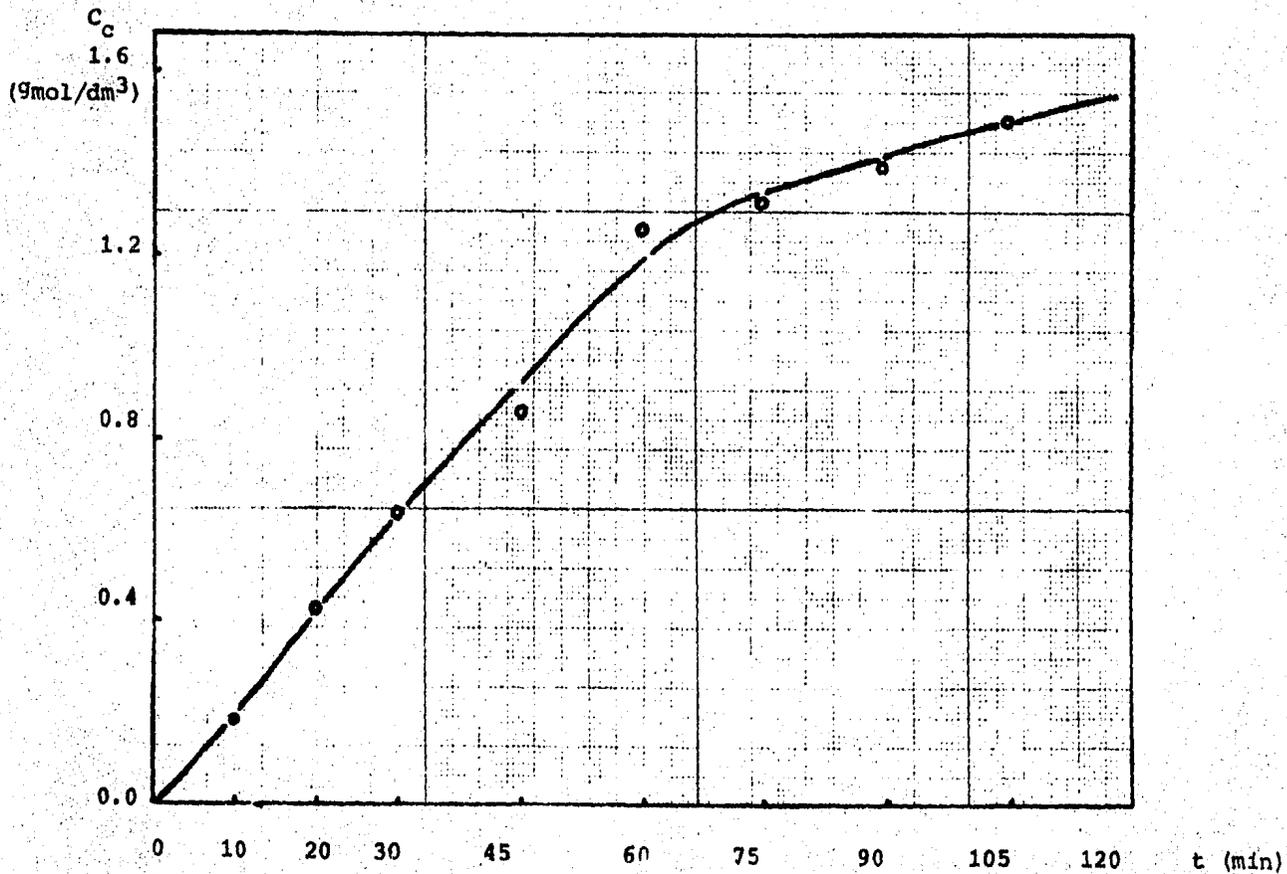


FIGURA 3.5. Concentración de producto vs. tiempo.

No. de corrida: 5

$T = 105^\circ\text{C}$

$F = 23 \text{ cm}^3/\text{min.}$

TABLA 3.6

No. de Corrida: 6 Top= 105°C F= 127.5 cm ³ /min Pop=1.2 Kg/cm ²								
No. de Muestra	Δt (min)	$Z t$ (min)	T (°C)	S_C (cm ²)	M_C $\times 10^6$	C_C (mol/lit)	C_a (mol/lit)	X_a
0	--	0	105	0.000	0.000	0.000	5.136	0.000
1	10	10	108	0.195	0.366	0.183	4.953	0.036
2	10	20	105	0.425	0.797	0.399	4.737	0.078
3	11.5	31.5	106	0.668	1.252	0.626	5.510	0.122
4	13.8	45.3	105	0.899	1.685	0.842	4.294	0.164
5	14.8	60.5	106	1.185	2.222	1.111	4.025	0.216
6	16.5	77	105	1.313	2.462	1.231	3.905	0.240
7	13.5	90	105	1.486	2.786	1.393	3.743	0.271
8	15	105	105	1.573	2.949	1.474	3.662	0.287
9	15	120	105	1.757	3.294	1.647	3.489	0.321

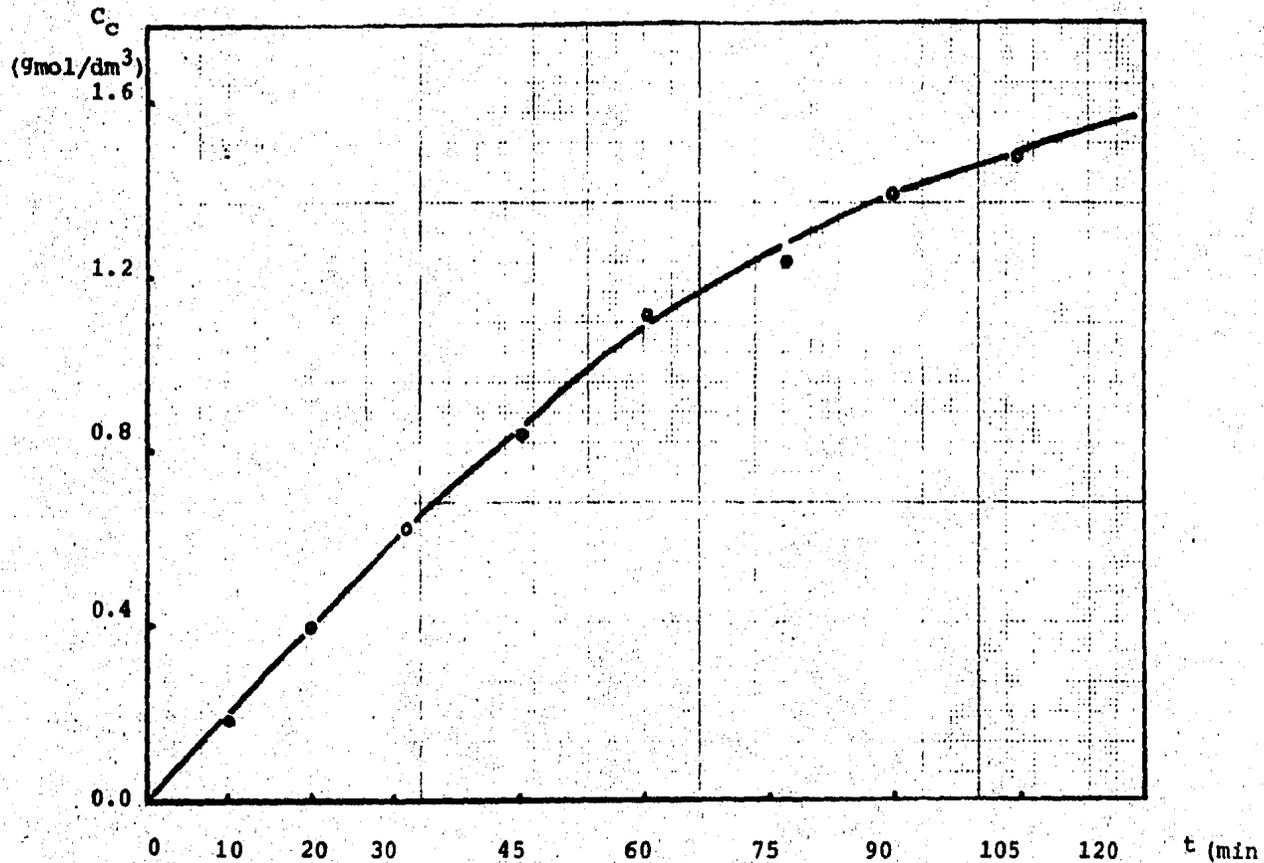


FIGURA 3.6 Concentración de producto vs. tiempo.
No. de corrida: 6
 $T = 105^\circ\text{C}$
 $F = 127.5 \text{ cm}^3/\text{min.}$

TABLA 3.7

No. de Corrida: 7 Top=105°C F=206 cm ³ /min Pop= 1.5Kg/cm ²								
No. de Muestra	Δt (min)	Σt (min)	T (°C)	S_{C_2} (cm ²)	M_{C_2} x10 ⁶	C_C (mol/lt)	C_a (mol/lt)	X_a
0	--	0	108	0.302	0.241	0.120	5.016	0.023
1	10	10	105	0.954	0.761	0.380	4.756	0.074
2	10	20	104	1.441	1.149	0.575	4.561	0.112
3	10	30	105	1.956	1.560	0.780	4.356	0.152
4	15	45	106	2.688	2.144	1.072	4.064	0.209
5	15	60	105	3.131	2.497	1.249	3.887	0.243
6	15	75	106	3.380	2.696	1.348	3.788	0.262
7	15	90	105	3.682	2.937	1.468	3.668	0.286
8	15	105	105	3.960	3.159	1.579	3.557	0.308
9	15	120	105	4.216	3.362	1.681	3.455	0.327

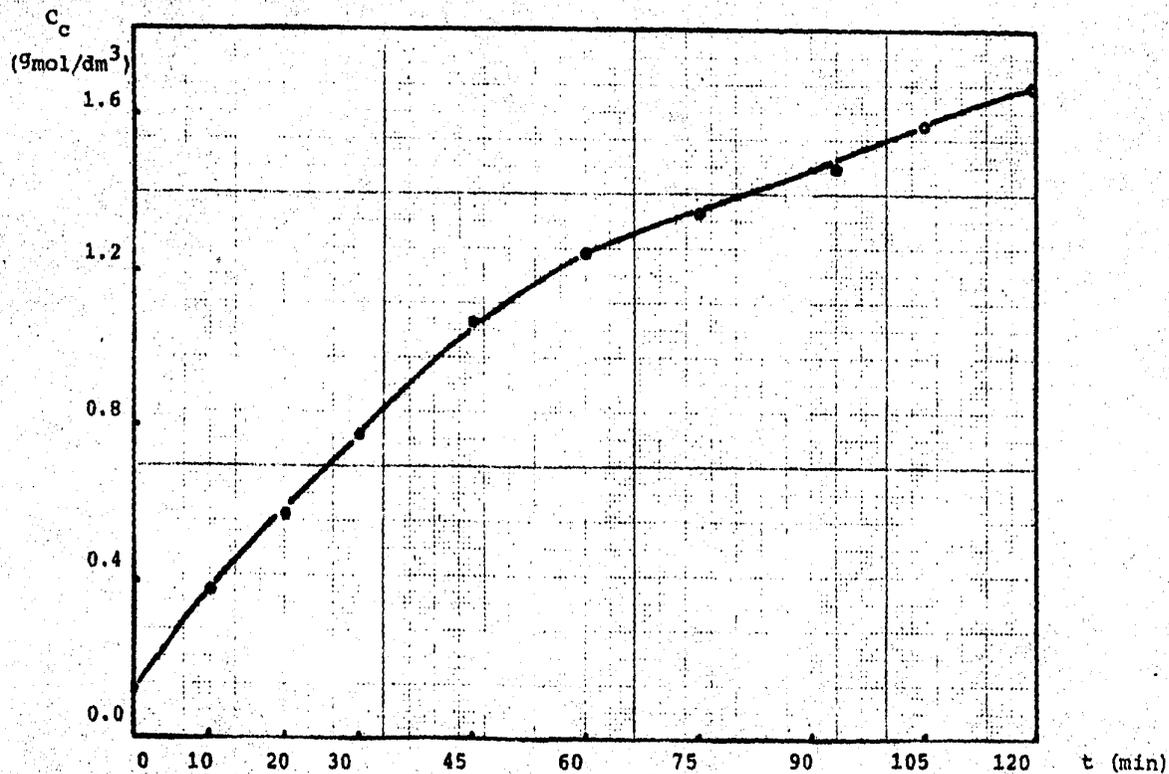


FIGURA 3.7 Concentración de producto vs. tiempo

No. de corrida: 7

T = 105°C

F = 206 cm³/min.

TABLA 3.8

No. de Corrida: 8 Top= 105°C F= 233 cm ³ /min Pop=1.4Kg/cm ²								
No. de Muestra	Δt (min)	Σt (min)	T (°C)	S_{C_2} (cm ²)	M_{C_6} x10 ⁶	C_c (mol/lit)	C_a (mol/lit)	X_a
0	--	0	106	0.020	0.038	0.019	5.117	0.004
1	10	10	106	0.346	0.657	0.329	4.807	0.064
2	11	21	107	0.613	1.166	0.583	4.553	0.113
3	9	30	106	0.779	1.461	0.731	4.405	0.142
4	15	45	105	1.103	2.097	1.049	4.087	0.204
5	15	60	105	1.290	2.452	1.226	3.910	0.239
6	15	75	105	1.518	2.885	1.442	3.694	0.281
7	15	90	105	1.608	3.055	1.528	3.608	0.297
8	15	105	105	1.640	3.117	1.559	3.577	0.303
9	15	120	105	1.868	3.550	1.775	3.361	0.346

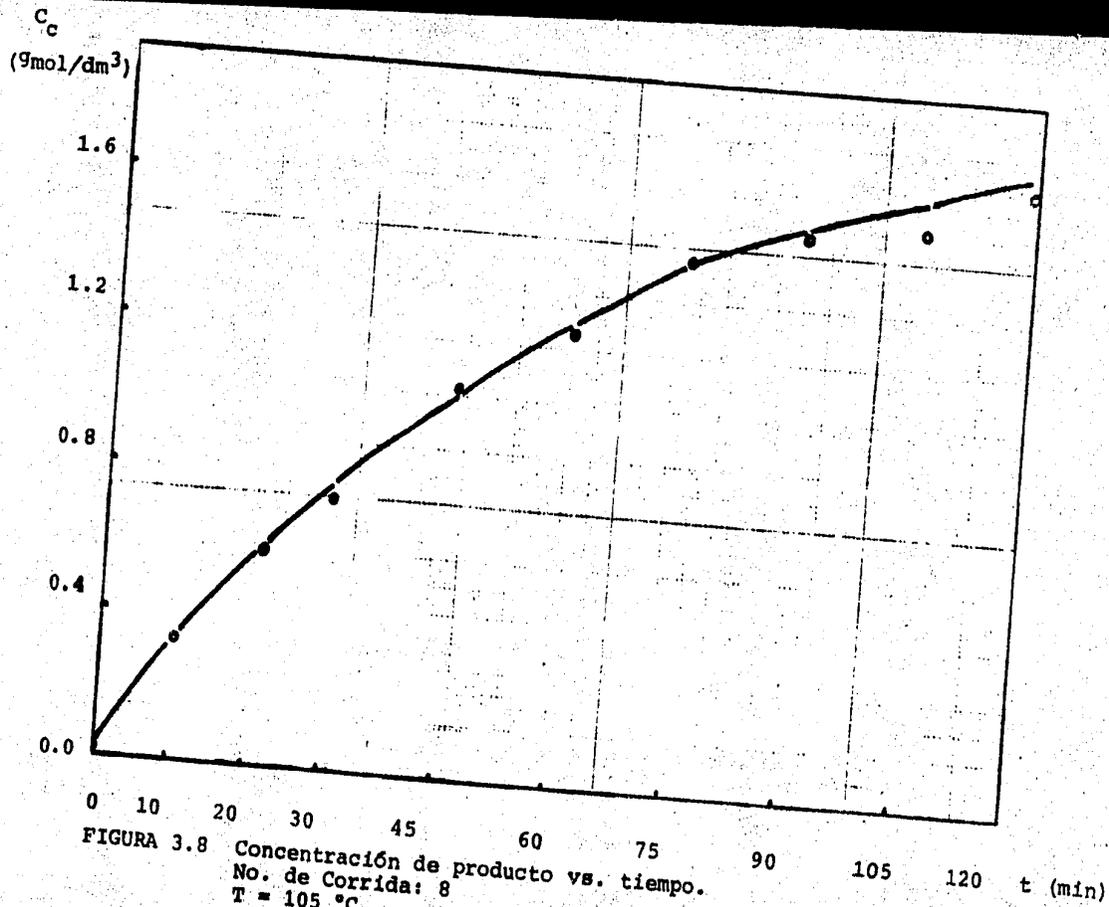


FIGURA 3.8 Concentración de producto vs. tiempo.
 No. de Corrida: 8
 $T = 105\text{ }^\circ\text{C}$
 $F = 233\text{ cm}^3/\text{min}$

TABLA 3.9

No. de Corrida: 9 Top= 120°C F=23 cm ³ /min Pop= 1.6Kg/cm ²								
No. de Muestra	Δt (min)	Σt (min)	T (°C)	S_c (cm ²)	M_c x10 ⁶	C_c (mol/lt)	C_a (mol/lt)	X_a
0	--	0	120	0.000	0.000	0.000	5.136	0.000
1	10	10	115	0.164	0.312	0.156	4.980	0.030
2	10	20	115	0.485	0.922	0.461	4.675	0.090
3	10	30	120	0.848	1.612	0.806	4.330	0.157
4	15	45	120	1.361	2.587	1.293	3.843	0.252
5	15	60	119	1.641	3.119	1.560	3.576	0.304*
6	15	75	120	1.761	3.347	1.673	3.463	0.326
7	15	90	120	1.822	3.462	1.731	3.405	0.337
8	15	105	120	1.934	3.676	1.838	3.298	0.358
9	15	120	120	2.076	3.947	1.973	3.163	0.384

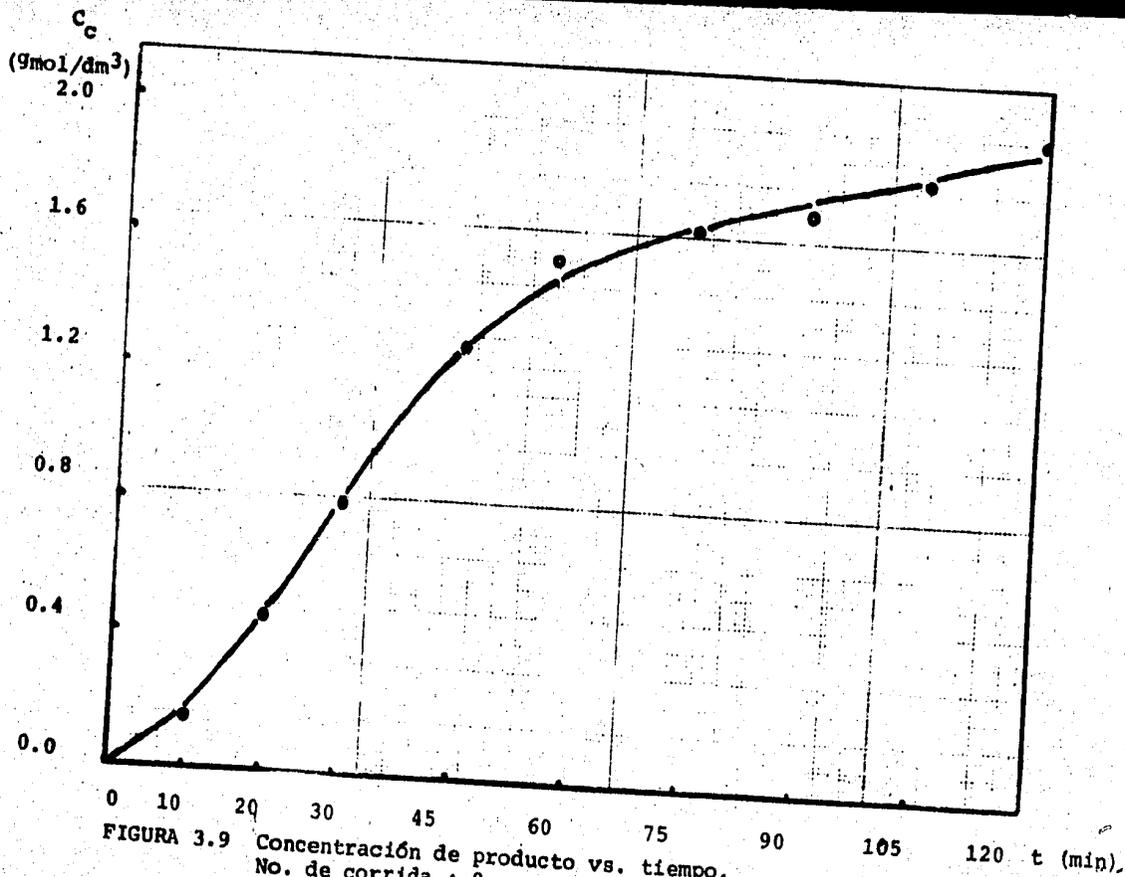


FIGURA 3.9 Concentración de producto vs. tiempo.
 No. de corrida : 9
 $T = 120^\circ\text{C}$
 $F = 23 \text{ cm}^3/\text{min.}$

TABLA 3.10

No. de Corrida: 10 Top=120°C F=127.5 cm ³ /min Pop=1.7 Kg/cm ²								
No. de Muestra	Δt (min)	Σt (min)	T (°C)	S_{C_a} (cm ²)	M_{C_6} x10 ⁶	C_c (mol/lit)	C_a (mol/lit)	X_a
0	--	0	120	0.062	0.117	0.058	5.078	0.011
1	10.5	10.5	125	0.489	0.917	0.458	4.678	0.089
2	9.5	20	117	0.692	1.297	0.649	4.487	0.126
3	10	30	123	1.064	1.995	0.998	4.139	0.194
4	15.5	45.5	123	1.465	2.747	1.374	3.762	0.267
5	15.5	61	120	1.726	3.236	1.618	3.518	0.315
6	19.5	80	120	1.961	3.678	1.839	3.297	0.358
7	10	90	120	2.015	3.778	1.889	3.247	0.368
8	15	105	119	2.043	3.830	1.915	3.221	0.373
9	15	120	120	2.081	3.902	1.951	3.185	0.380

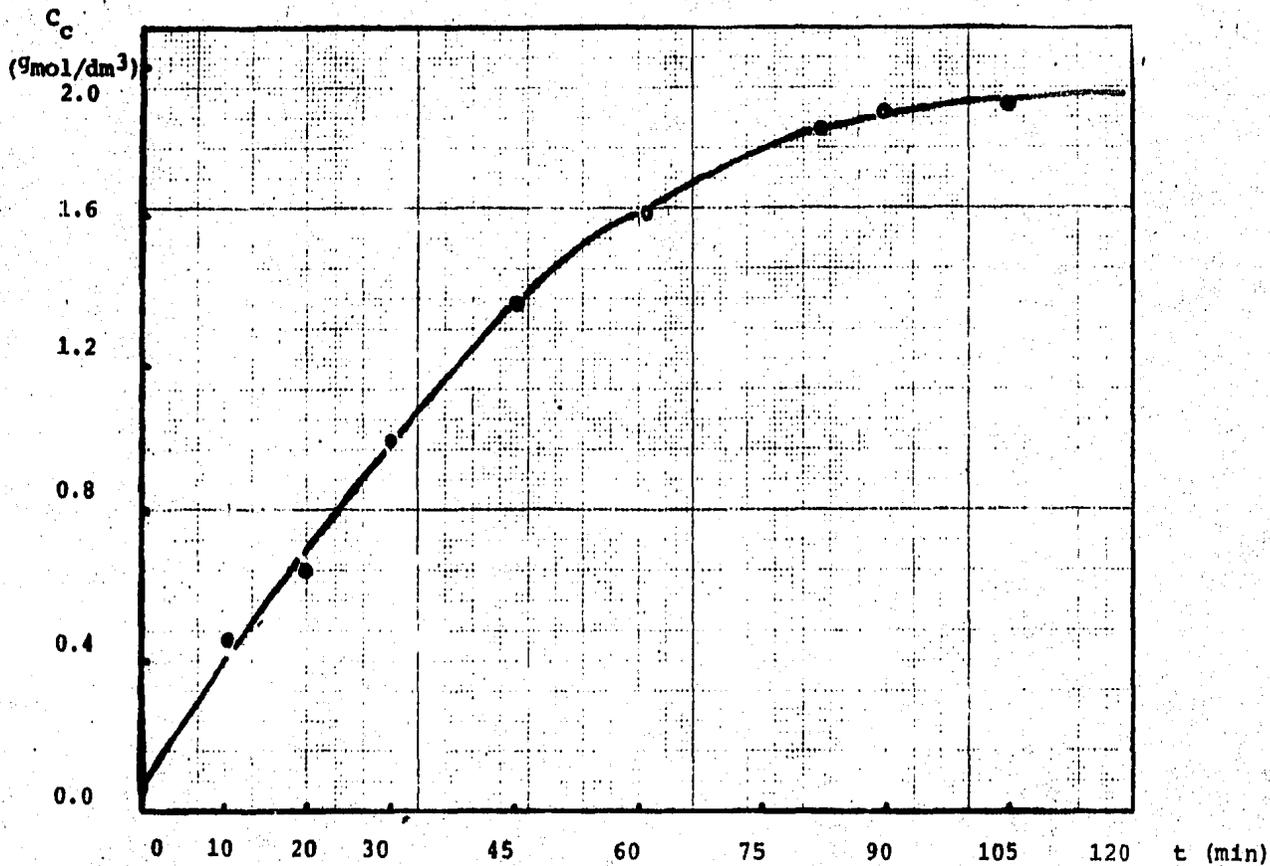


FIGURA 3.10 Concentración de producto vs. tiempo.

No. de corrida: 10

$T = 120^\circ\text{C}$

$F = 127.5 \text{ cm}^3/\text{min.}$

TABLA 3.11

No. de Corrida: 11 Top= 120 °C F=206 cm ³ /min Pop=1.8 Kg/cm ²								
No. de Muestra	Δt (min)	Σt (min)	T (°C)	S_c (cm ²)	M_c x10 ⁶	C_c (mol/lit)	C_a (mol/lit)	x_a
0	--	0	122	0.306	0.244	0.122	5.014	0.024
1	10	10	120	1.525	1.217	0.608	4.528	0.118
2	10	20	119	2.250	1.795	0.897	4.239	0.175
3	11	31	120	3.099	2.427	1.236	3.900	0.241
4	14	45	120	3.852	3.072	1.536	3.600	0.299
5	15	60	120	4.139	3.302	1.651	3.485	0.321
6	15	75	120	4.490	3.581	1.790	3.346	0.349
7	15	90	120	4.703	3.751	1.875	3.261	0.365
8	15	105	120	4.890	3.900	1.950	3.186	0.380
9	15	120	120	5.058	4.034	2.017	3.119	0.393

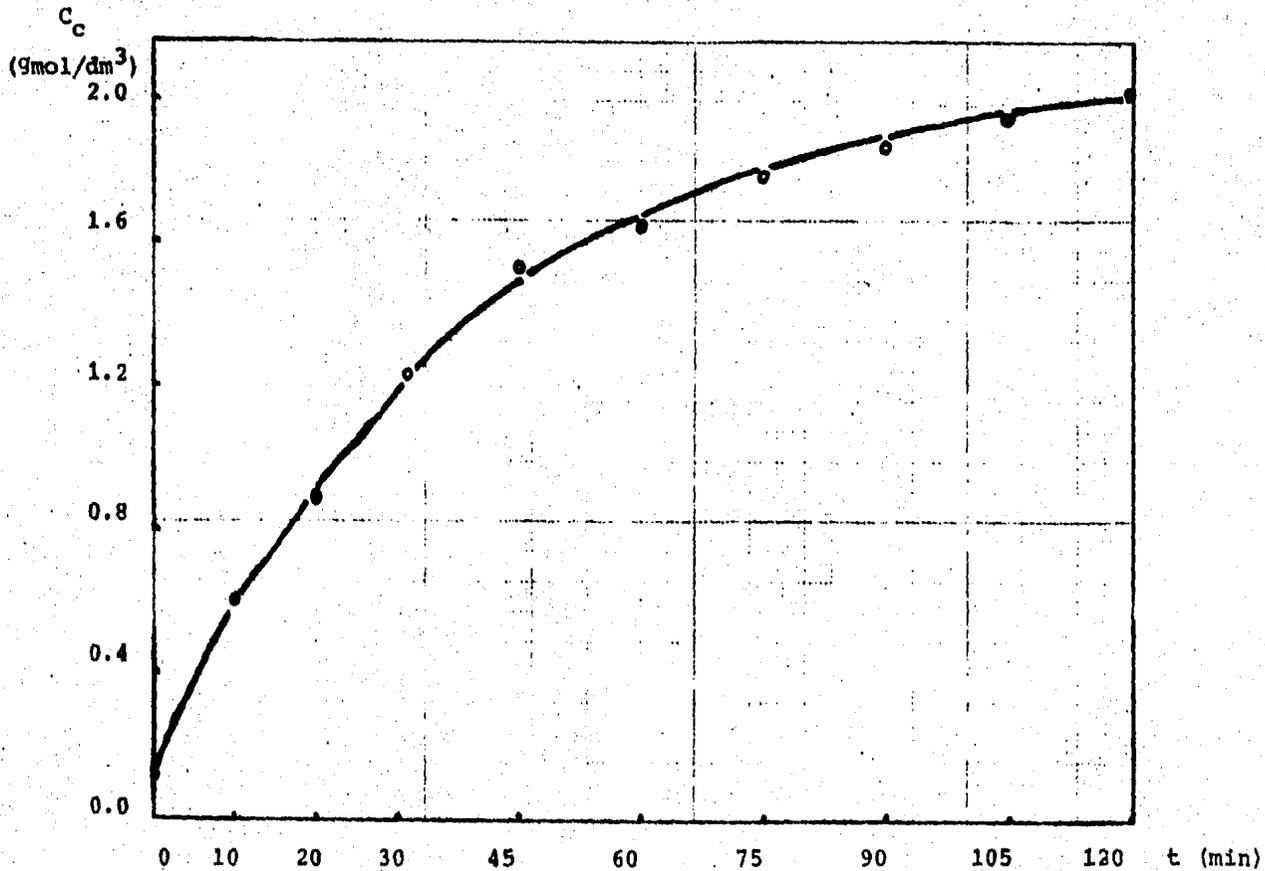


FIGURA 3.11 Concentración de producto vs. tiempo

No. de Corrida: 11

$T=120\text{ }^\circ\text{C}$

$F= 206\text{ cm}^3/\text{min.}$

TABLA 3.12

No. de Corrida: 12 Top= 120 °C F=233 cm ³ /min Pop = 2.0Kg/cm ²								
No. de Muestra	Δt (min)	Σt (min)	T (°C)	S_C (cm ²)	$M_C \times 10^6$	C_C (mol/lt)	C_a (mol/lt)	X_a
0	--	0	120	0.043	0.082	0.041	5.095	0.008
1	10	10	110	0.547	1.041	0.520	4.616	0.101
2	10	20	118	0.964	1.832	0.916	4.220	0.178
3	10	30	120	1.291	2.454	1.227	3.909	0.239
4	15	45	120	1.601	3.042	1.521	3.615	0.296
5	15	60	120	1.963	3.732	1.866	3.270	0.363
6	15	75	120	2.129	4.046	2.023	3.113	0.394
7	15	90	120	2.221	2.221	2.111	3.025	0.411
8	15	105	120	2.283	4.338	2.169	2.967	0.422
9	15	120	120	2.324	4.417	2.209	2.927	0.430

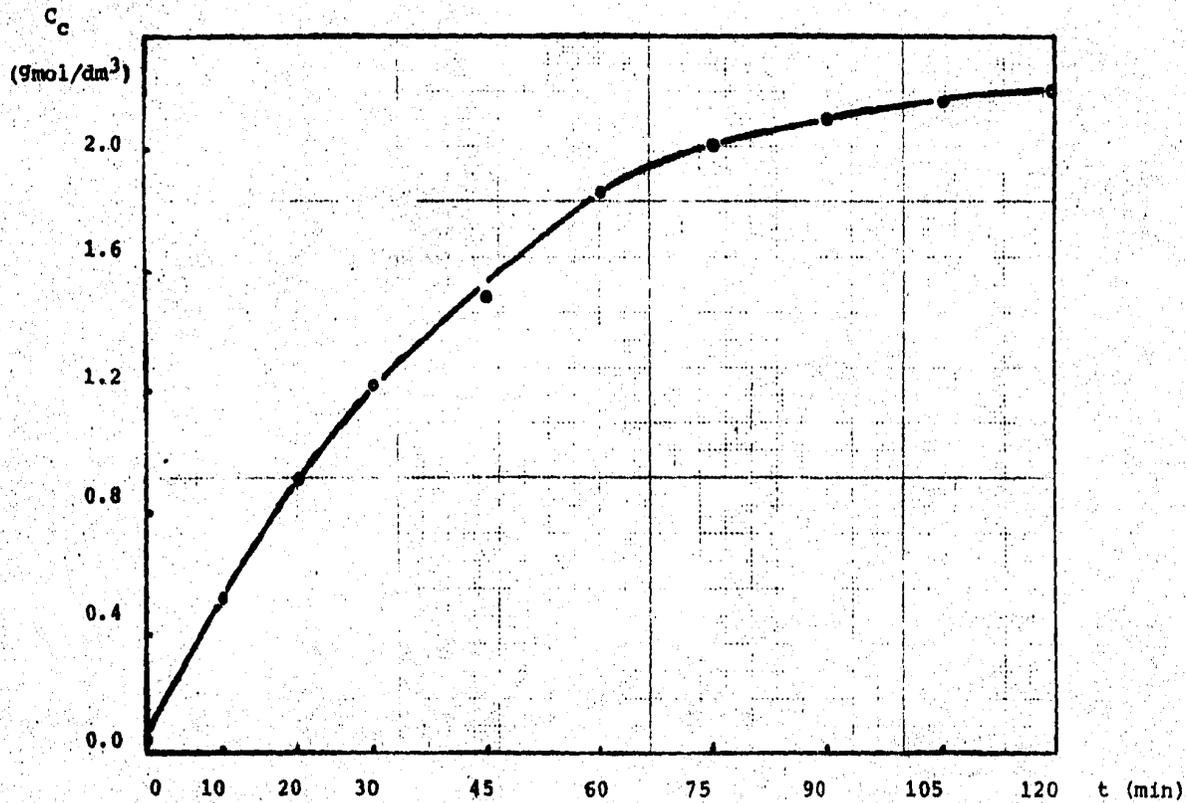


FIGURA 3.12 Concentración de producto vs. tiempo.
No. de corrida: 12
 $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$
 $F = 233\text{ cm}^3/\text{min.}$

TABLA 3.13

No. de Corrida: 13 Top= 110°C F= 133 cm ³ /min Pop=1.9 Kg/cm ²								
No. de Muestra	Δt (min)	Σt (min)	T (°C)	S_{C_2} (cm ²)	M_{C_6} x10 ⁶	C_C (mol/lit)	C_a (mol/lit)	X_a
0	--	0	108	0.000	0.000	0.000	5.136	0.000
1	10	10	112	" "	" "	" "	" "	" "
2	10	20	110	" "	" "	" "	" "	" "
3	10	30	109	" "	" "	" "	" "	" "
4	15	45	112	" "	" "	" "	" "	" "
5	15	60	110	" "	" "	" "	" "	" "
6	16	76	111	" "	" "	" "	" "	" "
7	14	90	110	" "	" "	" "	" "	" "
8	15	105	110	" "	" "	" "	" "	" "
9	15	120	110	" "	" "	" "	" "	" "

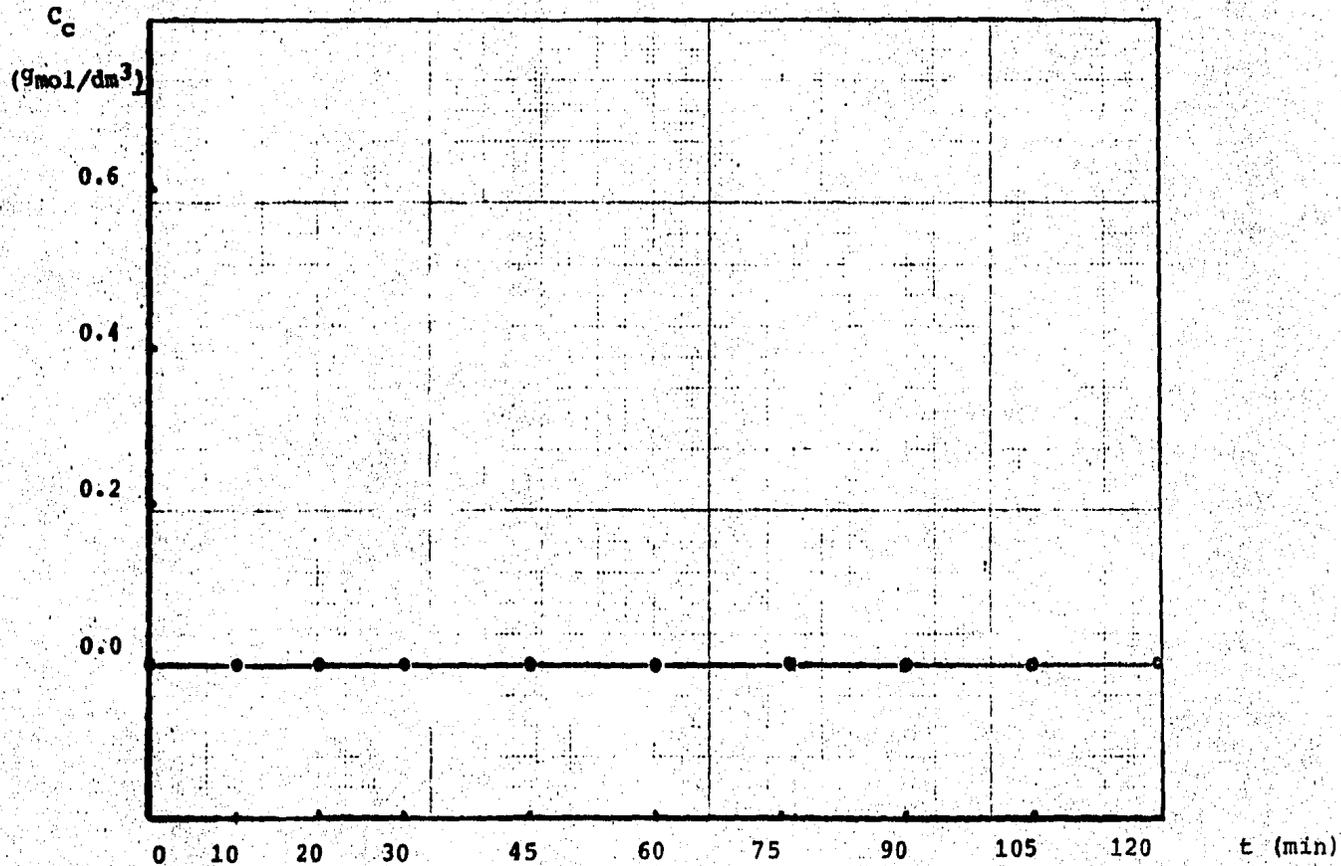


FIGURA 3.13 Concentración de producto vs. tiempo

No. de corrida : 13

$T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$

$F = 233 \text{ cm}^3/\text{min}$

CAPITULO 4**INTERPRETACION DE RESULTADOS**

CAPITULO 4

INTERPRETACION DE RESULTADOS

En la Figura 3.1.1' puede apreciarse el grado de reproducibilidad de los experimentos realizados, ya que se graficaron los resultados correspondientes a dos corridas efectuadas a las mismas condiciones de flujo ($F=23\text{cm}^3/\text{min}$) y temperatura ($T=90^\circ\text{C}$), obteniéndose un porcentaje máximo de desviación del %, y un porcentaje promedio de desviación del %. Por lo anterior puede concluirse que se tiene una reproducibilidad aceptable dado el equipo experimental con que se cuenta.

La corrida en la cual no se utilizó catalizador (TABLA y FIGURA 3.13) nos permite cerciorarnos que no existe reacción apreciable en fase homogénea, por lo que el tratamiento de resultados se enfocará al tratamiento de la conversión de reactivos a productos en el lecho catalítico únicamente.

Así pues, para obtener los valores del coeficiente de transferencia de masa (K_1), a las condiciones de operación experimental, se utilizó el tratamiento matemático que se describe a continuación:

El estudio cinético de la reacción de transesterificación entre el éster etílico del etilenglicol y el acetato de etilo (17), reveló que la expresión de rapidez al inicio de la reacción es de la forma:

$$R = K \cdot A_n \cdot C_a^m \cdot C_b^p \dots \dots \dots (4.1)$$

la relación de reactivos empleada en este estudio, es de 1:1 en mol a cualquier tiempo, considerándola además irreversible y del tipo:



por lo que estequiométricamente $C_{s_a} = C_{s_b}$ siempre, quedándonos:

$$R = K.Am.C_s^2 \dots \dots \dots (4.2)$$

Por otro lado, la rapidez de transferencia de masa de la fase fluida hacia la superficie del catalizador, puede representarse como una simplificación de la 1ª Ley de Fick, debido a que el espesor de la película donde se presenta el gradiente de concentraciones es tan pequeño que no es medible, quedándonos la siguiente expresión:

$$R_p = K_l.Am.(C_b - C_s) \dots \dots \dots (4.3)$$

Despejando la concentración del cellosolve en la superficie del catalizador (C_s), de la ecuación (4.2) resulta:

$$C_s = (R/K.Am)^{1/2} \dots \dots \dots (4.4)$$

Sustituyendo el valor de (C_s) de la ecuación (4.4) en la (4.3) se tiene la expresión:

$$R_p = K_l.Am.(C_b - (R/K.Am)^{1/2}) \dots \dots \dots (4.5)$$

a régimen permanente, la rapidez de transferencia de masa (R_p) es igual a la rapidez de reacción (R), por lo que:

$$R = K_l.Am.(C_b - (R/K.Am)^{1/2}) \dots \dots \dots (4.6)$$

despejando el coeficiente de transferencia de masa (K_l) de la ecuación (4.6), resulta:

$$K_l = \frac{R}{Am.(C_b - (R/K.Am)^{1/2})} \dots \dots \dots (4.7)$$

Por otra parte, el estudio cinético nos dice que:

$$K.Am = A_r.e^{-E_a/Rg.Tabs} = K' \dots \dots \dots (4.8)$$

siendo los valores de las constantes los siguientes:

$$A_r = 58.548 \text{ lt}^2/\text{min.gcat.gmol}$$

$$E_a = 10,680.2 \text{ cal/gmol}$$

$$R_g = 1.987 \text{ cal/gmol}^\circ\text{K}$$

por lo que la ecuación (4.7) queda finalmente así:

$$K_1 = \frac{R}{Am. (C_b - (R/K')^{1/2})} \dots \dots \dots (4.9)$$

Así pues, para obtener los diferentes valores del coeficiente de transferencia de masa (K_1), es necesario conocer:

- La rapidez de reacción (R), evaluando la variación de la concentración de acetato de cellosolve con el tiempo a un determinado valor de concentración de éste - - (C_c). Esto se hace por medio de las pendientes de las curvas experimentales, divididas entre la concentración del catalizador en el sistema.

$$R = \frac{d(C_c)/dt}{C_R} \dots \dots \dots (4.10)$$

siendo $C_R = 37.14 \text{ gcat/dm}^3 \text{ sln.}$

- El valor correspondiente de concentración de reactivos en el seno del fluido (C_b), de acuerdo al valor de - (C_c) correspondiente:

$$C_b = C_b^0 - C_c \dots \dots \dots (4.11)$$

siendo $C_b^0 = 5,136 \text{ mol/dm}^3$.

- La constante específica de rapidez de reacción (K'), - evaluada a la temperatura de operación correspondiente.
- El área específica de transferencia de masa ($Am = 18 \text{ dm}^2/\text{gcat}$)

a) Obtención de las expresiones de rapidez de reacción

Para evaluar las pendientes de las curvas experimentales de concentración de acetato de cellosolve vs. tiempo, primeramente se realizó el ajuste de los valores de cada una de ellas a la ecuación de una curva conocida, por medio de un programa de regresión múltiple (14), que compara el ajuste de los datos a cuatro curvas típicas, seleccionándose aquella cuyo coeficiente de correlación (r) fuese mejor.

A continuación se presentan los valores obtenidos para el ajuste de las diferentes corridas experimentales.

TABLA 4.1

Ecuación	No. de Corrida: 1 F= 23 cm ³ /min			No. de Corrida: 2 F= 127.5 cm ³ /min		
	A	B	r	A	B	r
$y = A + Bx$	-0.0298	0.0076	0.9833	0.0116	0.0106	0.9975
$y = A \cdot \text{Exp } Bx$	3.2×10^{-8}	0.4741	0.7273	0.0424	0.0624	0.9441
$y = A+B \ln x$	0.1462	0.0056	0.5698	0.2616	0.0089	0.6548
$y = A x^B$	0.0087	0.8294	0.9992	0.1963	0.0733	0.8735

TABLA 4.2

Ecuación	No. de Corrida: 3 F= 206 cm ³ /min			No. de Corrida: 4 F= 233 cm ³ /min		
	A	B	r	A	B	r
$y = A + Bx$	0.0576	0.0134	0.9984	-0.0157	0.0104	0.9972
$y = A \text{ Exp } Bx$	0.0765	0.0551	0.9093	3.2×10^{-8}	0.4914	0.7269
$y = A+B \ln x$	0.3774	0.0125	0.7301	0.2332	0.0088	0.6684
$y = A x^b$	0.3035	0.0718	0.9257	0.0150	0.8485	0.9999

TABLA 4.3

T = 90 °C

F (cm ³ /min)	C _C (t)	d(C _C)/dt(t) = R'
23	$C_C = 0.0087 t^{0.8294}$	$R' = 0.0072 t^{-0.1706}$
127.5	$C_C = 0.0116 + 0.0106 t$	$R' = 0.0106$
206	$C_C = 0.0576 + 0.0134 t$	$R' = 0.0134$
233	$C_C = 0.0150 t^{0.8485}$	$R' = 0.0127 t^{-0.1515}$

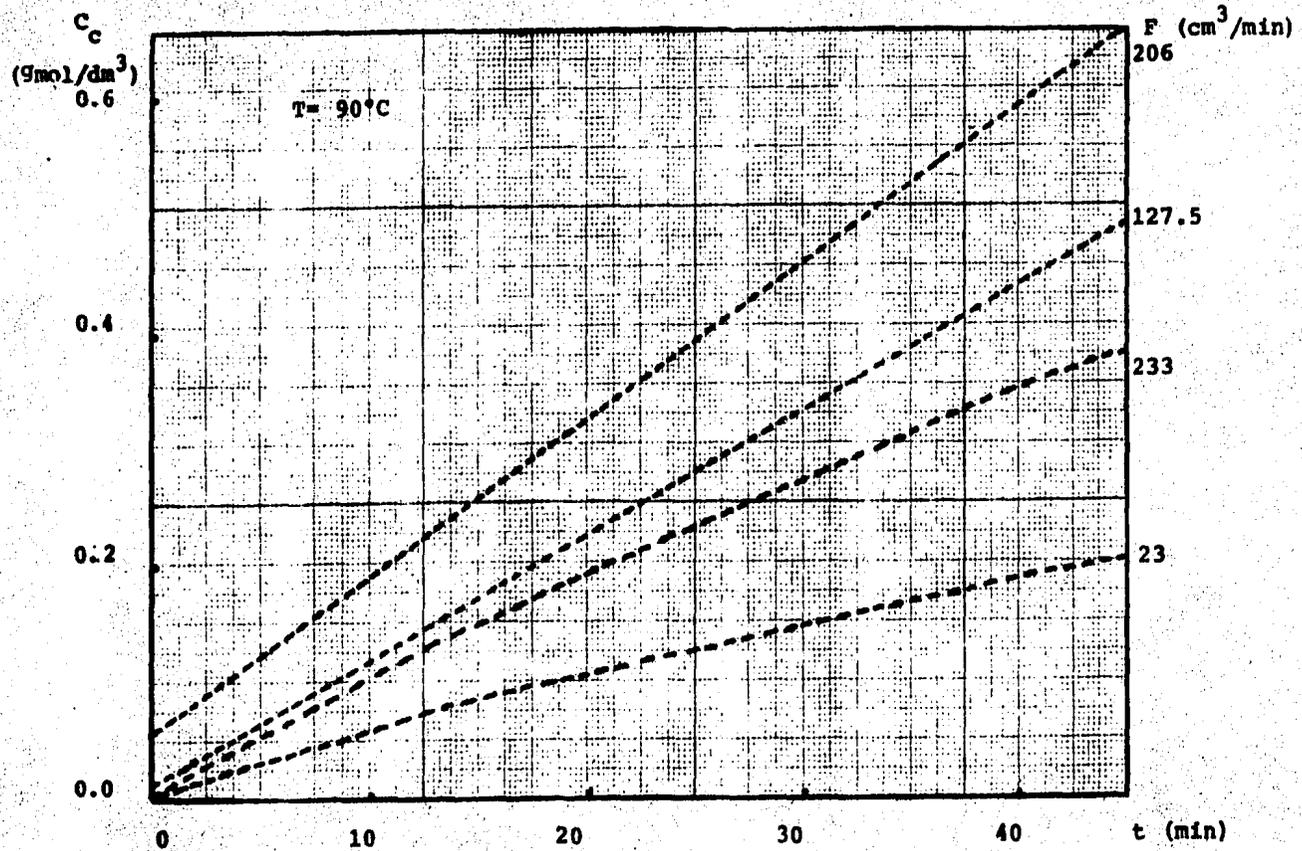


FIGURA 4.1 Concentración de producto vs. tiempo a diferentes flujos.
 (Ajustadas por regresión múltiple)
 $T = 90^\circ\text{C}$

TABLA 4.4

Ecuación	No. de Corrida: 5 F= 23 cm ³ /min			No. de Corrida: 6 F= 127.5 cm ³ /min.		
	A	B	r	A	B	r
y= A+Bx	0.0122	0.0196	0.9954	0.0062	0.0189	0.9984
y= A Exp Bx	8.4x10 ⁻⁸	0.4817	0.7033	7.9x10 ⁻⁸	0.4761	0.7051
y= A+B ln x	0.4780	0.0179	0.7159	0.4623	0.0174	0.7101
y= A x ^B	0.0299	0.8732	0.9999	0.0287	0.8717	0.9999

TABLA 4.5

Ecuación	No. de Corrida: 7 F= 206 cm ³ /min			No. de Corrida: 8 F= 233 cm ³ /min		
	A	B	r	A	B	r
y= A+Bx	0.1469	0.0209	0.9984	0.0692	0.0223	0.9946
y= A Exp Bx	0.1803	0.0452	0.9295	0.0591	0.0779	0.8427
y= A+B ln x	0.6447	0.0196	0.7394	0.6084	0.0220	0.7724
y= A x ^B	0.5520	0.0562	0.9100	0.4354	0.1143	0.9751

TABLA 4.6
T = 105 °C

F (cm³/min)	C_c (t)	d(C_c)/dt (t) = R'
23	$C_c = 0.0299 t^{0.8732}$	$R' = 0.0261 t^{-0.1268}$
127.5	$C_c = 0.0287 t^{0.8717}$	$R' = 0.0250 t^{-0.1283}$
206	$C_c = 0.1469 + 0.0209 t$	$R' = 0.0209$
233	$C_c = 0.0692 + 0.0223 t$	$R' = 0.0223$

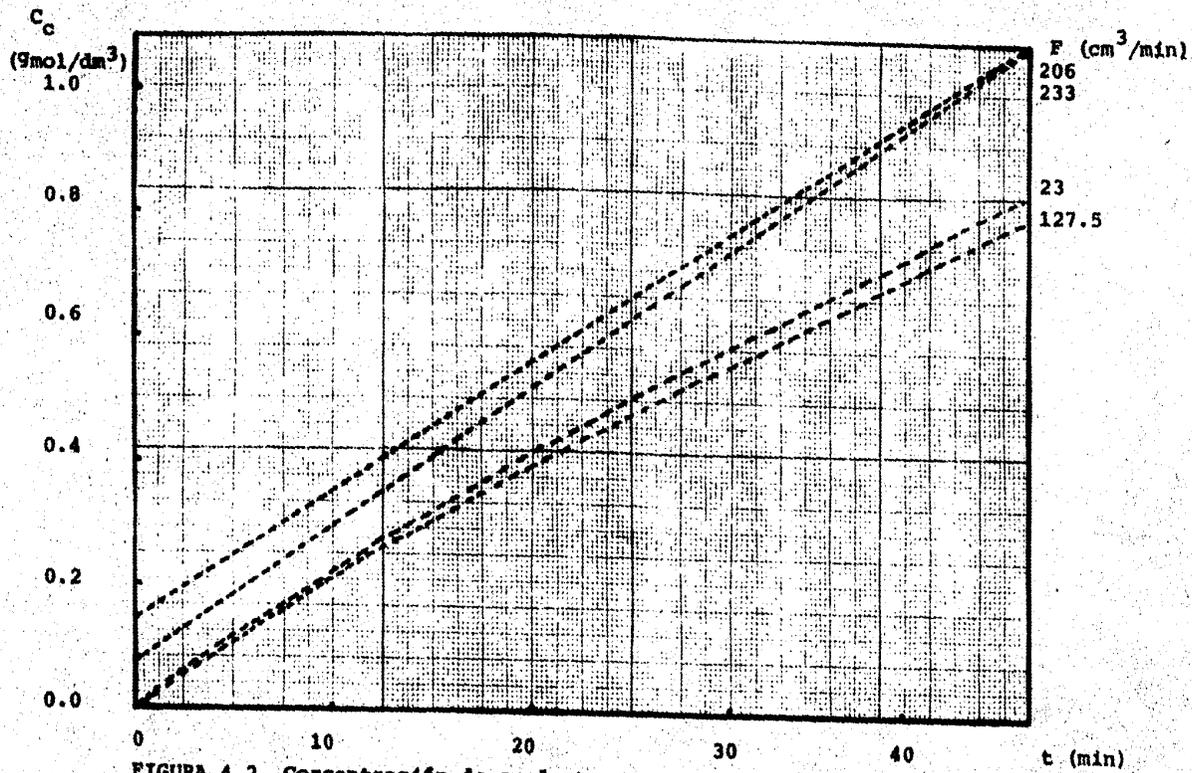


FIGURA 4.2 Concentración de producto vs. tiempo a diferentes flujos.
 (Ajustadas por regresión múltiple)
 $T = 105^\circ\text{C}$

TABLA 4.7

Ecuación	No. de Corrida: 9 F= 23 cm ³ /min			No. de Corrida: 10 F= 127.5 cm ³ /min		
	A	B	r	A	B	r
$y = A + Bx$	-0.0784	0.0296	0.9934	0.1013	0.0286	0.9961
$y = A \text{ Exp } Bx$	7.0×10^{-8}	0.4965	0.7170	0.1260	0.0624	0.8799
$y = A+B \ln x$	0.6135	0.0232	0.6149	0.7897	0.0273	0.7461
$y = A x^B$	0.0338	0.8782	0.9997	0.6133	0.0863	0.9545

TABLA 4.8

Ecuación	No. de Corrida: 11 F = 206 cm ³ /min			No. de Corrida: 12 F= 233 cm ³ /min		
	A	B	r	A	B	r
$y = A + Bx$	0.2261	0.0308	0.9883	0.1556	0.0328	0.9832
$y = A \text{ Exp } Bx$	0.2265	0.0505	0.8828	0.1168	0.0707	0.8392
$y = A+B \ln x$	0.9757	0.0318	0.7964	0.9470	0.0337	0.7958
$y = A x^B$	0.8157	0.0696	0.9512	0.7060	0.1039	0.9720

TABLA 4.9
 $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$

F (cm^3/min)	$C_c(t)$	$d(C_c)/dt(t) = R'$
23	$C_c = 0.0338 t^{0.8782}$	$R' = 0.0297 t^{-0.1228}$
127.5	$C_c = 0.1013 + 0.0286t$	$R' = 0.0286$
206	$C_c = 0.2261 + 0.0308 t$	$R' = 0.0308$
233	$C_c = 0.1556 + 0.0328 t$	$R' = 0.0328$

C_c
(gmo)/dm³)

F (cm³/min)

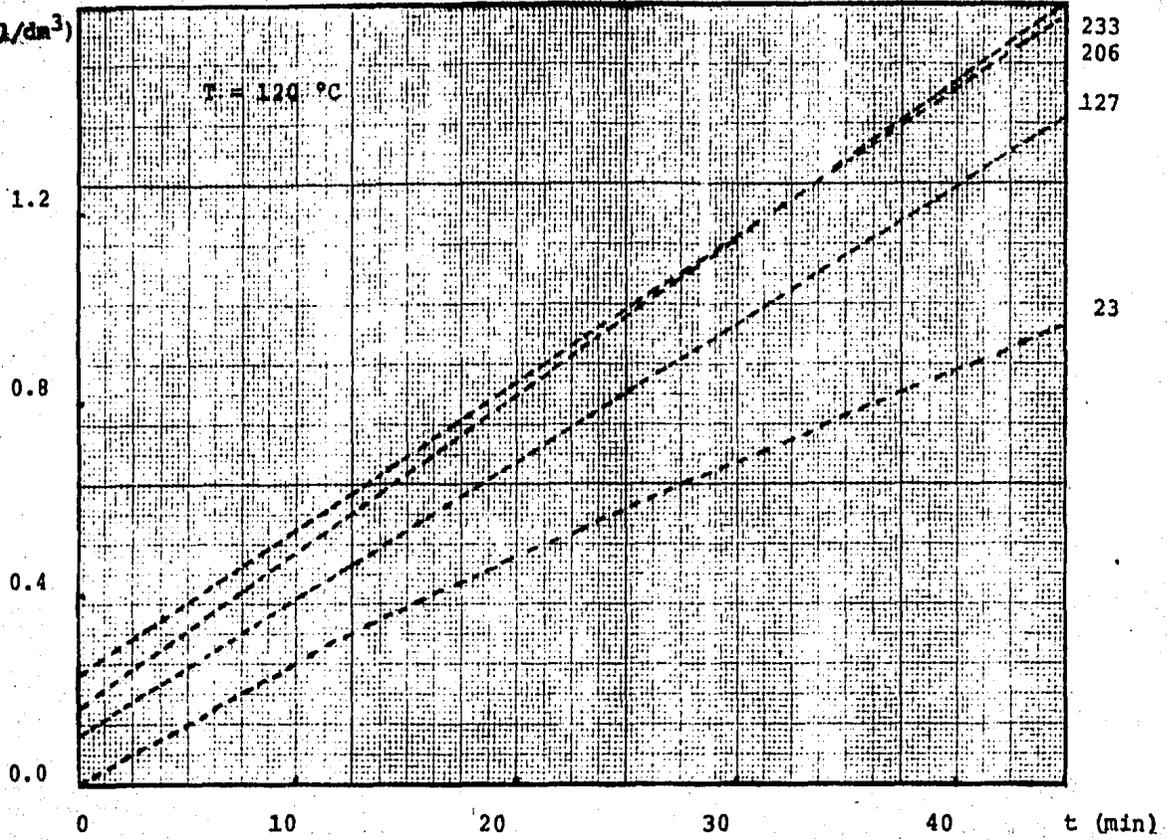


FIGURA 4.3 Concentración de producto vs.tiempo a diferentes flujos,
(Ajustados por regresión múltiple)
T = 120 °C

b) Obtención de los valores del coeficiente de transferencia de masa (K_1).

Una vez conocidas las expresiones analíticas de las curvas experimentales como una función del tiempo, es decir:

$$C_c = f(t) \dots \dots \dots (4.12)$$

puede obtenerse la expresión de la variación de la concentración de acetato de cellosolve con respecto al tiempo, por medio de la primera derivada de (4.12), esto es:

$$d(C_c)/dt = f'(t) \dots \dots \dots (4.13)$$

Involucrando la concentración del catalizador (C_R), se conocen los valores de la rapidez de reacción (R) a cierto t de reacción:

$$R = \frac{d(C_c)/dt}{C_R} \dots \dots \dots (4.14)$$

Para conocer la concentración en la superficie del catalizador (C_s), se utiliza la ecuación (4.4):

$$C_s = (R/K')^{1/2} \dots \dots \dots (4.4)$$

Finalmente a través de la ecuación (4.9), se obtienen los valores puntuales del coeficiente de transferencia (K_1^i) para cada valor de (C_b) evaluado, de donde se obtiene el valor promedio del mismo (K_1).

En adelante, todos los valores de rapidez de reacción y de coeficiente de transferencia de masa estarán referidos a un tiempo de reacción de 20 minutos para evitar la influencia de la reversibilidad.

TABLA 4.10

$T = 90^{\circ}\text{C} : K' = 2.1850 \times 10^{-5} \text{ l}^2/\text{min} \cdot 9\text{mol} \cdot 9\text{cat}$

F (ml/min)	t (min)	R $\times 10^4$	Cb (mol/l)	Cs (mol/l)	K1 ₅ $\times 10^5$ (dm/min)	K1 ₅ $\times 10^5$ (dm/min)
23	15	1.220	5.046	2.363	0.253	0.241
	20	1.163	5.007	2.307	0.239	
	25	1.119	4.968	2.263	0.230	
127.5	15	2.862	4.964	3.619	1.182	1.234
	20	2.862	4.909	3.619	1.233	
	25	2.862	4.856	3.619	1.286	
206	15	3.597	4.862	4.057	2.484	2.744
	20	3.597	4.799	4.057	2.728	
	25	3.597	4.719	4.057	3.020	
233	15	2.275	4.989	3.227	0.717	0.685
	20	2.179	4.938	3.158	0.680	
	25	2.107	4.887	3.105	0.657	

$K_1 \times 10^5$
(dm/min)
2.744

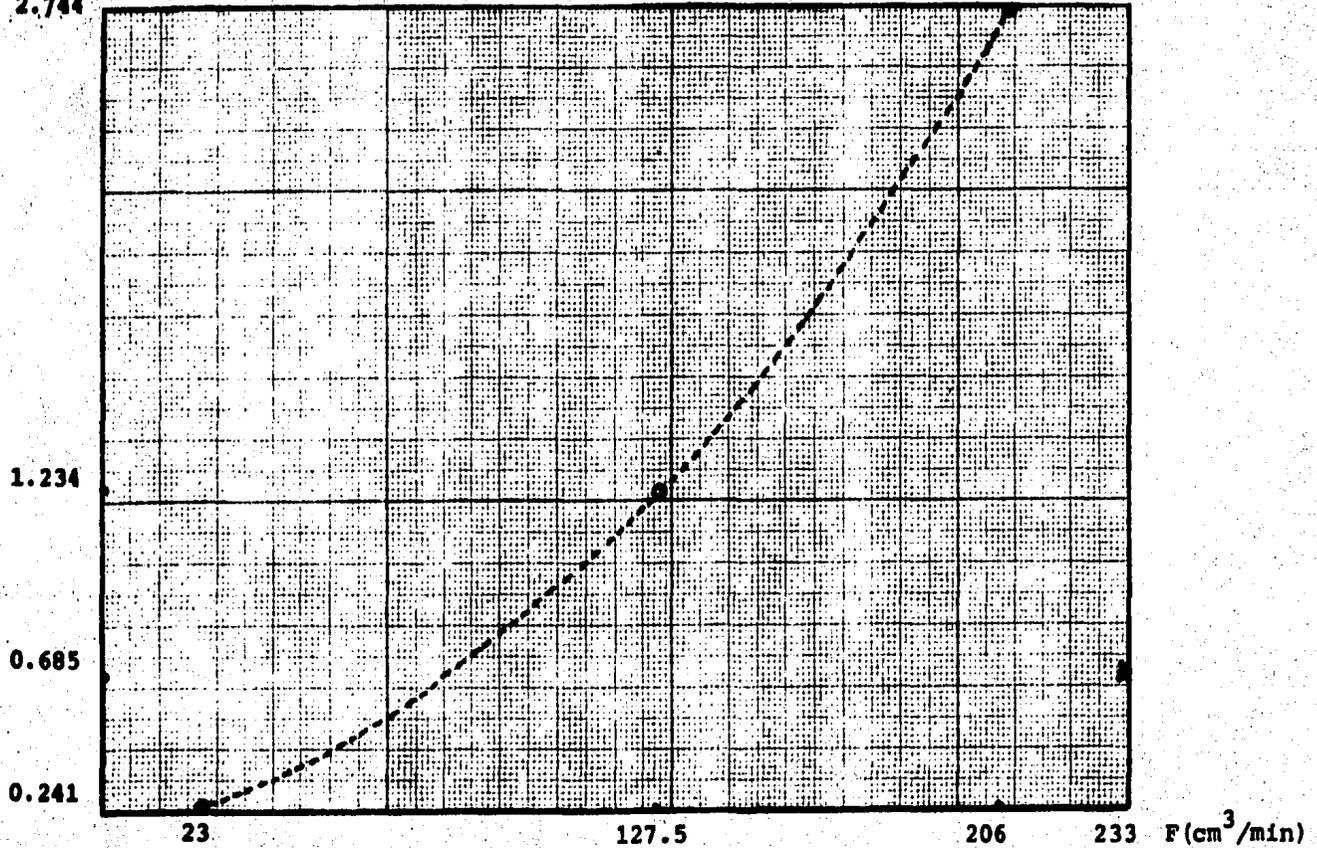


FIGURA 4.4 Coeficiente de transferencia de masa vs. flujo.
 $T = 90^\circ\text{C}$
 $t_{\text{reac}} = 20 \text{ min.}$

TABLA 4.11

$T = 105^{\circ}\text{C} : K' = 3.93 \times 10^{-5} \text{ lt}^2 / \text{min} \cdot \text{g mol} \cdot \text{g cat}$

F (ml/min)	t (min)	R_4 $\times 10^4$	C_b (mol/lt)	C_s (mol/lt)	K_{15} $\times 10^5$ (dm/min)	K_{15} $\times 10^5$ (dm/min)
23	15	4.989	4.820	3.563	2.205	2.222
	20	4.810	4.706	3.498	2.213	
	25	4.676	4.605	3.449	2.248	
127.5	15	4.760	4.826	3.480	1.965	1.960
	20	4.588	4.726	3.417	1.947	
	25	4.459	4.626	3.368	1.970	
206	15	5.622	4.629	3.782	3.688	4.272
	20	5.622	4.515	3.782	4.261	
	25	5.622	4.424	3.782	4.865	
233	15	6.007	4.688	3.909	4.286	5.044
	20	6.007	4.580	3.909	4.977	
	25	6.007	4.478	3.909	5.869	

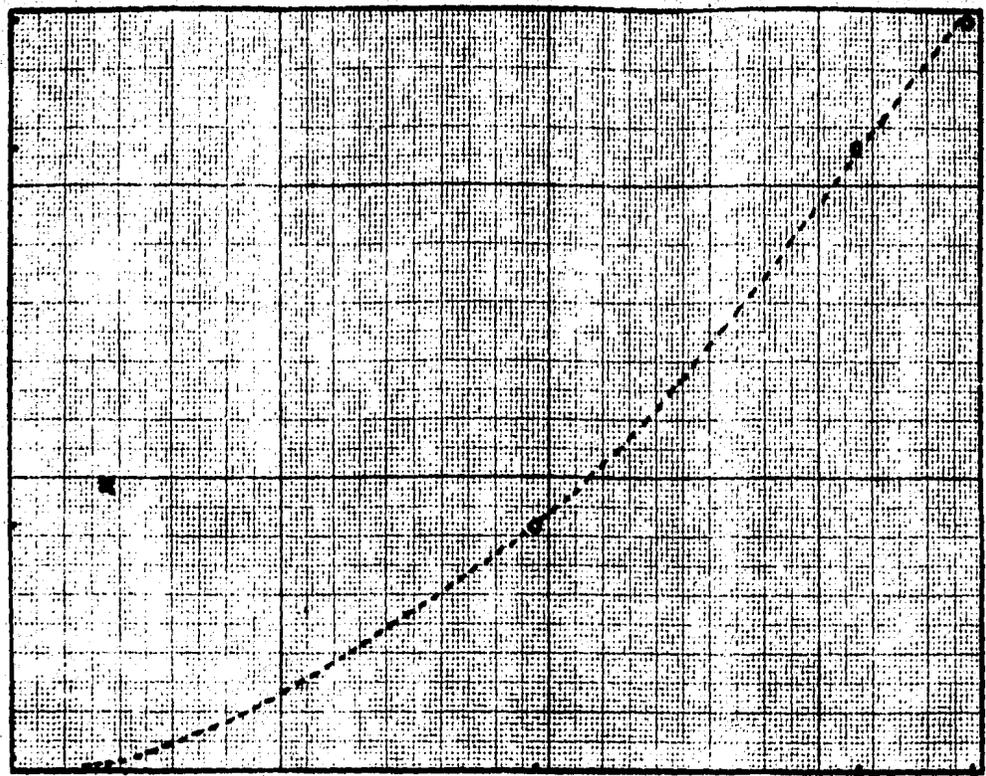
$K_1 \times 10^5$
(dm/min)

5.044

4.272

1.960

0.530



23

127.5

206

233

F (cm³/min)

FIGURA 4.5

Coefficiente de transferencia de masa vs. flujo.

T = 105°C

t_{reac} = 20 min.

TABLA 4.12

T = 120°C : $K' = 6.7602 \times 10^{-5} \text{ lt}^2/\text{min} \cdot 9\text{mol} \cdot 9\text{cat}$

F (ml/min)	t (min)	R^4 $\times 10^4$	C_b (mol/lt)	C_s (mol/lt)	K_{15} $\times 10^5$ (dm/min)	K_{15} $\times 10^5$ (dm/min)
23	15	5.749	4.729	2.916	1.762	1.800
	20	5.544	4.586	2.864	1.788	
	25	5.396	4.445	2.825	1.851	
127.5	15	7.698	4.586	3.374	3.530	4.116
	20	7.698	4.437	3.374	4.025	
	25	7.698	4.291	3.374	4.792	
206	15	8.301	4.364	3.504	5.364	6.678
	20	8.301	4.207	3.504	6.562	
	25	8.301	4.073	3.504	8.107	
233	15	8.839	4.416	3.616	6.138	8.284
	20	8.839	4.234	3.616	7.945	
	25	8.839	4.072	3.616	10.768	

$K_L \times 10^5$
(dm/min)

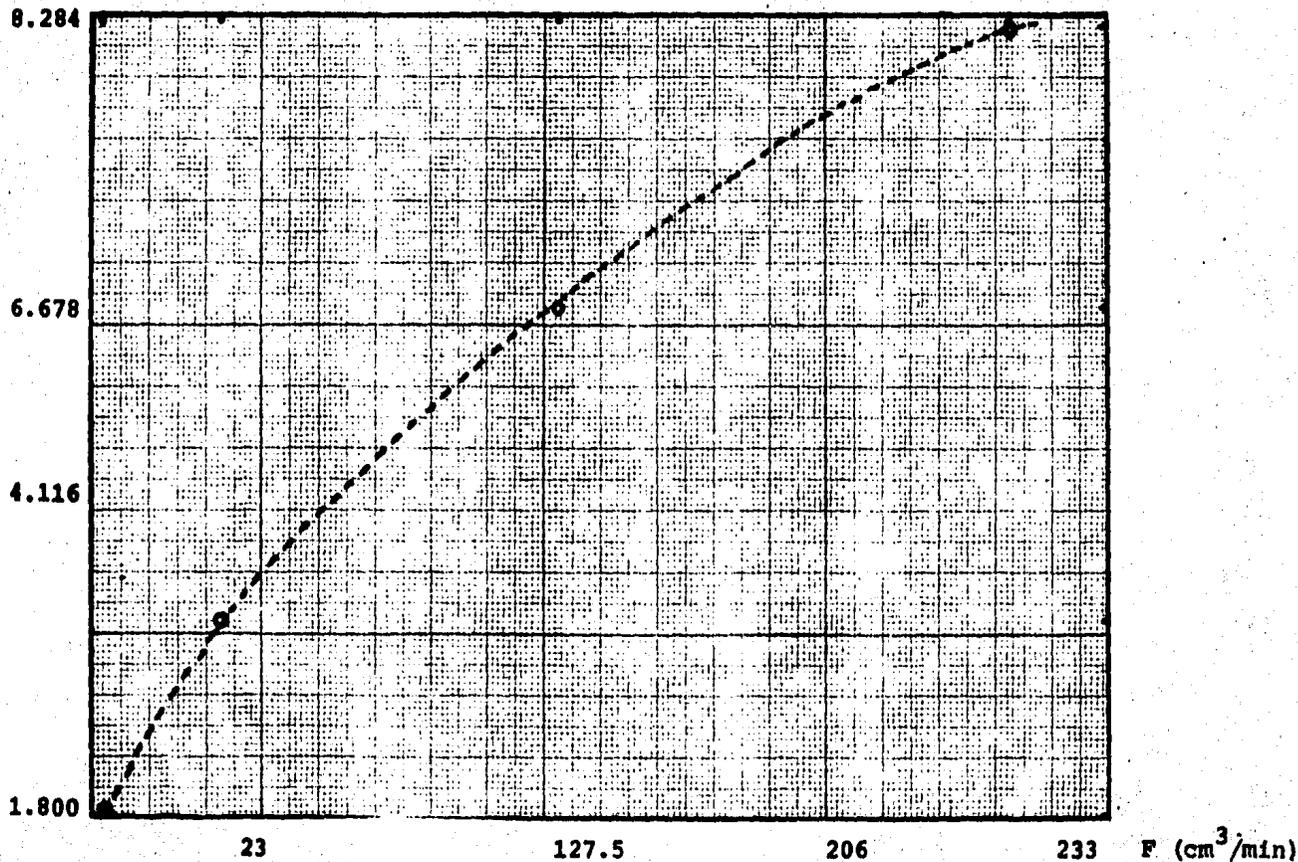


FIGURA 4.6 Coeficiente de transferencia de masa vs. flujo.
 $T = 120^\circ\text{C}$
 $t_{\text{reac}} = 20 \text{ min}$

c) Efecto de la transferencia de masa sobre la rapidez de la reacción

El efecto de la transferencia de masa puede apreciarse - en el gradiente de concentraciones que se genera al existir - una resistencia al flujo de reactivos y productos, desde el - seno de la mezcla reaccionante hacia la superficie de las par - tículas que conforman el lecho catalítico, a través de la ca - pa estática que rodea a cada partícula de resina.

Mientras mayor sea la resistencia a la transferencia de masa, mayor será el gradiente de concentraciones mencionado - anteriormente. Refiriéndonos en específico a una especie reac - tante, la concentración de ésta en la superficie del cataliza dor, será siempre menor que en el seno del fluido, lo que pro - voca una disminución en el valor de la rapidez de reacción.

Lo anterior puede apreciarse en la siguiente tabulación - y gráficos, donde se muestran en primer término los perfiles comparativos entre la concentración de reactivo en el seno - del fluido y en la superficie del catalizador respecto al flu - jo de la mezcla reaccionante, a las diferentes temperaturas - de operación.

Se incluye además, un gráfico sobre la diferencia de ra - pideces de reacción, respecto al flujo de mezcla, a las dife - rentes temperaturas experimentales. Esta diferencia se obtuvo, calculando la rapidez de reacción en ausencia de fenómenos de resistencia a la transferencia de masa, ecuación (4.2):

$$R^* = K.A_m.C_s^{*2} \dots \dots \dots (4.2)$$

siendo $C_s^* = C_b$

y la rapidez de reacción real, a partir de la ecuación (4.3):

$$R = K_1.A_m.(C_b - C_a) \dots \dots \dots (4.3)$$

por lo que:

$$\Delta R = R^* - R \dots \dots \dots (4.15)$$

T (°C)	F (ml/min)	C _b _a (mol/l)	C _s _a (mol/l)	K ₁₅ x 10 ⁵ (dm/min)	R ₄ x 10 ⁴	K' ₅ x 10 ⁵	R* ₄ x 10 ⁴	x 10 ⁴	% decaim.
90	23	5.007	2.307	0.241	1.171	2.185	5.478	4.307	78.6
	127.5	4.909	3.619	1.234	2.865		5.265	2.400	45.6
	206	4.790	4.057	2.744	3.620		5.013	1.393	27.8
	233	4.938	3.158	0.685	2.195		5.328	3.133	58.8
105	23	4.706	3.498	2.222	4.832	3.930	8.704	3.872	44.5
	127.5	4.726	3.417	1.960	4.618		8.779	4.161	47.4
	206	4.515	3.782	4.272	5.636		8.012	2.376	29.7
	233	4.580	3.909	5.044	6.092		8.245	2.153	26.1
120	23	4.586	2.864	1.800	5.579	6.760	14.218	8.639	60.8
	127.5	4.437	3.374	4.116	7.876		13.309	5.433	40.8
	206	4.207	3.504	6.678	8.450		11.965	3.515	29.4
	233	4.234	3.616	8.284	9.215		12.119	2.904	24.0

C_a
($g\text{mol}/\text{dm}^3$)

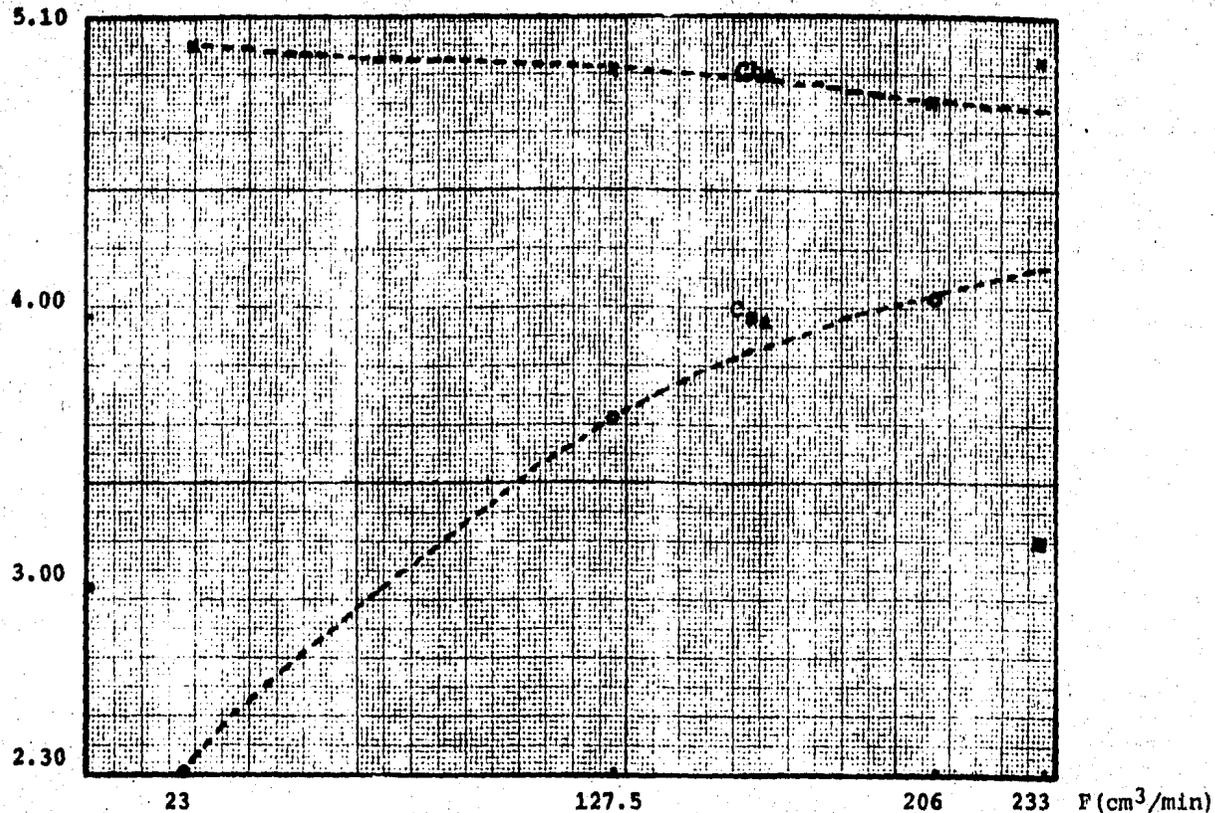


FIGURA 4.7 Concentración de reactivo en el seno del fluido (C_b) y en la superficie del catalizador (C_s) vs. flujo.

$T = 90^\circ\text{C}$
 $t_{\text{reac}} = 20 \text{ min}$

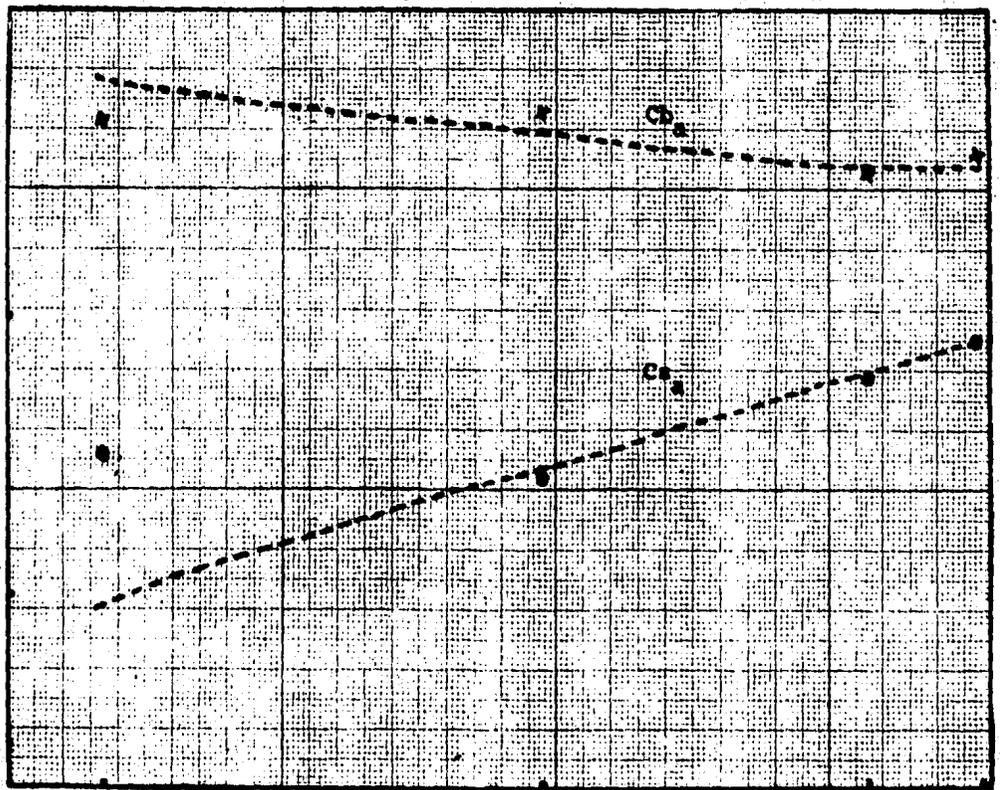
Ca
(gmol/dm^3)

5.10

4.00

3.00

2.30



23

127.5

206

233

F (cm^3/min)

FIGURA 4.8 Concentración de reactivo en el seno del fluido (C_b) y en la superficie del catalizador (C_s) vs. flujo.

$T = 105^\circ\text{C}$

$t_{\text{reac}} = 20 \text{ min}$

C_a
($9\text{mol}/\text{dm}^3$)
5.10

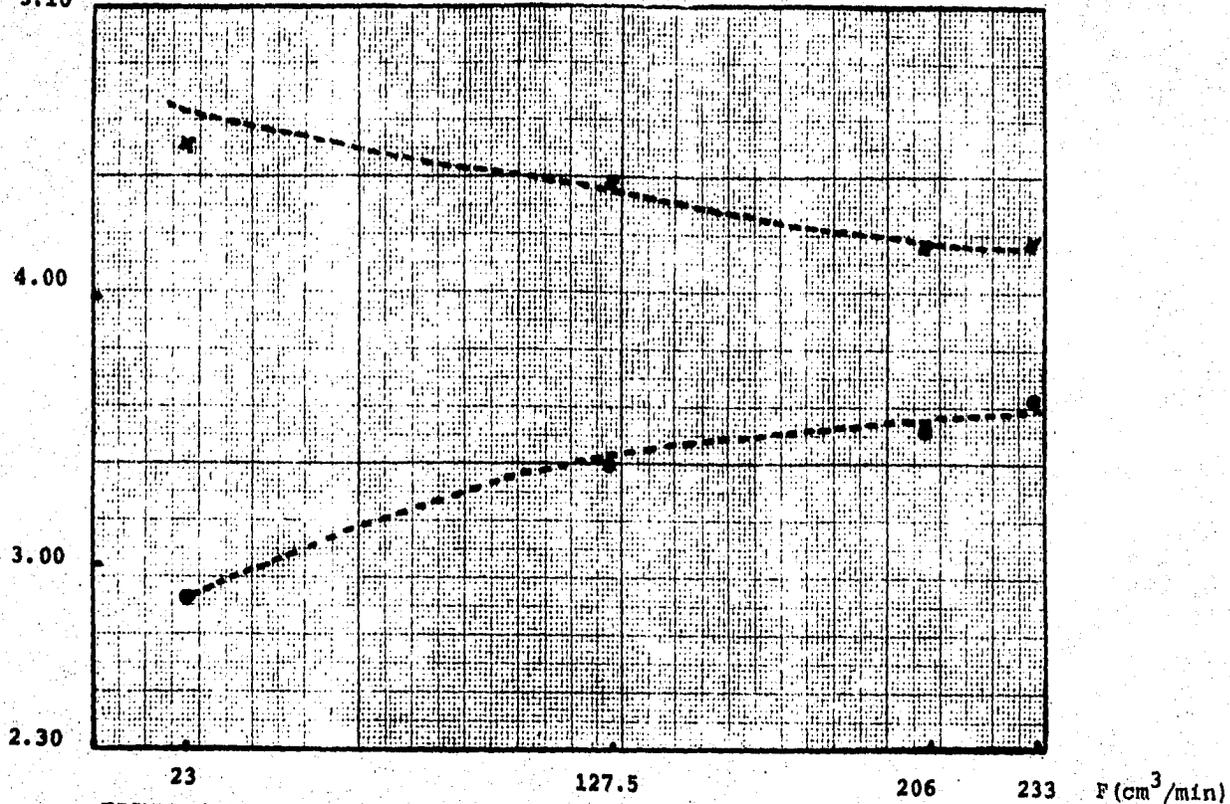


FIGURA 4.9 Concentración de reactivo en el seno del fluido (C_b) y en la superficie del catalizador (C_s) vs. flujo.
 $T = 120^\circ\text{C}$
 $t_{\text{reac}} = 20 \text{ min}$

$\Delta R \times 10^4$
(9mol/min.9cat)

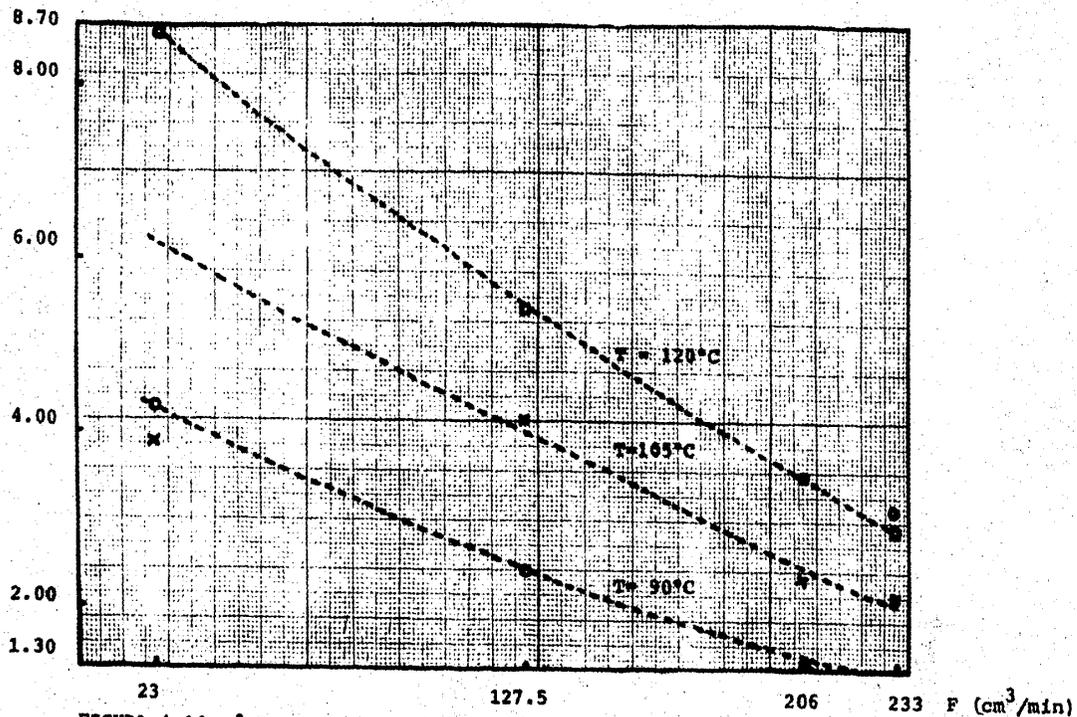


FIGURA 4.10 ΔR vs. flujo a diferentes temperaturas.

$t_{\text{reac}} = 20 \text{ min}$

Ya en la figura 4.10 puede apreciarse el efecto de la temperatura en la transferencia de masa, y por tanto en la rapidez de reacción, sin embargo en el gráfico siguiente es más evidente, al resumirse las gráficas de coeficiente de transferencia de masa (K_1), respecto al flujo a las tres temperaturas de operación.

$K \times 10^5$
(dm/min)

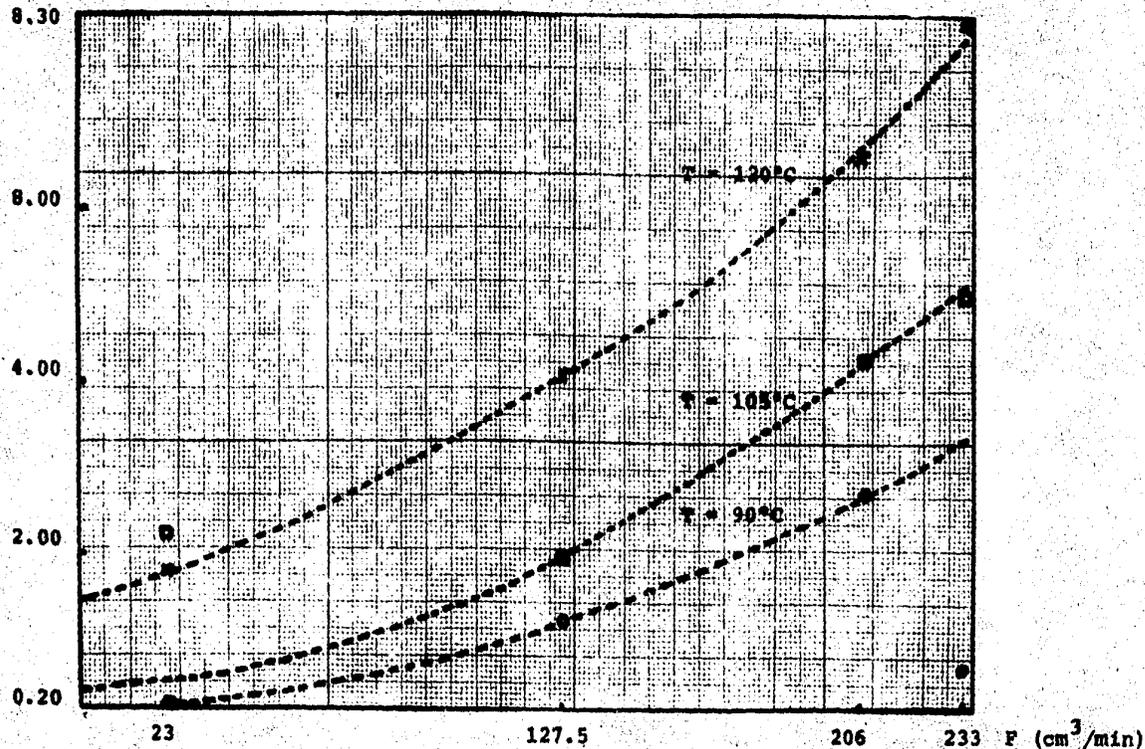


FIGURA 4.11 Coeficiente de transferencia de masa vs. flujo a diferentes temperaturas:

$t_{\text{reac}} = 20 \text{ min}$

CAPITULO 5**CONCLUSIONES**

CONCLUSIONES

A través del presente trabajo experimental, pudo cubrirse el objetivo planteado en un principio, es decir, el contar con los valores del coeficiente de transferencia de masa externa a diferentes condiciones de flujo y temperatura para la reacción de transesterificación del acetato de cellosolve, -- con lo cual queda en evidencia lo siguiente:

- A pesar de que el sistema experimental solo permite -- operar a condiciones de flujo bajas, se puede apreciar que a estas condiciones existe una influencia muy fuerte de la transferencia de reactivos y productos del seno del fluido a la superficie del catalizador, en la rapidez de reacción (FIGURAS 4.4, 4.5 y 4.6).

Lo anterior se pone de manifiesto con porcentajes de decaimiento de la rapidez de reacción, de hasta un 78% respecto al valor que tendría en ausencia de interferencias por fenómenos de transferencia de masa (TABLA 4.13).

- La transferencia de masa se favorece, como era de esperarse, a condiciones de flujo altas, siendo directamente dependiente el valor del coeficiente de transferencia respecto al valor del flujo de mezcla reaccionante (FIGURA 4.11). Sin embargo, debido a limitaciones en el equipo experimental, no se logró alcanzar las condiciones de flujo en las cuales el Coeficiente de transferencia (K_1), tomará su valor límite y sea independiente del aumento en el valor del flujo.

También a este respecto, pueden apreciarse los --

perfiles de concentración en el seno del fluido, respecto a la concentración en la superficie del catalizador, conforme aumentan las condiciones de flujo (FIGURAS 4.7, 4.8 y 4.9). Se confirma de esta forma el hecho de que a una mayor turbulencia en la mezcla reaccionante, la concentración en la superficie del catalizador tiende al valor de la concentración en el seno del fluido, al favorecerse la transferencia de masa.

- En la gráfica de R vs. flujo a las diferentes temperaturas de operación (FIGURA 4.10), puede apreciarse como el fenómeno de transferencia de masa obstaculiza en mayor grado la conversión de reactivos a productos, -- conforme la temperatura de reacción aumenta.

Por otra parte se detectó una dependencia del coeficiente de transferencia de masa (K_1) respecto a la temperatura de reacción, siendo esta interrelación directa, es decir a mayor temperatura, mayor el valor de K_1 (FIGURA 4.11).

El fenómeno de transferencia de masa en catálisis heterogénea principalmente sólido-líquido, es un fenómeno poco estudiado como pudo comprobarse en la revisión bibliográfica realizada sobre este tema, sin embargo, experimentalmente resulta ser un factor con una influencia muy grande sobre la conversión de reactivos a productos, específicamente en el valor real de la rapidez de reacción.

Por todo lo anterior, la hidrodinámica del reactor es determinante en el diseño del mismo, y según la experiencia de este trabajo, un diseño tubular del reactor para este sistema catalítico sólido-líquido, no es el más eficiente para lograr

maximizar el valor de la rapidez de reacción, recomendándose para ello un diseño de tanque agitado, en particular con el catalizador contenido en canastillas fijas, con objeto de promover una transferencia de masa eficiente.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- AMBERLIST 15, Synthetic Resin Catalyst; Technical Bulletin; Rhom and Haas Co.; 1978.
- 2.- AMBERLITE ION EXCHANGE RESINS LABORATORY GUIDE; Rhom and Haas Co.; PA 19105.
- 3.- Argüello, Licea, T.; CATALISIS CON RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO (TESIS); Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM; 1981.
- 4.- CA : 93:132726w
- 5.- CA : 94:16327p
- 6.- CA : 94:47988j
- 7.- CA : 94:66414k
- 8.- CA : 95:169841x
- 9.- Hobson, M. and Thodos, G.; MASS TRANSFER IN THE FLOW OF LIQUIDS THROUGH GRANULAR SOLIDS; Chem. Eng. Pgres.; 45,8; 1949.
- 10.- Johnson, S.H. and Wright, H.N.; PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF DIETHYL ETHER ACETATES; U.S. Patent 3,700, 726; - 1972.
- 11.- Levario Lara, M.; PREPARACION DEL ACETATO DEL ETER ETILICO DEL ETILENGLICOL MEDIANTE EL EMPLEO DE UN CATALIZADOR SOLIDO (TESIS); Facultad de Química, UNAM; 1980
- 12.- Miguel, J., Hernández Luna, M. y Herce Vigil, J.L.; BASES PARA LA PREPARACION Y EMPLEO DE CATALIZADORES SOLIDOS; UNAM; 1983.

- 13.- Morrison and Boyd; QUIMICA ORGANICA; Fondo Educativo Interamericano; 1976.
- 14.- Payne, C.S.; PROGRAM CORRELATES DATA; Chem. Eng. ; July 28; 1980.
- 15.- Perry, R. and Chilton, C.; CHEMICAL ENGINEERS HANDBOOK; McGraw Hill; 1973.
- 16.- Pitochelli, A.R.; ION EXCHANGE CATALYSIS AND MATRIX - - EFFECTS; Rhom and Haas Co.; 1978
- 17.- Sato Matsumoto, J.Y.; ESTUDIO CINETICO DE LA TRANSESTERIFICACION CATALITICA HETEROGENEA ENTRE EL ETER ETILICO - DEL ETILENGLICOL Y EL ACETATO DE ETILO (TESIS); Facultad de Química, UNAM; 1983
- 18.- Satterfield, Ch.N.; MASS TRANSFER IN HETEROGENEOUS - - CATALYSIS; M.I.T. Press; 1970.
- 19.- Smith, J.M.; INGENIERIA DE LA CINETICA QUIMICA; Cia. Editorial Continental; 1980.
- 20.- Wilson, E.J. and Geankopolis, C.J.; LIQUID MASS TRANSFER AT VERY LOW REYNOLDS NUMBERS IN PACKED BEDS; Ind. Eng. - Chem., Fundamentals, 5, 9 ; 1966.