

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**

**EMPLEO DEL REACTOR EXPERIMENTAL A  
RECIRCULACION EN ESTUDIOS CINETICOS DE  
REACCIONES CATALITICAS HETEROGENEAS.**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A**

**ARIEL HECTOR VEGA PEREZ**

**MEXICO, D. F.**

**1974**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

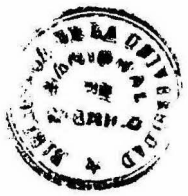
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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.

339

CLASS Texas  
ANO 1970  
PAGES W. T. #1  
PAGE \_\_\_\_\_  
S \_\_\_\_\_

342

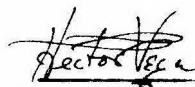


QUINQA

PRESIDENTE Prof. Enrique Garcia López  
Jurado asignado VOCAL Prof. Martín Hernández L.  
según el tema : SECRETARIO Prof. Jaime Noriega B.  
1er SUPLENTE Prof. Enrico Martínez S.  
2do SUPLENTE Prof. Rodolfo S. Mora V.

Sitio donde se desarrolló el tema: FACULTAD DE QUIMICA  
U.N.A.M.

Sustentante : Ariel Héctor Vega Pérez



Asesor del tema :Dr. Martín Hernández Luna





A mis padres,  
hermanos y  
esposa.

A la memoria de mi  
tía Ma. de la Luz Pérez,  
que me dió la luz de las  
letras.

Con mi agradecimiento a  
los profesores:

Martín Hernández Luna

Enrico Martínez Sáenz

Jaime Noriega Bernechea

## I N D I C E .

Introducción	1
Capítulo 1.- Modelos de reacciones catalíticas	4
1.1.- Introducción	5
1.2.- Desarrollo histórico	9
1.3.- Modelos generales de velocidades de reacción	11
1.4.- Modelo de función de potencias	13
1.5.- Métodos prácticos de obtención de datos cinéticos cuando se tienen reacciones complejas	15
1.5.1.- Exceso de reactivo	15
1.5.2.- Velocidad de reacción inicial	15
1.5.3.- Casos complejos	15
1.6.- Modelos matemáticos de reacciones heterogéneas	16
1.6.1.- Reacciones heterogéneas sencillas	22
1.7.- Reacciones heterogéneas complejas	26
1.8.- Teoría de reacción a régimen permanente	30
1.9.- Determinación experimental de $\Omega_2$	37
1.10.- Aplicación a la examinación de secuencia de pasos	38
Capítulo 2.- El Reactor a Recirculación	41
2.1.- Introducción	42
2.2.- Tratamiento matemático del reactor a Recirculación	42
2.3.- Consideración de los gradientes de transferencia en un reactor catalítico a recirculación	51
2.3.1.- Procedimiento de corrección	55
2.3.2.- Ejemplo de aplicación de la corrección para la oxidación de $\text{SO}_2$	56

Capítulo 3.- Instalaciones experimentales para estudiar reac_	
ciones catalíticas heterogéneas	61
3.1.- Introducción	62
3.2.1.- Deshidratación de 1-hexanol y di-n hexyl	62
3.2.2.- Equipo	64
3.2.3.- Procedimientos	66
3.2.4.- Resultados	67
3.2.5.- Interpretación de resultados	67
3.2.6.- Análisis estadístico	68
3.3.1.- Deshidratación de etanol y éter dietílico	72
3.3.2.- Variables	72
3.3.3.- Aparato experimental	72
3.3.4.- Procedimiento	74
3.3.5.- Interpretación de resultados	76
3.4.- Hidrogenación de etileno	79
3.4.1.- Aparato	79
3.4.2.- Procedimiento de la operación semi-intermitente	80
3.4.3.- Resultados experimentales	81
3.5.- Hidrogenólisis de tiofeno	85
3.5.1.- Aparato experimental	86
3.5.2.- Resultados	88
3.6.- Análisis de los sistemas descritos	92
3.6.1.- Ventajas del reactor a recirculación	94
3.6.2.- Desventajas	95
3.6.3.- Análisis estadístico	97
Capítulo 4.- Bombas de recirculación	99
4.1.- Bomba metálica para trabajar a presión	100
4.1.1.- Ventajas y desventajas	102

4.2.-	Bomba de vidrio para la circulación de gases	103
4.2.1.-	Comparación con el modelo de Francis	106
4.3.-	Bomba no contaminante	106
4.3.1.-	Ventajas y desventajas	109
4.4.-	Diseño de una bomba para usarse en un reactor a recirculación	110
Conclusiones		117
Bibliografía		120

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

A	Definida por la ecuación (2-32)
$A_i$	Especies químicas
a	Intermediarios generados en una reacción
$B'_j$	Especies involucradas en una reacción global
$b_j$	Especies involucradas en todo el mecanismo de la reacción
$C_i$	Concentración de la especie química $A_i$ g. mol/l
$C_R$	Concentración de reactivo g. mol/l
$C_P$	Concentración de producto g. mol/l
$C_P$	Capacidad calorífica molar cal/mol $^{\circ}K$ ecuación (2-27)
$C_T$	Concentración total de componentes en fase fluida g.mol/l
F	Gasto molar de alimentación g. mol/hr.
$F_k$	Gasto molar de alimentación de especie clave g. mol/hr.
$F'_n$	Número total de moléculas de intermediarios
G	Energía libre de Gibbs cal
$\Delta H$	Calor molar de reacción cal/g. mol
h	Coefficiente de transferencia de calor cal/hr. cm. $^{\circ}C$
$i_i$	Intermediarios en una reacción página 30
$k_{c_i}$	Coefficiente de transferencia de masa cm./hr.
k	Constante de velocidad de reacción
$k'$	Constante de velocidad de adsorción o desorción pág. 67
$k''$	Constante de velocidad de reacción en la superficie pág 68
$k_0$	Constante de proporcionalidad página 55
$K_j$	Constante de equilibrio
L	Moles de centros activos por unidad de volumen del catalizador página 67

$N_i, n_i$	Número de moles de la especie $i$
$N_T$	Número total de moles
$n'$	Moléculas de intermediarios por paso de un mecanismo de reacción.
$N$	Reacciones independientes de un mecanismo Ecuación (1-51)
$p_i$	Presión parcial del componente $i$ mm. Hg ó atm.
$P$	Presión total mm. Hg ó atm.
$q$	Gasto molar de recirculación mol/hr.
$Q_F$	Gasto volumétrico de alimentación l/hr.
$Q_q$	Gasto volumétrico de recirculación l/hr.
$R$	Relación de recirculación
$r$	Velocidad de reacción global g. mol/l hr. ó g.mol/g cat.hr
$r_s$	Velocidad de reacción a régimen permanente cap. 1
$r_t$	Velocidad de reacción a régimen no permanente cap. 1
$r_w$	Velocidad de reacción g. mol/g. cat. hr. página 53
$r_s$	Velocidad de reacción por raso en un reactor a recirculación
$r_0$	Velocidad de reacción inicial
RPM	Revoluciones por minuto
$S$	Area específica externa de catalizador. ec. (2-30)
$s$	Pasos del mecanismo de una reacción global
$T$	Temperatura °K
$t$	Tiempo hr.
$V$	Volumen l.
$w$	Peso total del catalizador g.
$X_i$	Intermediarios, concentración de intermediarios g mol/l.
$x^i$	Fracción mol, fracción atómica
$x$	Conversión %



$\bar{Y}$	Vector de propiedades físicas del fluido definido en la página 54
$\bar{Y}_s$	$\bar{Y}$ en la superficie
$y_1$	Fracción mol en fase gaseosa
$y_k^0$	Fracción mol de la especie clave página 52
$\alpha$	Orden de reacción con respecto a $A_1$
$\beta$	Orden de reacción con respecto a $A_2$
$\Gamma$	Definida en la página 36
$\gamma$	Definida por la ecuación 1-74
$\delta$	Definida por la ecuación 1-74
$\bar{\delta}$	Vector definido en la página 54
$\Delta$	Variable de desviación definida en la ecuación (2-33)
$\eta$	Cambio fraccional de volumen, página 46
$k$	Constante de Boltzman
$M$	Energía libre molar cal/mol.
$\pi$	Definida por la ecuación (2-27)
$\hat{\rho}$	Coefficiente de correlación
$\tau$	"Espacio - tiempo" página 47
$\tau_R$	"Espacio - tiempo" para un reactor a recirculación
$\tau_T$	"Espacio - Tiempo" para un reactor tubular ideal
$\omega_1$	Coefficientes estequiométricos página 33
$\alpha_1$	Números estequiométricos página 33

## INTRODUCCION.

El hecho de que una gran parte de los procesos químicos industriales se lleven a cabo por medio de reacciones catalíticas heterogéneas, implica una necesidad permanente de estudiar y resolver los problemas que se presentan cuando se lleva a cabo una reacción de este tipo; problemas que tienen como característica una gran complejidad, ya que en un sistema catalítico heterogéneo no sólo se tienen presentes fenómenos químicos, sino que además aparecen fenómenos físicos como la transferencia de masa y calor entre la masa del fluido y la superficie externa del catalizador y el interior de la estructura porosa del sólido.

Esta situación obliga la necesidad de llevar a cabo este estudio por medio de modelos físicos y matemáticos que nos representen lo más cercanamente posible al fenómeno, pero que además, lo simplifiquen de tal manera que pueda analizarse fácilmente. La creación de modelos y la fundamentación de ellos en teorías, ha venido desarrollándose desde el siglo pasado a través de los trabajos de un gran número de investigadores.

Algunos de los modelos y procedimientos teóricos más aceptados, que se han desarrollado para el estudio de las reacciones catalíticas heterogéneas, son explicados y analizados en el primer capítulo de este trabajo, que tiene como fundamental objetivo la presentación de este tipo de armas para el estudio de estos sistemas. Sin embargo, como en el mismo capítulo se aclarará, no es posible aceptar un modelo sin su verificación experimental, que además -

nos permitirá hacerle mejoras a ese modelo, para lograr una mejor representación del fenómeno.

Poco a poco, se han ido desarrollando equipos experimentales para estudiar estos sistemas, y uno de los más modernos es el reactor experimental a recirculación, con el cual se han obtenido resultados satisfactorios, considerándose que este equipo es el mejor de los de su tipo.

Este sistema se presenta y analiza formalmente en el segundo capítulo, bajo el aspecto teórico, que deja claramente establecido el comportamiento del reactor en base al balance de materia. En este mismo capítulo vemos la posibilidad de convertir los datos que pueden obtenerse de un sistema de este tipo, como resultado de los efectos producidos por los fenómenos de transporte sobre la reacción química.

Sin embargo, para demostrar la superioridad del reactor experimental a recirculación, sobre otros sistemas del mismo tipo, no bastan las ventajas establecidas teóricamente en el segundo capítulo y es necesario analizar el comportamiento de estos sistemas en la práctica experimental, ya que sólo así podremos encontrar ventajas y desventajas prácticas. Esta comparación se desarrolla en el tercer capítulo, donde, además, hacemos un análisis estadístico de los resultados obtenidos en distintas equinas experimentales que, aunque no del todo completo, nos permite tener una idea de la concordancia entre los datos experimentales y un modelo matemático planteado en el primer capítulo que puede utilizarse en distintos casos.

equiños experimentales.

Finalmente, al observar las ventajas y desventajas -- prácticas del reactor experimental a recirculación, nos damos cuenta que la principal desventaja es la poca disponibilidad de un equipo para la recirculación de la corriente de productos, cuya versatilidad y buen funcionamiento nos permita trabajar con un sistema de este tipo. Debido a esto, nos avocamos a comentar, en un cuarto capítulo las bombas de recirculación ya mencionadas en la literatura y además, a lograr el diseño de una bomba que, aunque aún no se ha probado en la práctica, pretende eliminar las fallas presentadas en los artículos a que hacemos referencia; posee una gran versatilidad y no presenta problemas de corrosión, que son muy importantes en estos sistemas. Cabe mencionar que la parte medular de su funcionamiento sí se probó con resultados satisfactorios.

En el transcurso de este trabajo, los términos "velocidad de reacción" y "rapidez de reacción" se usan indistintamente, ya que, en nuestro idioma, su significado es el mismo.

C A P I T U L O 1

CAPITULO I.

MODELOS DE REACCIONES CATALITICAS.

1.1.- Introducción. Para casi cualquier sistema físico o químico, podemos contar con una representación física y matemática que sea precisa. Para una reacción química sucede lo mismo, ya que, aunque es difícil determinar en detalle el mecanismo de una reacción, siempre podemos obtener una representación matemática capaz de interpretarla con un buen rango de variables. Al final del siglo pasado, las teorías sobre reacciones químicas parecían tener ya una forma definitiva, cuando la "Ley de la Acción de Masas" se complementó con la "Ley de Arrhenius", de la energía de activación; sin embargo, al paso del tiempo esta forma final empezó a dejar sentir sus limitaciones, que pueden resumirse en dos muy importantes: la primera de ellas es el hecho de que toda reacción química se identificaba con una sola expresión estequiométrica de la reacción, y la segunda limitación se debe a que la ley de acción de masas presupone que no hay interacción apreciable entre las partículas involucradas directamente en la reacción y las partículas que a pesar de pertenecer al sistema no entran directamente en la reacción (o sea, que pueden considerarse estadísticamente independientes); tal es el caso de un catalizador o bien del recipiente mismo donde la reacción se lleva a cabo. Para que esto quede más claro, vamos a suponer que sólo existen sitios de idéntica actividad catalítica en la superficie de un catalizador del orden de  $10^{16}$  por  $\text{cm}^2$  ( $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ); consideremos ahora que un adsorbato cubre la décima parte de estos sitios ( $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ), lo cual puede considerarse una cobertura moderada. El espesor de la fase superficial será

del orden de  $10^{-8}$  cm en consistencia con el número de moléculas que caben por  $\text{cm}^2$  ( $10^{15}$ ). Por lo tanto, la concentración por volumen del adsorbato en la fase superficial será de  $10^{15} \times \frac{0.1}{10^{-8}} = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  que es comparable con la concentración molecular en un líquido, por lo que podemos decir que en el seno donde se lleva a cabo una reacción heterogénea, las moléculas son tan independientes de las que las rodean tanto como lo son las moléculas de un líquido entre sí.

Debido a este tipo de dificultades, el tratamiento matemático de las reacciones catalíticas es generalmente empírico; en este capítulo se intenta hacer una revisión y explicación de modelos matemáticos aplicables a este tipo de reacciones.

El término modelo ha sido usado en muchos aspectos de la Ingeniería Química; sin embargo, a pesar de manejarlo muy a menudo, nos es difícil dar una definición o explicación acerca de su uso. Podemos considerar que un modelo es una representación física ó matemática de algo observable y de interés para nosotros en el sentido de buscar su causa y poderlo reproducir, ya sea un fenómeno o un proceso, o el funcionamiento de una planta, etc.

De hecho, lo que trataremos, es sacar de la realidad un modelo físico, con simplificaciones que lo hagan más sencillo para poder representar esa realidad con un modelo matemático cuya resolución nos de un resultado verificable con la realidad. Si podemos obtener resultados repetidos dentro de nuestro rango de condiciones de observación, entonces nuestro modelo será bueno y probablemente nos represente esa realidad aún fuera de nuestro rango de condicio-

nes inicial. En caso de que esto no sucediera, sería necesario regresar a la realidad y quitar simplificaciones a nuestro modelo físico para obtener una mejor representación. Este proceso podemos observar en la fig. 1.

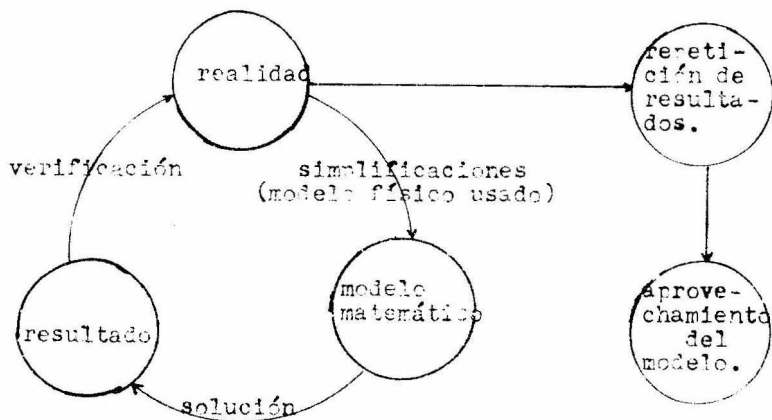


figura 1

El trabajo encaminado al desarrollo de modelos en la Ingeniería Química, se puede organizar en la siguiente forma: Los modelos que generalmente se desarrollan, pueden agruparse en 3 conjuntos anidados; el primero de ellos, o sea, el externo, contiene a los modelos de plantas químicas, que a su vez contienen al segundo conjunto que es el de los modelos de procesos, el cual, finalmente, contiene al conjunto de los modelos de los pasos físicos o químicos que se llevan a cabo en el proceso. Fig. 2.

Al análisis, un modelo de planta química (con implica-





figura 2

ciones económicas), requiere del conocimiento en detalle del comportamiento de los procesos que ocurren en la planta en cuestión, lo cual hace evidente la necesidad de desarrollar los modelos íntimos de la planta, o sea, los de los procesos que tienen que estar incluidos siempre en el modelo de la planta. Pero el desarrollo de modelos de proceso no puede llevarse a cabo sin recurrir a modelos capaces de describir precisamente los pasos físicos o químicos que -- tengan lugar dentro del proceso; éste es el conjunto interno de los mencionados anteriormente, y a él pertenecerán las actividades dirigidas a desarrollar modelos para las reacciones químicas (homogéneas o heterogéneas) o los fenómenos de transporte, que generalmente son más complejos. Fig. 3. De lo anterior podemos ver la importancia de estas actividades en el contexto general de la Ingeniería Quími-

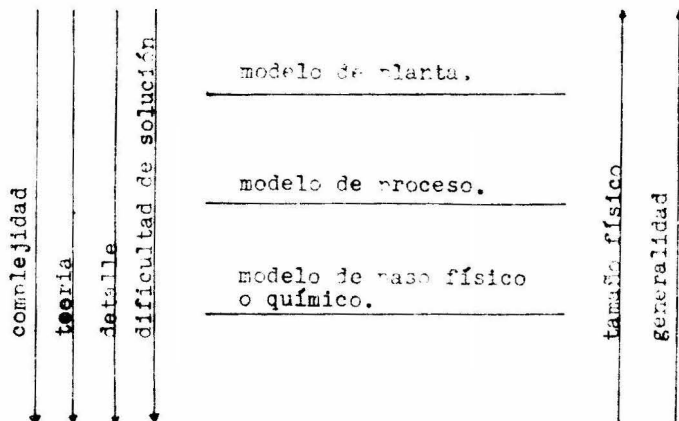


figura 3

ca.

1.2.- Desarrollo histórico. Los primeros investigadores que notaron efectos catalíticos e intentaron explicarlos, fueron Faraday (1), en 1834 y Berzelius (2), en 1836, que definieron un catalizador como una sustancia cuya presencia en la mezcla de reacción influye en la rapidez con la que se lleva a cabo ésta, sin ser consumida estequiométricamente, infiriéndose que la introducción del sólido ofrece otro camino al curso de la reacción. De hecho, Faraday concluyó que el sólido agrupaba y concentraba moléculas de reactivo en su superficie, resultando así un incremento en la velocidad, pero a pesar de que esta hipótesis fue considerada acertada por muchos años, a la luz de la información moderna se ve claramente que no tiene capacidad para explicar la se--

lectividad de catalizadores.

En 1904, Nernst y Bruner (3), sugirieron una teoría general basada en la suposición de que los reactivos se difunden a través de una película adsorbida en la superficie del sólido antes de entrar en contacto con éste, y la velocidad de difusión interfacial es mayor que la velocidad de difusión en la superficie; Bodenstein y Fink (4) mejoraron la teoría considerando que la película -- tiene espesor variable; esta teoría explica un caso extremo de control de la transferencia de masa sobre la velocidad de reacción global en un sistema heterogéneo.

Langmuir, en 1916 (5), demostró que las capas de adsorbatos tenían enlaces muy fuertes con algunas superficies sólidas metálicas; las capas cambian el comportamiento básico del metal debido a su alta estabilidad. Sus trabajos son la base de las teorías modernas sobre reacciones heterogéneas que, en términos generales, dividen una reacción catalítica en 3 pasos; el primero de ellos es la adsorción de moléculas reactivas en la superficie del catalizador para formar compuestos intermediarios con características químicas diferentes y que se arreglen o reaccionen entre sí en un segundo paso formando productos adsorbidos, los cuales, finalmente se desorben; también es necesario considerar que los reactivos y productos se difunden a través de la masa que rodea al catalizador, yendo hacia éste o alejándose de la superficie.

De hecho, este es, a grandes rasgos, el modelo físico aún aceptado generalmente para reacciones catalíticas. Esta teoría

ha ido perdiendo sus limitaciones con el paso del tiempo, debido a los trabajos de más investigadores. Por ejemplo, se ha demostrado que las superficies no son homogéneas en actividad catalítica y que existe una selectividad muy marcada de cada catalizador; también se ha demostrado que esa actividad catalítica se halla distribuida en diferentes puntos de la superficie en forma de centros activos distintos para cada especie.

Podemos mencionar el hecho de que Beech, Smith y Wheeler (6) encontraron que para la hidrogenación catalítica del etileno es importante la distancia que existe entre los átomos de níquel del catalizador.

En general, el interés de los investigadores modernos se ve dirigido últimamente a la física y química del estado sólido para poder desarrollar una nueva teoría que nos dé más luz sobre los procesos catalíticos. Sin embargo, hasta donde se ha avanzado, ha sido necesario desarrollar modelos matemáticos semi - empíricos, que en los siguientes apartados trataremos de analizar.

1.3.- Modelos generales de velocidad de reacción. En general, podemos considerar -  
mos considerar -  
dos tipos de modelos matemáticos para la interpretación de datos cinéticos. El más simple, es la representación de la "ley de acción de masas", que establece que la velocidad de reacción es proporcional al número de moléculas de la especie química que desaparece.

$$r = k C_1^x C_2^y$$

(1-1)

El segundo tipo de modelos matemáticos, es el llamado de Hougen y Watson, o bien, modelo hiperbólico, y tiene la siguiente forma:

$$r = \frac{k C_1 C_2}{1 + K_1 C_1 + K_2 C_2} \quad (1-2)$$

donde  $K_1$  y  $K_2$  son constantes que toman en cuenta los diversos pasos implicados en el mecanismo de la reacción. Este modelo es derivado de algunas hipótesis de reacciones a Régimen Permanente, y ha sido aplicado a reacciones gaseosas, enzimáticas y a reacciones catalíticas heterogéneas; para este último caso, Hougen y Watson perfeccionaron el mecanismo propuesto por Langmuir y Hinshelwood (7). Se critica mucho el uso de modelos más complejos que la ecuación (1-1) debido a que parecen ser un intento de leer demasiado en un conjunto de datos cinéticos que puede traer una gran cantidad de ruido que se representaría a través de constantes sin sentido, por lo que es necesario tomar en cuenta este peligro cuando se desea desarrollar un modelo cinético. Debe intentarse incluir tanta teoría como sea posible y después, probar la extrapolación por medio de experimentos.

Muchas veces, los errores en la lectura de datos se -- pueden deber a las condiciones en las cuales son medidos los datos, por ejemplo: para la oxidación del  $SO_2$  a  $752^\circ F$  se han desarrollado dos modelos matemáticos: el modelo del sitio sencillo, y el modelo de doble sitio, que representan los datos experimentales cuando se trabaja a presiones menores de 10 atm., pero en cambio, a presiones mayores, se tiene un error sustancial si se insiste en usar el modelo de doble sitio (8).

Por lo tanto, podemos decir que el concepto de modelo de rapidez de reacción debe considerarse más amplio, ya que para un sistema reaccionante pueden encontrarse varios modelos que concuerdan con los datos experimentales en distintos rangos de condiciones de experimentación. Entre estos modelos podrán encontrarse algunos puramente empíricos, otros basados en mecanismos de reacción supuestos y algunos entre estos dos extremos.

Aunque siempre tratamos de obtener el modelo más adecuado, lograrlo estará en función de la información con que se cuenta, el tiempo y el costo, ya que, si intentamos llegar a un modelo que explique incluso el mecanismo de reacción, muy probablemente necesitemos más tiempo y dinero.

Las ecuaciones (1-1) y (1-2), sólo pueden aplicarse a datos obtenidos de reactores diferenciales, ya que son representaciones directas de rapidez de reacción, por lo cual, si sólo contamos con datos obtenidos de un reactor integral, estos datos deben diferenciarse para que exista la posibilidad de compararlos directamente con nuestras ecuaciones, o bien, las ecuaciones deberán darse en forma integrada.

1.4.- Modelo de Función de Potencias (Power-function). Este tipo de modelo, ejemplificado con la ecuación (1-1), puede reducirse para sistemas con un sólo componente, a una forma fácilmente comparable con datos cinéticos, para determinar si el modelo es adecuado, y después, evaluar el orden de reacción y la constante de rapidez de reacción; ya

ra este caso, la ecuación (1-1) queda:

$$r = \frac{-d C_1}{d t} = k C_1^x \quad (1-3)$$

Para analizar datos con esta ecuación, podemos leer directamente la rapidez de reacción como la pendiente de una gráfica de concentración vs. tiempo y, después, graficando el logaritmo de la rapidez vs. el logaritmo de la concentración podemos obtener de la pendiente el orden de reacción, siempre y cuando los datos sean representados por una línea recta. También podemos integrar la ecuación graficando en forma adecuada, lo cual nos sirve para reconocer el modelo apropiado.

Por ejemplo, para este caso, es de sobra conocido que si al graficar  $\ln (C_1/C_{10})$  contra tiempo, obtenemos una recta, un modelo de primer orden es adecuado. Con la ecuación ya integrada, podemos usar otro camino; suponer un orden y calcular constantes -- con varios juegos de datos, si estas constantes demuestran serlo, -- el orden supuesto es cierto.

También puede utilizarse otro método de análisis de datos llamado "del tiempo de vida media". El tiempo de vida media es el tiempo requerido para que desaparezca la mitad de un reactivo. Esta cantidad permanece constante cuando el orden es uno y es una función de la concentración inicial si tenemos un orden distinto; -- por lo que, graficando datos de tiempo de vida media vs. concentración inicial, podremos encontrar el modelo adecuado.

Cada uno de estos procedimientos con sus ventajas y --

Desventajas han sido analizados ya por muchos autores como Laidler (7), Frost (8) y otros.

1.5.- Métodos prácticos de obtención de datos cinéticos cuando se tienen reacciones complejas.

1.5.1.- El primero de ellos consiste en usar un gran exceso de uno de los reactivos, de tal forma que su concentración permanezca prácticamente constante durante toda la reacción, por lo que la ecuación (1-1) queda:

$$r = k C_1^a C_2^b - k' C_1^c \quad (1-4)$$

y así pueden aplicarse ya los procedimientos anteriormente descritos.

1.5.2.- Una segunda forma de tratar datos para este caso, es utilizando velocidades de reacción iniciales, variando la concentración inicial de uno de los reactivos y midiendo la velocidad al tiempo cero, para analizar los datos de la forma ya descrita.

1.5.3.- Para casos más complejos, los procedimientos anteriores no son suficientes y para describir el sistema es necesario un grupo de ecuaciones diferenciales no lineales.

Sin embargo, todos estos modelos son prácticamente exclusivos de reacciones homogéneas y el tratarlos aquí ha tenido por objeto únicamente dar un panorama general de las técnicas de des-



rollo de modelos matemáticos para sistemas reaccionantes.

1.6.- Modelos matemáticos de Reacciones Heterogéneas. En general, para reacciones heterogéneas, hemos visto ya en el inciso 1.2 que el mecanismo generalmente aceptado es el propuesto por Langmuir y cuya representación matemática fué mejorada por Hougen y Watson y corresponde a la forma de la ecuación (1-2) llamada también "modelo hiperbólico". Por ejemplo, para casos en los que existen moléculas grandes y pequeñas de un gas reaccionando sobre un catalizador sólo, Rogers, Lih, y Hougen (10), proponen el siguiente modelo:

$$r = \frac{k_1 k_2 K_1 F_1 P_2}{(1 + K_1 F_1 + K_2 P_2)^2} + \frac{k_2 K_1 K_2 P_1 P_2}{(1 + K_1 F_1)(1 + K_1 F_1 + K_2 P_2)} \quad (1-5)$$

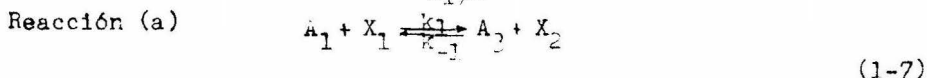
Donde  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes de rapidez de reacción.

Para entender cómo podemos desarrollar un modelo matemático, tomaremos como caso general una reacción de la forma



La ecuación (1-6) no nos representa el proceso catalítico, ya que no se ve involucrado el catalizador que provee los centros activos, es decir, la formación de intermediarios como los propuestos por Langmuir, y que a su vez se arreglan o reaccionan con más reactivos para formar productos que abandonan los sitios activos del catalizador y se incorporan a la fase fluida.

El posible mecanismo que explicaría la reacción, es el siguiente:



Donde  $x_1$  son los centros activos del catalizador no ocupados, y  $x_2$  son los centros activos ocupados.

Este mecanismo clarifica la idea de que mientras en -- una reacción se consumen centros activos, en la siguiente se regeneran. Por supuesto podemos decir que  $X_1 + X_2$  es el número total de -- centros activos que podemos representar por  $X_0$  proporcional a la masa de catalizador.

$$X_1 + X_2 = X_0 \quad (1-8)$$

Si consideramos que el número de centros activos es muy pequeño en relación con el número de moléculas de reactivo en la fase fluida, podemos suponer que existe un régimen permanente dinámico entre las especies adsorbidas y la fase fluida cercana a la superficie del catalizador. O sea que el tiempo del proceso de régimen no permanente por medio del cual la superficie del catalizador y la fase fluida interactúan, es muy pequeño comparado con la velocidad a la -- cual varían las concentraciones en la fase fluida. Esto es lo que se llama la aproximación del régimen permanente y que puede aplicarse fácilmente al sistema (1-7).

Todo lo anterior implica la invariancia con el tiempo de la concentración de los centros activos, establecidos por las ecuaciones (1-8) y (1-9).

$$\frac{dX_1}{dt} = - \frac{dX_2}{dt} = -k_1 C_1 X_1 + k_{-1} C_3 X_2 + k_2 C_2 X_2 - k_{-2} C_4 X_1 \quad (1-9)$$

Si resolvemos para  $X_1$  y  $X_2$ , obtenemos:

$$X_1 = \frac{X_0 (k_{-1} C_3 + k_2 C_2)}{k_1 C_1 + k_2 C_2 + k_{-1} C_3 + k_{-2} C_4} \quad (1-10)$$

$$X_2 = \frac{X_0 (k_1 C_1 + k_{-2} C_4)}{k_{-1} C_3 + k_2 C_2 + k_1 C_1 + k_{-2} C_4} \quad (1-11)$$

La rapidez de reacción neta para el régimen permanente puede determinarse de cualquiera de las 2 reacciones del sistema (1-7), escogiendo (a)

$$r_s = k_1 C_1 X_1 - k_{-1} C_3 X_2 \quad (1-12)$$

y sustituyendo (1-10) y (1-11) en (1-12) obtenemos:

$$r_s = X_0 \left( \frac{k_1 k_2 C_1 C_2 - k_{-1} k_{-2} C_3 C_4}{k_1 C_1 + k_2 C_2 + k_{-1} C_3 + k_{-2} C_4} \right) \quad (1-13)$$

La expresión (1-13) es demasiado compleja debido a la gran cantidad de constantes involucradas y su importancia radica en el hecho de que muestra la forma obtenida para un sistema en particular cuando ésta se deduce utilizando la aproximación del régimen permanente, o sea que el sistema es lo suficientemente reactivo para que el paso controlante lo sea la adsorción o la desorción de reactivos y productos respectivamente. Si no se aplica la aproximación del régimen permanente, las ecuaciones (1-8) y (1-9) nos dan:

$$dX_1/dt = -(k_1 C_1 + k_{-1} C_4 + k_{-1} C_3 + k_2 C_2) X_1 + X_0 (k_{-1} C_3 + k_2 C_2) \quad (1-14)$$

que tiene la forma:

$$dX_1/dt = -NX + Q$$

(1-15)

en la cual se suponen constantes las  $C_1$  durante el tiempo en el que varía  $X_1$ .

Integrando la ecuación (1-15) con para  $t=0$

$$X_1 = Q/N (1 - e^{-Nt}) + X_0 e^{-Nt} \quad (1-16)$$

Por lo que la velocidad de reacción para régimen no permanente queda:

$$r_t = r_s (1 - e^{-Nt}) + k_1 C_1 X_0 e^{-Nt} \quad (1-17)$$

De donde se ve claramente que cuando  $e^{-Nt} \ll 1$  se alcanza el régimen permanente, lo que implica que al menos una de las constantes de velocidad ( $k$ ) sea grande, de acuerdo a lo dicho anteriormente sobre la aproximación del régimen permanente.

Para lograr una simplificación a este tipo de modelos matemáticos, es muchas veces posible considerar que alguna constante de algún paso elemental es demasiado pequeña, comparada con las demás. Supongamos que la segunda reacción del sistema (1-7) es más lenta que la primera. Para poder seguir tomando en cuenta la suposición de régimen permanente, las constantes de velocidad tienen -- tal magnitud que la velocidad neta a la cual la reacción (a) se lleva a cabo es una muy cercana al equilibrio, de tal manera que la rapidez de la reacción global se mantiene igual, ya que aunque la reacción (b) tiene constante de velocidad mucho más pequeña, se lleva

a. cabo más lejos del equilibrio.

Por lo tanto, en la ecuación (1-13),  $k_1$  y  $k_{-1}$  son mucho mayores que  $k_2$  y  $k_{-2}$ , entonces, los términos en los cuales aparecen estas dos últimas en el denominador de la ecuación, pueden ser despreciados al compararlos con los demás; y la ecuación (1-13) se reduce a:

$$r_s = X_0 \left( \frac{k_2 C_2 - k_{-2} K_1 (C_4 C_3 / C_1)}{1 + K_1 (C_3 / C_1)} \right) \quad (1-18)$$

donde  $K_1 = k_1 / k_{-1}$ , o sea, la constante de equilibrio de la reacción (a)

En general, se han usado dos ideas fundamentales hasta ahora:

- i) La aproximación del régimen permanente, que implica la suposición de la constancia del número total de centros activos en el sistema.
- ii) Selección de un paso lento en el mecanismo de reacción.

Sin embargo, las suposiciones teóricas deben ponerse a prueba, pues se pretende representar la realidad, y la pretensión - debe verificarse; por ejemplo, podemos examinar la dependencia de - la rapidez inicial con la presión total, ya que este es uno de los medios más comunes para comparar por medio de datos experimentales, modelos rivales en el caso de sistemas gaseosos. El análisis puede llevarse a cabo escribiendo los modelos matemáticos en término de - su dependencia con la presión total; por ejemplo, para la dehidrogenación de alcoholes, hay dos modelos que se han considerado: uno de sitio doble

$$r = \frac{k K_e (p_e - p_a p_h / K_h)}{1 + K_e (p_e + K_a p_a + K_h p_h)} \quad (1-19)$$

y uno de sitio sencillo

$$r = \frac{k K_e (P_e - P_a P_h / K_h)}{(1 + K_e P_e + K_a P_a)} \tag{1-20}$$

Para la velocidad de reacción inicial  $r_0$  con una alimentación de alcohol puro, todas las presiones parciales de productos (etano e hidrógeno), son cero, y  $P_{a0} = y_{a0} P$ , donde  $P$  Presión total.

Por lo tanto, las ecuaciones (1-19) y (1-20) quedan:

Para el modelo de sitio doble

$$r_0 = \frac{k K_e P}{(1 + K_e P)^2} \tag{1-21}$$

y para el modelo de sitio sencillo

$$r_0 = \frac{k K_e P}{1 + K_e P} \tag{1-22}$$

A bajas presiones el denominador se simplifica a la unidad, y la velocidad inicial es lineal con la presión. A altas presiones, el denominador se acerca a  $K_e P$ , por lo que si la ecuación (1-21) es el modelo adecuado, la velocidad inicial se acercará a cero, mientras que en el caso de la ecuación (1-22) la velocidad inicial se acercará a una constante. Por lo tanto, al graficar  $r_0$  vs.  $P$ , el modelo de sitio doble será el adecuado si la gráfica presenta un máximo, y si presenta una asíntota horizontal, el modelo de sitio sencillo será el correcto.

Franckaerts y Froment (11) reportan los datos mostrados en la fig. 4, los cuales demuestran que el modelo de sitio doble es más adecuado que el de sitio sencillo.

Fig. 4.

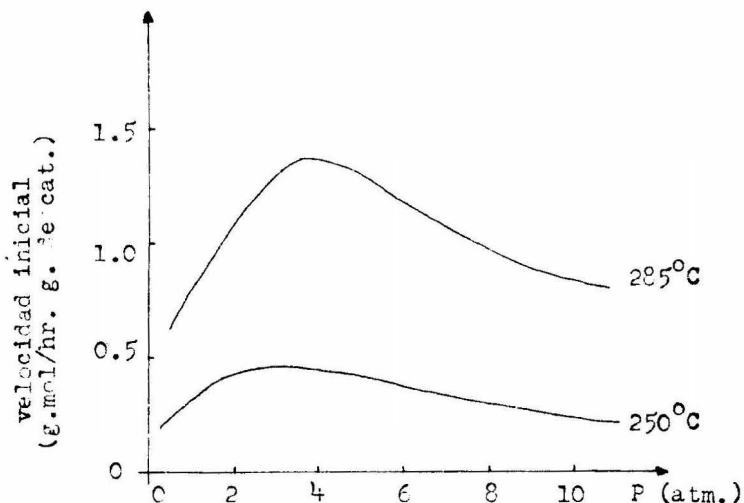
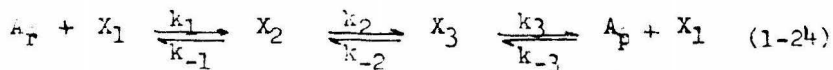


figura 4.- presión total vs. reacción inicial (rapidez) para la deshidrogenación del alcohol etílico.

1.6.1- Reacciones heterogéneas sencillas. Vamos ahora a analizar un caso sencillo con un mecanismo simple, considerando las simplificaciones hechas anteriormente:



Para este sistema reaccionante sencillo, proponemos el siguiente mecanismo:



Como podemos ver, sólo expresamos el mecanismo de Langmuir, o sea, adsorción, reacción y desorción. Para describir el régimen permanente (steady state) del sistema (1-24) establecemos:

$$X_1 + X_2 + X_3 \stackrel{-23-}{=} X_0$$

$$dX_1/dt = 0 = -(k_1 C_T + k_{-3} C_F) X_1 + k_{-1} X_2 + k_3 X_3$$

$$dX_2/dt = 0 = k_1 C_T X_1 - (k_{-1} + k_2) X_2 + k_{-2} X_3$$

$$dX_3/dt = 0 = k_{-3} C_F X_1 + k_2 X_2 - (k_{-2} + k_3) X_3 \quad (1-25)$$

Si la reacción controlara, esto implicaría que el paso lento es la conversión de  $X_2$  a  $X_3$ , por lo tanto, los procesos de adsorción y desorción son rápidos, y por consiguiente, muy cercanos al equilibrio.

En el esquema presentado por las ecuaciones (1-25),  $k_2 X_2$  es mucho menor que todos los demás términos, a excepción de  $k_{-1} X_2$ , pero,

$$k_1 C_T X_1 - k_{-1} X_2 = k_2 X_2 - k_{-2} X_3 \quad (1-26)$$

para garantizar una velocidad global de reacción única, además,

$$k_2 X_2 - k_{-2} X_3 = r_s \quad (1-27)$$

y si  $k_2 X_2 \gg k_{-2} X_3$  :

$$r_s = k_2 X_2 \quad (1-28)$$

la ecuación (1-25-c) puede reescribirse y tenemos:

$$X_2 = k_1 C_T X_1 / k_{-1} \quad (1-29)$$



cuando consideramos en el equilibrio a la adsorción, y

$$X_3 = (k_{-3}C_p/k_3) X_1 \quad (1-30)$$

para la desorción en equilibrio.

Sustituyendo estas dos últimas en (1-25-a), obtenemos:

$$X_2 = \frac{X_0(k_1/k_{-1}) C_r}{1 + (k_1/k_{-1}) C_r + (k_{-3}/k_3) C_p} \quad (1-31)$$

y la rapidez de reacción neta queda:

$$r_s = \left( \frac{K_p C_p}{1 + K_r C_r + K_p C_p} \right) k_2 X_0 \quad (1-32)$$

La forma de la ecuación (1-32) es el modelo típico de Langmuir - Hishelwood.

Como un ejemplo de la utilidad de la ecuación (1-32), podemos considerar el caso de la deshidrogenación de alcoholes secundarios, reportada por Claes & Lingers (12).

Esta reacción es en fase líquida sobre níquel y se puede suponer que todos los centros activos están ocupados por reactivo o producto, en cuyo caso,  $K_r C_r + K_p C_p \gg 1$ , y la ecuación (1-32) queda:

$$r_s = k_2 X_0 \left( \frac{K_r C_r}{K_r C_r + K_p C_p} \right) \quad (1-33)$$

y reorganizando la ecuación:

$$1/r_s = 1/k_2 X_0 (1 + K_p C_p / K_r C_r) \quad (1-34)$$

finalmente:

$$k_2 X_0 / r_s = 1 + (K_p / K_r) (C_p / C_r) \quad (1-35)$$

donde podemos ver que graficando  $k_2 X_0 / r_s$  vs.  $C_p / C_r$  podemos obtener una recta con pendiente dada por las constantes de adsorción y desorción. Debido a que la relación  $K_p / K_r$  es mucho mayor que 1, se puede deducir que los productos (cetonas) son más fuertemente adsorbibles por el níquel que sus respectivos alcoholes, además como  $K_p / K_r > 1$ , podemos tomar la ecuación (1-35) como sigue:

$$r_s = (k_2 X_0) (K_r / K_p) (C_r / C_p) \quad (1-36)$$

que es de primer orden con respecto a los reactivos hacia adelante, y también de primer orden la reacción inversa. Finalmente, en este ejemplo, cuya gráfica de datos experimentales es la figura 5, vemos cómo el mecanismo y el modelo matemático propuesto, coinciden con los datos experimentales. Hemos visto hasta ahora, cómo se puede proceder con un mecanismo de reacción para obtener con él un modelo

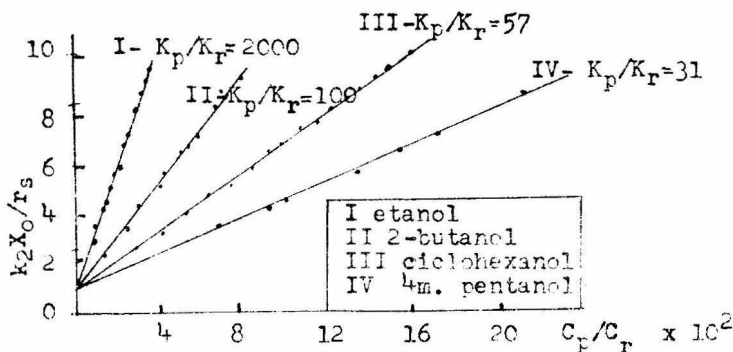


figura 5.-deshidrogenación de alcoholes secundarios

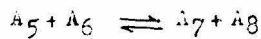
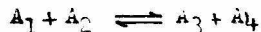
matemático apropiado, pero aún no hemos discutido un mecanismo complejo, que es lo que a continuación veremos.

1.7.- Reacciones heterogéneas complejas. Generalmente, en un sistema reaccionante, no vamos a poder tener especies puras, por lo que es necesario estudiar la reacción compleja que resulta por los varios componentes en los reactivos ya que, las interacciones entre los múltiples reactivos, intermediarios y productos al competir por la superficie del catalizador, pueden manifestar cambios de la velocidad global de la reacción.

Si un modelo cinético se basa en datos experimentales, obtenidos de reactivos puros, y también de mezclas de reactivos, -- puede ser usado más adecuadamente para predecir la magnitud y dirección de las interacciones y poder determinar las condiciones óptimas a las cuales se llevan a cabo las reacciones deseadas y se eliminan las paralelas sin importancia.

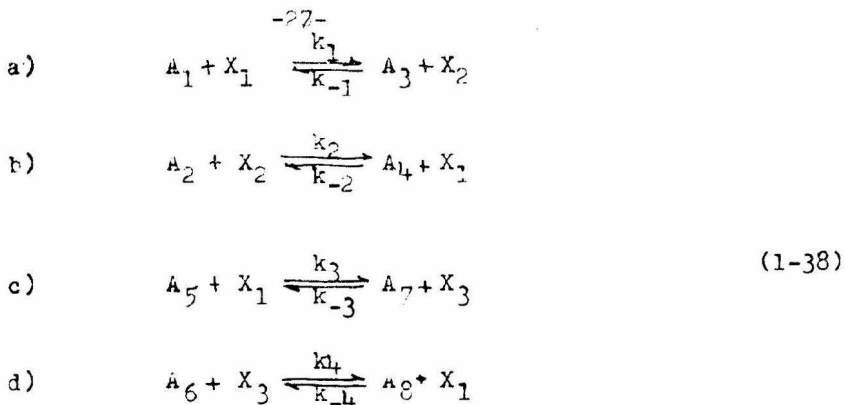
De hecho, el resultado principal de una mezcla de reactivos, es una competencia por los centros activos del catalizador, que puede expresarse de la siguiente forma:

Consideremos estas reacciones simultáneas.



(1-37)

y podemos suponer que se llevan a cabo por el siguiente mecanismo:



Donde podemos ver lo dicho anteriormente, ya que 2 reactivos compiten por los centros desocupados  $X_1$  para formar dos complejos distintos que después regeneran los centros activos desocupados.

Para resolver el sistema, nuevamente tiene que hacerse una suposición de régimen permanente y constancia de centros activos.

$$X_1 + X_2 + X_3 = X_0$$

$$dX_2/dt = 0 = k_1 C_1 X_1 - k_{-1} C_3 X_2 - k_2 C_2 X_2 + k_{-2} C_4 X_1 \tag{1-39}$$

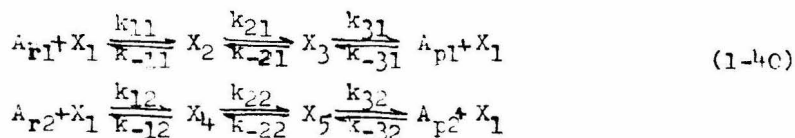
$$dX_3/dt = 0 = k_3 C_5 X_1 - k_{-3} C_7 X_3 - k_4 C_6 X_3 + k_{-4} C_8 X_1$$

De nuevo este sistema se resuelve como en casos anteriores para  $X_1$ ,  $X_2$ , y  $X_3$ , en términos de  $k_i$ ,  $C_i$  y  $X_0$ , y estas expresiones pueden sustituirse en las expresiones de velocidad de reacción de cualquiera de las reacciones y de ahí se desarrolla una velocidad global.

Este análisis hecho para 2 reacciones paralelas puede -

extenderse para  $m$  reacciones paralelas, donde las ecuaciones pueden tener una representación matricial, y su análisis se convierte en un problema de computación, aunque el formato general sea el mismo para todos los casos (13).

Para entender mejor las ideas planteadas y la forma de aplicarlas a datos cinéticos experimentales, vamos a estudiar la hidrogenación de tetralin y p-xileno, sobre níquel Raney, a 170 °C, reportada por Wangmier y Lungers (14). El orden de la reacción es 0 para cada uno de los reactivos aromáticos puros, y el mecanismo propuesto es el siguiente:



Por lo que el análisis de régimen permanente queda establecido así:

$$X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 = X_0$$

$$dX_2/dt = k_{11}C_{P1}X_1 - k_{21}X_2 + k_{-21}X_3 - k_{-11}X_2$$

$$dX_3/dt = k_{21}X_2 - k_{31}X_3 + k_{-31}C_{P1}X_1 - k_{-21}X_3 \quad (1-41)$$

$$dX_4/dt = k_{12}C_{P2}X_1 - k_{22}X_4 + k_{-22}X_5 - k_{-12}X_4$$

$$dX_5/dt = k_{22}X_4 - k_{32}X_5 + k_{-32}C_{P2}X_1 - k_{-22}X_5$$

y resolviendo este sistema en base a que el paso que controla las reacciones es el de desorción, obtenemos las siguientes expresiones

de velocidad:

$$r_{s1} = k_{31}X_0 \left( \frac{K_{21} K_{r1} C_{r1}}{K_{21}K_{r1}C_{r1} + K_{22}K_{r2}C_{r2}} \right) \quad (1-42)$$

$$r_{s2} = k_{32}X_0 \left( \frac{K_{22} K_{r2} C_{r2}}{K_{21}K_{r1}C_{r1} + K_{22}K_{r2}C_{r2}} \right)$$

donde  $K_{21}$ ,  $K_{r1}$ ,  $K_{22}$  y  $K_{r2}$ , son las constantes de equilibrio de los pasos que no controlan la reacción.

La velocidad de reacción global  $r_{s0}$  es la suma de  $r_{s1}$  y  $r_{s2}$ , pero es necesario conocer  $k_{31}X_0$ ,  $k_{32}X_0$  y  $K_{21}K_{r1}/K_{22}K_{r2}$ . Las constantes  $k_{31}$  y  $k_{32}$ , tienen que medirse directamente observando -- las velocidades de cada reactivo en reacción en la que se encuentre puro y  $K_{21}K_{r1}/K_{22}K_{r2}$  de la distribución de los productos a partir de una mezcla de reactivos.

Para mostrar ésto, dividimos las ecuaciones del sistema (1-42), obteniendo:

$$r_{s1}/r_{s2} = dC_{r1}/dC_{r2} * k_{31}X_0 K_{21}K_{r1}C_{r1} / k_{32}X_0 K_{22}K_{r2}C_{r2} \quad (1-43)$$

que integrando nos da:

$$\frac{\ln C_{r1}/(C_{r1})_0}{\ln C_{r2}/(C_{r2})_0} = k_{31}X_0 K_{21}K_{r1} / k_{32}X_0 K_{22}K_{r2} \quad (1-44)$$

y conociendo  $k_{31}X_0$  y  $k_{32}X_0$ , obtenemos la relación que nos interesa.

La tabla 1 nos muestra los resultados obtenidos por Wangnier y Fingers utilizando el modelo anterior y los resultados experimentales cuya comparación nos da una idea de la utilidad de los modelos matemáticos.

TABLA 1

Temperatura: 170 °C	r1: Tetralin	r2: p-xileno
Concentración: (g./l.)	$C_{r1}$	$C_{r2}$
Constante de componente puro: (g.mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> g. catalizador)	$k_{31}X_0$ 6.7	$k_{32}X_0$ 12.9

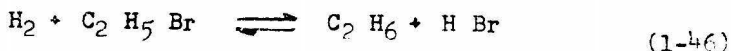
conc.(g./l.)		selectividad			$r_{s0}$	
$C_{r1}$	$C_{r2}$	$\ln \frac{(C_{r1})_0}{C_{r1}}$	$\ln \frac{(C_{r2})_0}{C_{r2}}$	$\frac{k_{31}X_0 K_{21} K_{r1}}{k_{32}X_0 K_{22} K_{r2}}$	calc.	exp.
280	610	----	----	-----	8.5	8.5
139	462	0.28	0.098	2.86	9.4	9.4
10	159	1.39	0.525	2.65	11.4	11.3

1-8.- Teoría de reacción a régimen permanente. Es necesario comprender esta teoría para poder analizar un sistema reaccionante heterogéneo y construir una expresión de reacción global de un conjunto de reacciones sencillas. En la aproximación del régimen permanente se supone que la rapidez con la que se genera un intermediario se balancea con la rapidez con la que se consume en el desarrollo de la reacción global.

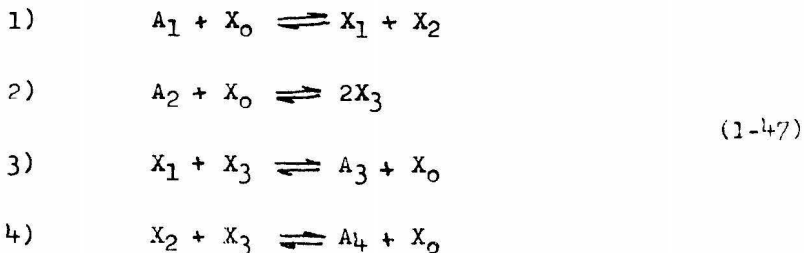
En general, consideremos  $s = 1, 2, \dots, S$  número de pasos de una reacción global, en la cual se ven involucrados  $i_1, i_2, \dots, i_N, \dots, i_N$ , intermediarios. Por lo tanto, como en cada ocurrencia de un paso  $s$  se generan  $a_{sN}$  moléculas intermediarias, si el paso se repite  $\omega_s$  veces, se generarán  $E_N$  moléculas en total.

$$F_{H^+} = \sum_{s=1}^S a_s \nu_s \omega_s \quad n' = 1, \dots, N' \quad (1-45)$$

donde  $a$  es el número de intermediarios generados en la reacción; - sin embargo, estas expresiones lineales no son necesariamente independientes entre sí y para aclarar todos estos conceptos, podemos - analizar el caso del siguiente esquema de reacción:



cuyo mecanismo proponemos que sea:

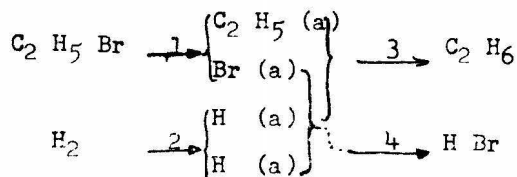


donde  $A_1$  es  $H_2$ ,  $A_2: C_2 H_5 Br$ ,  $A_3: C_2 H_6$ ,  $A_4: HBr$ , y  $X_0$ : centro activo.

Los intermediarios serán:

$X_1$	: $C_2 H_5$	adsorbido	:	$C_2 H_5$	(a)
$X_2$	:	Br	"	:	Br (a)
$X_3$	:	H	"	:	H (a)

y en términos de los compuestos involucrados:



Si :  $i_1$  :  $C_2 H_5$  (a) ,  $i_3$  : H (a)  
 $i_2$  : Br (a)



$$F_1 = a_{11} \omega_1 - a_{13} \omega_3 = \omega_1 - \omega_3$$

$$F_2 = a_{21} \omega_1 - a_{24} \omega_4 = \omega_1 - \omega_4 \quad (1-48)$$

$$F_3 = a_{32} \omega_2 - a_{33} \omega_3 - a_{34} \omega_4 = 2\omega_2 - \omega_3 - \omega_4$$

Para establecer cuántas de estas ecuaciones son independientes, podemos arreglar los coeficientes de  $\omega_s$  en una matriz, y el número de ecuaciones linealmente independientes será igual al rango de la matriz (13); en este caso el rango de la matriz es 3, ya que su determinante de tercer grado es distinto de cero.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & -1 & -1 \end{pmatrix} \quad (1-49)$$

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & -1 \end{vmatrix} = -2 \quad (1-50)$$

El número de expresiones  $F_n$  linealmente independientes nos da el número de intermediarios independientes, y los  $i_n$  que asociemos con este número, serán los intermediarios independientes, pudiendo escoger cualquier conjunto de estos intermediarios.

Los intermediarios independientes se denotan ahora por  $i_n, n=1, \dots, N$  y  $N$  es igual al rango de la matriz  $(a_{n's})$ .

Ahora tenemos  $N$  ecuaciones lineales homogéneas independientes, o sea que de acuerdo con la ecuación (1-45):

$$F_N = \sum_{s=1}^S a_{ns} \omega_s = 0 \quad ; \quad n=1, \dots, N \quad (1-51)$$

y con  $\omega_s$  para  $s=1, \dots, S$ .

Sabemos que las ecuaciones simultáneas del sistema -- (1-51) tienen  $S-N$  soluciones independientes a las cuales denotaremos por:  $s^1(\omega_1^1, \omega_2^1, \dots, \omega_s^1)$  con  $l=1, \dots, S-N$  para  $s=1, \dots, S$ , ya que existen  $S$  coeficientes estequiométricos con  $N$  ecuaciones linealmente independientes que los relacionan.

Cada solución se puede considerar una Ruta de la reacción, y cuando  $S-N=1$  se habla de reacciones a Régimen permanente -- de Ruta única.

La Ruta única ahora la podemos expresar como  $S(\omega_1, \dots, \omega_s)$ . Sea  $b_{js}$  el número de especies  $J$ -ésima de reactivos y productos creados algebraicamente por el paso  $s$  y  $B'_{j}$  las especies creadas por todos los pasos. Es obvio que:

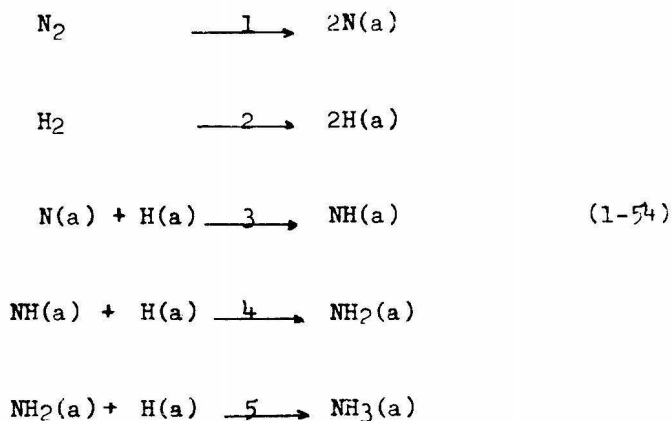
$$\sum_{s=1}^S b_{js} \omega_s = B'_{j} \quad j=1, \dots, J \quad (1-52)$$

$B'_{j}$  será igual o proporcional a los coeficientes  $B'_{j}$  de la ecuación estequiométrica que son definidos por uno de ellos que sea el mínimo factor. Cuando los  $\omega_s$  se determinan escogiendo su factor común e igualando a cada uno de los coeficientes  $B'_{j}$ , tenemos unos  $\omega_s$ , que son los coeficientes de la solución de la Ruta única  $S(\alpha_1, \dots, \alpha_s)$  y son llamados números estequiométricos.

Físicamente nos representan el número de veces que tiene que ocurrir un paso de la Ruta única para que ocurra una vez la reacción global. Por ejemplo, en el caso de la reacción



$N=4$ , o sea, 4 intermediarios independientes como vemos en el esquema (1-54), y  $S=5$ , por lo tanto,  $S-N=1$ , o sea que hay una ruta única:



La solución es  $\Omega_1 = 1$ ,  $\Omega_2 = 3$ ,  $\Omega_3 = 2$ ,  $\Omega_4 = 2$ ,  $\Omega_5 = 2$ . Claramente podemos ver que para que se lleve a cabo una vez la reacción global, el paso 1 tiene que ocurrir una vez, el paso 2, tres veces, y así sucesivamente.

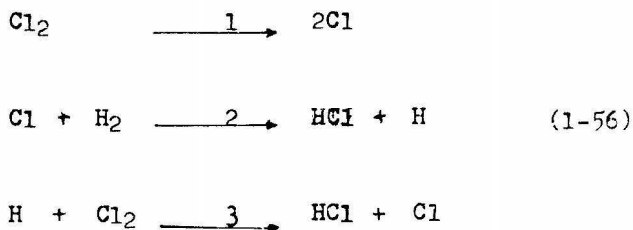
De la ecuación (1-52), vemos que una reacción a régimen permanente con una Ruta única, tiene una sola ecuación estequiométrica.

Así mismo, si  $r_s$  es la rapidez neta de una reacción a régi-

men permanente, por la definición de número estequiométrico,

$$r_s = r_i / \alpha_i \quad \alpha_i \neq 0 \quad (1-55)$$

donde  $r_i$  es la rapidez del paso  $i$ . Puede suceder que  $\alpha_i = 0$ , como en la reacción



donde  $\alpha_1 = 0$  y Cl y H son intermediarios independientes, o sea que la velocidad del paso 1 es casi despreciable, es decir, ese paso se encuentra prácticamente en equilibrio. Uno de los pasos constituyentes de una reacción a régimen permanente puede ser llamado "paso determinante de la velocidad" si su número estequiométrico no es cero y todos los pasos constituyentes a excepción de él pueden considerarse cercanos al equilibrio; en otras palabras, éste es el paso lento de la reacción global. Por lo tanto, la velocidad a régimen permanente se lleva a cabo casi totalmente en dirección hacia adelante o en dirección reversa una vez que el paso determinante de la velocidad ocurre hacia adelante o en reversa. Denotando  $s = d$  para el paso determinante de la velocidad, la ecuación (1-55) queda:

$$r_{s+} = r_{d+} / \alpha_d \quad (1-57)$$

$$r_{s-} = r_{d-} / \alpha_d$$

Por otro lado, de las ecuaciones (1-57) sabemos que  $\frac{r_{s+}}{r_{s-}} = \frac{r_{d+}}{r_{d-}}$

y aplicando la teoría de Arrhenius, tendremos que:

$$r_{s+} / r_{s-} = r_{d+} / r_{d-} = \exp \left[ (\mu_0^d - \mu_f^d) / RT \right] \quad (1-59)$$

donde  $\mu_0^d$  y  $\mu_f^d$  representan las energías libres molares inicial y final del paso determinante.

Si  $\Delta G$  es el incremento de la energía libre de Gibbs, - al completarse totalmente la reacción global una vez, entonces queda dada por:

$$-\Delta G = \sum_{s=1}^S \Omega_s (\mu_0^s - \mu_f^s) \quad (1-60)$$

Pero como todos los pasos  $s$  excepto  $d$  están casi en equilibrio, podemos simplificar diciendo que:

$$-\Delta G = \Omega_d (\mu_0^d - \mu_f^d) \quad (1-61)$$

Por lo tanto:

$$r_{s+} / r_{s-} = \exp \left[ (\Delta G / \Omega_d RT) \right] \quad (1-62)$$

Si  $\exp(\Delta G/RT) = \Gamma$ , entonces:

$$r_{s+} / r_{s-} = \Gamma^{1/\Omega_d} \quad (1-63)$$

y la velocidad neta será:

$$r_s = r_{s+} (1 - \Gamma^{1/\Omega_d}) \quad (1-64)$$

En el siguiente apartado aplicaremos lo hasta aquí visto, al análisis de las reacciones a Régimen Permanente.

1.9.- Determinación experimental de  $\Omega_d$ . De la ecuación (1-63), sabemos que:

$$\Omega_d = \Delta G / (KT \ln r_{s-} / r_{s+}) \quad (1-65)$$

lo cual nos proporciona un método para determinar  $\Omega_d$  conociendo  $r_{s+}$ ,  $r_{s-}$ , y  $\Delta G$ ; éste se ejemplifica abajo para la síntesis catalizada del amoníaco (15):  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ .  $-\Delta G$  se expresa en función de los potenciales químicos:

$$-\Delta G = \mu_{N_2} + 3\mu_{H_2} - 2\mu_{NH_3} \quad (1-66)$$

Pero sabemos que además

$$-\Delta G = K T \ln K + KT \ln (C_{N_2})^2 (C_{H_2})^3 / (C_{NH_3})^2 \quad (1-67)$$

donde  $K$  es la constante de equilibrio y finalmente

$$-\Delta G = KT \ln [ (C_{N_2}) (C_{H_2})^3 K / (C_{NH_3})^2 ] \quad (1-68)$$

Para determinar  $r_{s+}$  y  $r_{s-}$ , debemos utilizar un trazador, generalmente un isótopo, en este caso  $N^{15}$ .

Sea  $x^{N_2}$  o  $x^{NH_3}$  la fracción atómica de  $N^{15}$  en moléculas de nitrógeno o de amoníaco respectivamente, y  $n^{N_2}$  el número de moléculas de nitrógeno en un recipiente cerrado al tiempo  $t$ ; la velocidad de transferencia de  $N^{15}$  de nitrógeno a amoníaco se expresa como  $-2d(n^{N_2} x^{N_2})/dt$  o bien como  $2x^{N_2} r_{s+} - 2x^{NH_3} r_{s-}$ , de aquí - que:

$$-d(n^{N_2} x^{N_2})/dt = x^{N_2} r_{s+} - x^{NH_3} r_{s-} \quad (1-69)$$

por otro lado

$$-dn^{N_2}/dt = r_s \quad (1-70)$$

y como  $r_s = r_{s+} - r_{s-}$ , podemos obtener finalmente:

$$r_{s-} = n^{N_2} (dx^{N_2}/dt) (x^{NH_3} - x^{N_2}) \quad (1-71)$$

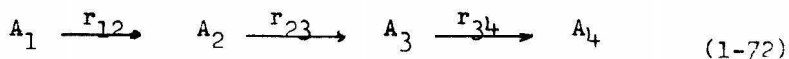
que nos determina  $r_{s-}$  de valores observables de  $n^{N_2}$ ,  $x^{NH_3}$  y  $x^{N_2}$  en función del tiempo, por lo que  $r_s$  se puede obtener de valores directamente observados de  $r_s$ . La validez de este método se basa en la suposición de que la transferencia de  $N^{15}$  se realiza sólo en el paso determinante de la velocidad.

Horiuti y colaboradores encontraron un valor de  $\alpha_d = 2$  para esta reacción, mientras que Bokhoven y colaboradores (16) encontraron un valor de 1, lo que implicaría que el paso determinante de la velocidad fuera el primero y no uno de los tres últimos, como supone el resultado de Horiuti; también Tanaka y colaboradores (17) dan un valor de la unidad. Sin embargo, esta discrepancia puede intentar ser explicada por el hecho de que el control de la reacción pasa del paso 1 al paso 3 del esquema (1-54) debido a que puede haber una descomposición del amoníaco sobre el mismo catalizador, ya que se observa un incremento y decremento alternados de la presión parcial del hidrógeno.

#### 1.10.- Aplicación a la examinación de Secuencia de pasos (18).

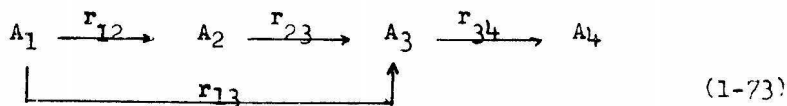
Los isótopos usados como trazadores, también permiten analizar el mecanismo de una reacción. Por ejemplo, para determinar si sólo --

hay un precursor único para un intermediario en un conjunto de reacciones. Supongamos la siguiente serie de reacciones consecutivas:



donde es la velocidad en moles / volumen · tiempo

El problema aparece cuando se propone otro posible mecanismo:



Supongamos que la reacción se lleva a cabo bajo condiciones a las cuales las velocidades son constantes. En un tiempo  $t=0$  se introduce una cantidad conocida de  $A_2^1$ , isótopo de  $A_2$  en una cantidad muy pequeña para que no varíe considerablemente  $C_2$ ; este isótopo producirá un producto marcado  $A_3^1$ . Definimos

$$\gamma = C_2^1/C_2 \quad \text{y} \quad \delta = C_3^1/C_3 \quad (1-74)$$

Postulando régimen permanente:

$$r_{13} + r_{23} = r_{34} \quad (1-75)$$

Suponiendo que los compuestos marcados se mezclan perfectamente con sus respectivos no marcados, la posibilidad de que reaccione uno de ellos será proporcional al cociente del número de moléculas marcadas entre el número de moléculas totales de la especie, éste es, para  $A_2$  será  $\gamma$  y para  $A_3$  será  $\delta$ .

Haciendo un balance de materia para  $A_2^1$ :



$$C_2(d\delta/dt) = -r_{23}\delta \quad (1-76)$$

y para  $A_3$  :

$$C_3(d\delta/dt) = r_{23}\delta - r_{34}\delta \quad (1-77)$$

De la ecuación (1-75)

$$C_3(d\delta/dt) = r_{23}\delta - (r_{13} + r_{23})\delta \quad (1-78)$$

Cuando  $\delta$  pasa por un máximo,  $d\delta/dt = 0$ , vemos de (1-78) que

$$\delta/\delta = 1 + r_{13}/r_{23} \quad (1-79)$$

Si solo hay un precursor para  $A_3$ ,  $r_{13} = 0$  y el máximo en una gráfica de  $\delta$  vs.  $t$  será en  $\delta = \delta$ . Si  $r_{13} \neq 0$ , el máximo ocurrirá en  $\delta > \delta$ . En la figura 1-6 vemos que se satisface el criterio del precursor único.

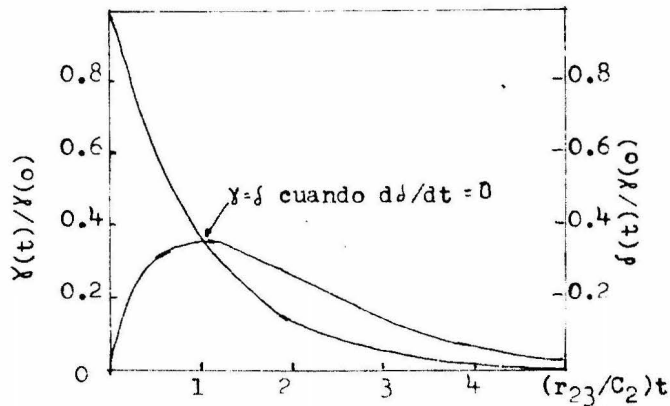


figura 6.-Gráfica que muestra un precursor único

C A P I T U L O 2

## CAPITULO 2

### EL REACTOR A RECIRCULACION.

2.1.- Introducción. En el capítulo anterior, discutimos la postulación de diferentes modelos matemáticos para el estudio de las reacciones catalíticas. Sin embargo, así como un modelo matemático parte de la observación, a través de un modelo físico, es necesario compararlo a ésta para probar su funcionamiento; - corregirlo si es necesario y volverlo a aplicar con éxito creciente; hacerle nuevas correcciones, y así sucesivamente.

En el capítulo 3 veremos la forma de aplicar esos modelos a los datos experimentales, sólo que, debido a que uno de los sistemas más usados en el estudio experimental de las reacciones catalíticas es el reactor a recirculación, consideramos indispensable hacer primero un pequeño estudio de lo que es este sistema y cómo se comporta en reacciones catalíticas. Este es el objeto del presente capítulo.

Se trata básicamente de un reactor tubular, de cuya corriente de productos se toma una parte y se recircula por medio de una bomba o cualquier otro mecanismo, para unirla a la alimentación de reactivos.

2.2.- Tratamiento matemático del Reactor a Recirculación. Se tiene el caso de un reactor a recirculación trabajando en operación intermitente, es decir, se alimenta y se recircula toda la corriente de producto

una y otra vez hasta lograr la conversión adecuada, y entonces se desaloja el sistema. Esto es lo que se llama Reactor a Recirculación a circuito cerrado.

Por otro lado, podemos alimentar con un cierto gasto igual al de la corriente de salida neta, logrando el estado de régimen permanente, o sea, un Reactor a circuito abierto, el cual es el más usado en los laboratorios de investigación. Consideremos este tipo de reactor esquematizado en la figura 2-1.

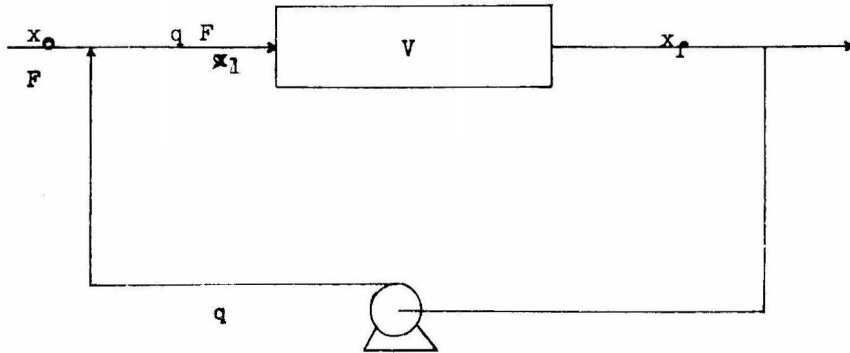


figura 2-1 .- Esquema del reactor a recirculación

La alimentación  $F$  con una conversión  $x_0$  entra en el sistema, y a la salida obtenemos una corriente con el mismo gasto, y conv.  $x_f$ . Una bomba recircula gas con un gasto  $q$  y la misma conversión  $x_f$ , para que a la entrada del reactor tengamos una alimentación neta  $(q+F)$

con una conversión  $x_1$ .

Por lo tanto, la rapidez de reacción a través del lecho catalítico será:

$$r_s = \frac{q+F}{V} (x_f - x_1) \quad (2-1)$$

que resulta de integrar:

$$\frac{V}{q+F} = \int_{x_1}^{x_f} \frac{dx}{r} \quad (2-2)$$

considerando que la velocidad es constante a lo largo del lecho. - Por supuesto, la velocidad global de reacción, considerando la alimentación y la salida sería:

$$r = \frac{V}{F} (x_f - x_0) \quad (2-3)$$

Como por balance de masa

$$x_1 = \frac{(q x_f + F x_0)}{q + F} \quad (2-4)$$

cuando  $q \gg F$ ,  $x_1$  tiende a  $x_f$ , y la ecuación (2-1) nos expresa una velocidad de reacción obtenida de un reactor diferencial, además la velocidad global basada en la conversión integral, es prácticamente igual a la velocidad por paso.

$$r = (x_f - x_0) \frac{F}{V} = (x_f - x_1) \frac{q+F}{V} \quad (2-5)$$

Definimos relación de recirculación como  $q/F$ , o sea,

$$R = \frac{\text{gasto de fluido recirculado}}{\text{gasto que entra o sale del sistema}}$$

y cuando  $R$  es muy grande obtenemos esa igualdad entre las velocidad-

des por paso y global que nos evita la dificultad de medir conversiones locales diferenciales, y en su lugar podemos usar datos globales mucho más fáciles de obtener.

Esta característica del Reactor a Recirculación es la que determina su gran utilidad para estudios experimentales, ya que es fácil demostrar que para  $R$  muy grandes, su comportamiento se acerca al de un Reactor de Tanque continuo agitado.

Lo que ahora nos interesa es la influencia de  $R$  en la velocidad de reacción  $r$ , ya que  $R$  puede tomar valores entre  $0$  e  $\infty$ , dando por resultado que el comportamiento de nuestro reactor varíe desde el Reactor tubular con flujo tapón ( $R=0$ ), hasta el de un Reactor continuo de Tanque agitado ( $R=\infty$ ).

La relación entre el tamaño del Reactor y la conversión para un reactor tubular queda, al hacer el balance de masa correspondiente:

$$\frac{V}{q+F} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{r} \quad (2-3)$$

Pero

$$R = q/F \quad \therefore \quad q+F = R F + F = (R+1) F \quad (2-6)$$

Para expresar la conversión en función de la concentración, tenemos que recordar que:

$$C_1 = N_1/V \quad (2-7)$$

$$N_1 = N_{10} (1 - x) \quad (2-8)$$

$$V = V_0 (1 + \eta x) \quad (2-9)$$

donde  $x = \frac{N_{10} - N_1}{N_{10}}$  y  $\eta$  es el cambio fraccional de volumen debido a la conversión.

$$C_1 = \frac{N_{10} (1 - x)}{V_0 (1 + \eta x)} \quad C_1 = C_{10} \frac{(1 - x)}{(1 + \eta x)} \quad (2-10)$$

por lo tanto:

$$x_1 = \frac{1 - C_1/C_0}{1 + \eta C_1/C_0} \quad (2-11)$$

Considerando que el balance de masa representado por la ecuación -- (2-4) es adecuado, o sea que la mezcla de las 2 corrientes se realiza a presión constante:

$$C_1 = \frac{F + Q}{Q_F + Q_Q} \quad (2-12)$$

donde  $Q$  es el gasto volumétrico, por lo que:

$$C_1 = \frac{F + R F (1 - x_f)}{Q_F + R Q_F (1 + \eta x_f)} \quad C_0 = \frac{1 + R}{1 + R + R \eta x_f} \quad (2-13)$$

De las ecuaciones (2-11) y (2-13), sustituyendo  $C_1/C_0$  de (2-13) en (2-11), obtenemos:

$$x_1 = \left( \frac{R}{R + 1} \right) x_f \quad (2-14)$$

Por lo que finalmente, podemos obtener para la ecuación (2-3):

$$V/F = (R + 1) \int_0^{x_f} \frac{dx}{\frac{R}{R + 1} x_f} \quad (2-15)$$

Esta ecuación representa el comportamiento de un reactor a recircu-

lación para cualquier valor de  $\eta$ , o sea, sin importar el cambio que se pueda tener en el volumen (23).

Si consideramos que, para el fluido que atraviesa el reactor,  $\nabla \cdot \mathbf{V} = 0$ , lo que implica que la densidad es constante; podemos definir una expresión para el "espacio - tiempo" de nuestro reactor, que es el tiempo necesario para procesar una alimentación igual al volumen del reactor medido a condiciones especificadas.

$$\bar{t} \equiv \frac{C_0 V}{F} = \frac{C_f}{C_0} \frac{V}{R} \int_0^1 \frac{d\eta}{1-\eta} \quad (2-16)$$

Lo que ahora nos ocupa es analizar la influencia de la magnitud de  $R$  en el comportamiento del reactor.

Ya habíamos notado los dos extremos en la condición de mezclado del reactor al observar la ecuación (2-15):

Si  $R \neq 0$ , la ecuación (2-15) queda:

$$V/F = \int_0^{x_f} dx/r \quad (2-17)$$

$$\bar{t}_r = VC_0/F = C_0 \int_0^{x_f} dx/r \quad (2-17a)$$

que es precisamente la expresión para un reactor tubular ideal, o sea, con flujo tapón.

Para el caso en que  $R \rightarrow \infty$ , la ecuación (2-15) queda:

$$V/F = x_f/r \quad (2-18)$$

$$\bar{t}_a = VC_0/F = C_0 x_f/r \quad (2-18a)$$



que es la expresión para un reactor ideal continuo agitado. Este comportamiento puede verse claramente en la figura (2-2).

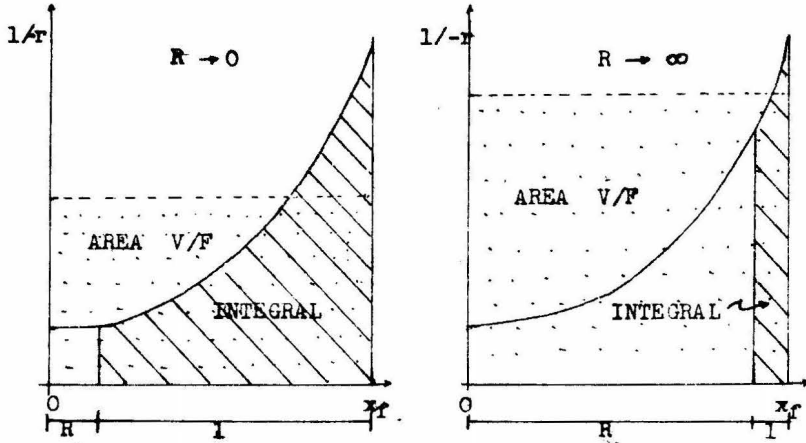


figura 2-2.- Comportamiento del reactor a recirculación cuando R alcanza valores extremos

Integrando la ecuación (2-16) obtenemos:

Para una reacción de orden cero :  $r = k$

$$kz = C_0 - C_f \quad (2-19)$$

Si la reacción es de primer orden,  $r = kC$

$$kz = (R+1) \ln \left[ \frac{C_0 - RC_f}{(R-1) C_f} \right] \quad (2-20)$$

Y para segundo orden  $r = kC^2$

$$kz = \frac{R+1}{C_0} \left[ \frac{C_0 (C_0 - C_f)}{C_f (C_0 - RC_f)} \right] \quad (2-21)$$

En las tres ecuaciones anteriores podemos encontrar la influencia -

de la relación de recirculación en el espacio - tiempo.

Si definimos  $\tau_T$  como espacio tiempo para reactor tubular ideal (con flujo tardn), o sea, con  $R=0$  y  $\tau_R$  como espacio tiempo para el reactor a recirculación, podemos encontrar la relación  $\tau_R/\tau_T$  para los tres casos:

Orden cero:

$$\tau_R/\tau_T = 1 \quad (2-22)$$

Primer orden:

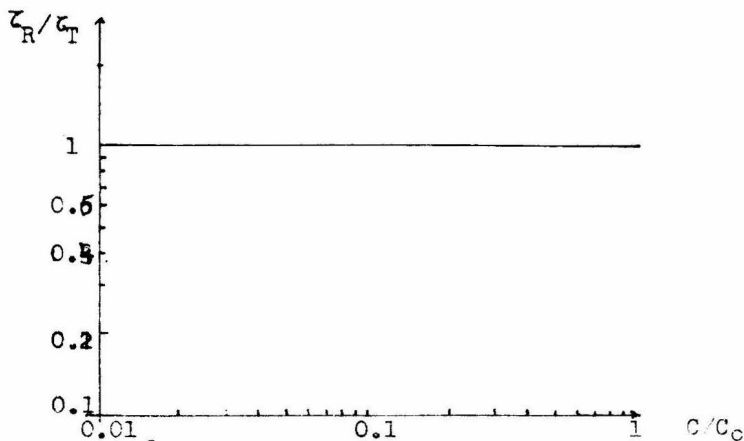
$$\tau_R/\tau_T = \frac{(R+1)\tau_R \left( \frac{C_0 + RC_f}{(R+1)C_f} \right)}{\ln(C_0/C_f)} \quad (2-23)$$

Segundo orden:

$$\tau_R/\tau_T = (R+1) \left[ \frac{C_f C_0}{C_f C_0 + R C_f^2} \right] \quad (2-24)$$

Y graficando  $\tau_R/\tau_T$  contra  $C/C_0$ , obtendremos estos resultados:

figura 2-3.-  $\tau_R/\tau_T$  contra  $C/C_0$  para orden 0



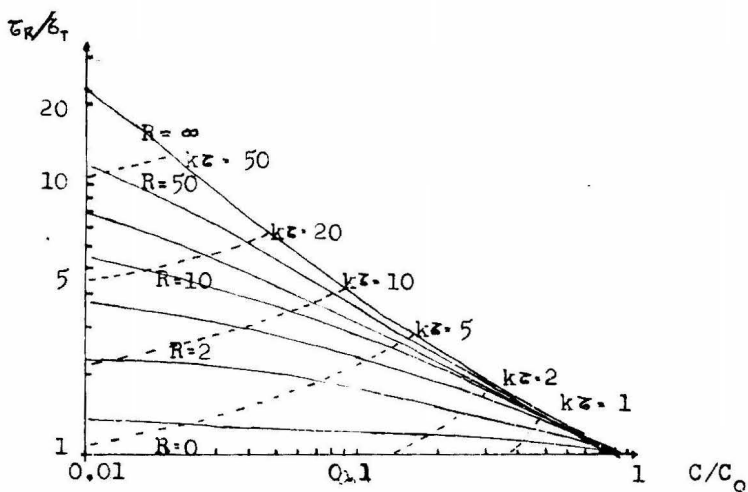


figura 2.4.-  $z_R/z_T$  contra  $C/C_0$  para primer orden

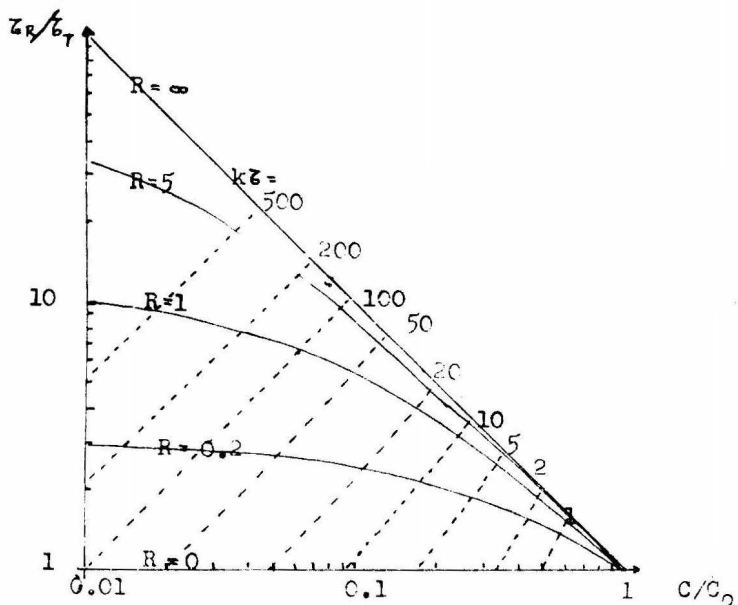


figura 2.5.-  $z_R/z_T$  contra  $C/C_0$  para segundo orden

2-3.- Consideración de los gradientes de transferencia en un reactor catalítico a recirculación. Ya hemos dicho que si se opera un reactor a recirculación con una relación de recirculación (R) bastante grande, la velocidad de reacción diferencial (r) puede ser medida por medio de un cambio de composición integral entre la entrada y la salida del reactor; sin embargo, la suposición de que la longitud del lecho catalítico y los gradientes de transferencia de masa y de calor entre la masa del fluido y la superficie de las partículas de catalizador no intervienen en la reacción, casi nunca es confiable, a pesar de lograr un alto grado de mezclado con un valor considerable de R, por lo que es necesario considerar las siguientes situaciones:

- a) ¿Los datos obtenidos con un cierto valor de R son confiables en cuanto se refiere a resistencias difusionales despreciables, como para usarlos en una comparación de diferentes modelos cinéticos?
- b) ¿Es aceptable el estudio de una reacción al cambiar a otras condiciones diferentes de temperatura o de concentración, considerando el nuevo valor de R, es decir, se puede hacer una extrapolación de condiciones experimentales?

Para tener una respuesta adecuada a estas observaciones es necesario establecer nuevamente el modelo para un reactor a recirculación y desarrollar un procedimiento para que quede considerada la resistencia a la transferencia de calor y masa. Consideremos un Reactor esquematizado por la figura 2-6.

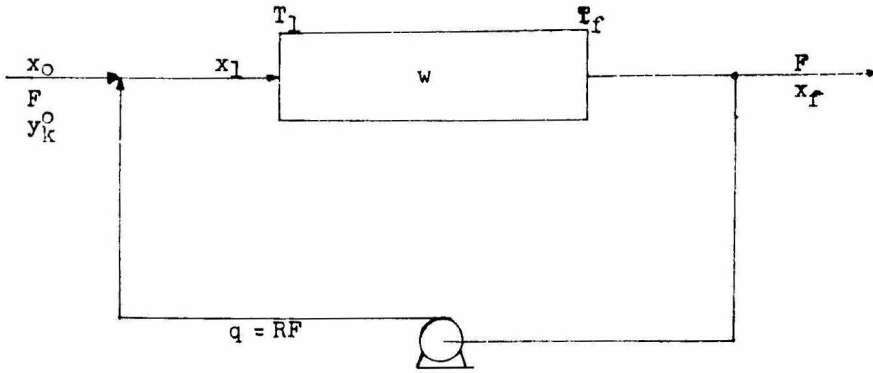


figura 2-6 .- Reactor a recirculación

La alimentación total  $F$  y las fracciones mol de la alimentación  $y_k^0$  se mantienen constantes. La composición expresada en fracciones mol  $y_i$  en la masa del fluido es dependiente de las posiciones axial y radial en el lecho, y más aún, es diferente de la composición en la superficie del catalizador  $y_{is}$ .

Considerando una posición radial constante, para una reacción simple,  $y_i$  puede expresarse en términos de la fracción mol del componente clave  $y_k$  y de la conversión  $x$ .

$$y_i = \frac{y_i^0 - \frac{\omega_i}{\omega_k} x y_k^0}{1 - (x y_k^0 / \omega_k) \sum \omega_i} \quad (2-25)$$

donde  $\omega_i$  son los coeficientes estequiométricos, y la ecuación de diseño (2-15) podemos describirla:

$$\frac{w(1-R)(-r_k^0)}{F_k^0} = \int_{x_1}^{x_f} dx/r_w \quad (2-26)$$

donde  $F_k^0 = Y_k^0 F$  y  $r_w$  es la velocidad de reacción por unidad de peso del catalizador, por lo que  $r_w$  es función de las fracciones mol en la superficie  $Y_{is}$  y de la temperatura en la superficie  $T$ . Y por otro lado, el balance de calor para un reactor adiabático con reacción en fase gaseosa:

$$dT/dx = \overline{\Pi} = - \frac{y_k^0 (-\Delta H)}{(\omega_k - x y_k^0 \sum \omega_i) C_p} \quad (2-27)$$

donde  $C_p$  es la capacidad calorífica molar de la mezcla, y  $(-\Delta H)$  es el calor de reacción.

Si la fracción mol de inertes es grande y para una  $R = 0.8$ , el lado derecho de la ecuación (2-27) es prácticamente constante; ésta puede integrarse:

$$T - T_1 = \overline{\Pi} (x - x_1) \quad (2-28)$$

por lo que, para la temperatura de salida:

$$T_f - T_1 = \overline{\Pi} (x_f - x_1) = x_f \overline{\Pi} \left(1 - \frac{R}{R+1}\right) \quad (2-29)$$

Aquí podemos ver que la temperatura de la fase fluida  $T$  se relaciona con la conversión a través de (2-28) y (2-29) y que  $x$  está dado en términos de  $R$  y de las fracciones mol  $y_{if}$  por las ecuaciones (2-25) y (2-26).

Para caracterizar completamente el sistema,  $T$  y  $Y_{is}$  que se ven involucrados en (2-26) a través de  $r_w$  deben expresarse

en términos de los valores de la masa de la fase fluida a través de correlaciones de transferencia generalizadas:

Definiendo un vector  $\bar{Y} = y_1, \dots, y_n$ , T donde  $\bar{Y}_S = \bar{Y}$  en la superficie S del catalizador:

$$\bar{Y}_S - \bar{Y} = (r_w/S) \bar{\delta} \quad (2-30)$$

donde S es la superficie externa del catalizador por unidad de peso del catalizador, y  $\bar{\delta}$ :

$$\bar{\delta} = (\omega_1/k_{c1}C_T), \dots, (\omega_n/k_{cn}C_T), (-\Delta H/h) \quad (2-31)$$

en el vector  $\bar{\delta}$ ,  $C_T$  es la concentración total de los componentes de la fase fluida, y  $k_{ci}$  y h son los coeficientes de transferencia entre las pastillas y la masa de la fase fluida.

Para valores grandes de F, los gradientes axiales y los de cara límite se desprecian, por lo que la ecuación (2-26) se simplifica y se reduce a:

$$r_w = -(1/\omega_k)(F_k^0 x_f/w) = A \quad ; \text{ para } R/(R+1) \approx 1 \quad (2-32)$$

Vemos claramente que la ecuación (2-32) es la de diseño para un reactor de tanque continuo agitado ideal, y puede ser usada para obtener una primera estimación de la velocidad en un Reactor a recirculación no ideal.

Si usamos la ecuación (2-28) con valores de concentración y temperatura que podemos medir ( $y_f$  y  $T_f$ ), obtendremos resultados entonces, ya que  $r_w$  se define en términos de valores en la su

perficie, por lo que no tomaríamos en cuenta las variaciones axiales. La desviación causada por la no idealidad, puede expresarse cuantitativamente, introduciendo una variable de desviación  $\Delta$  definida por:

$$r_w(y_f) = A(1 + \Delta) \quad (2-33)$$

2-3-1.- Procedimiento de corrección. Se supone que la expresión de la velocidad de reacción como una función de las concentraciones  $r_w = k_0 \theta(\bar{Y}_S)$ , es conocida, excepto para una "actividad catalítica" (donde se involucran los efectos difusionales que nos da la desviación), por lo tanto,  $r_w = k_0 \theta(\bar{Y}_S)$ . Esto sucede a menudo, ya que en la práctica un buen número de catalizadores similares se prueban para una reacción con una forma conocida de la expresión empírica de la velocidad de reacción  $\theta(\bar{Y}_S)$ , - la cual contiene el factor de efectividad, las constantes de adsorción, la energía de activación aparente y los órdenes de reacción. Todos estos parámetros se suponen conocidos en base a experimentos anteriores.

El método iterativo de corrección, además de intentar medir el valor de la constante de proporcionalidad  $k_0$ , intenta reconsiderar los valores de los parámetros en  $\theta(\bar{Y}_S)$  por medio de la medida de  $R$ , de una serie de valores corregidos de  $r_w$  para diferentes valores de  $x_f$ .

$F_k^0$  y  $w$  son medidos para un valor dado de  $R$ . La temperatura y composición del gas a la salida son también medidas y se -



insertan en (2-33) para  $\theta = 0$  para así tener un valor estimado  $k_0^{(1)}$ .

$$k_0^{(1)} = \frac{F_k^0 x_f}{w_k w \beta(\bar{Y}_f)} = \frac{A}{\phi(\bar{Y}_f)} \quad (2-34)$$

Ahora, la corrección puede deducirse formalmente en -- términos de la cantidad medida  $k_0^{(1)}$ . Como  $k_0 \equiv r_w(\bar{Y}_f)/\phi(\bar{Y}_f)$ , resolviendo la ecuación (2-33):

$$\Delta = \frac{r_w(\bar{Y}_f) - A}{A} = \frac{k_0 - k_0^{(1)}}{k_0^{(1)}} \quad (2-35)$$

Pero  $k_0$  es desconocida, por lo que tiene que calcularse de la ecuación (2-26):

$$k_0 = F_k^0 / k^w(1-R/(R+1)) \int_{x_f(R/R+1)}^{x_f} dx / (\bar{Y}_s) \quad (2-36)$$

por medio de integración por intervalos.

En cada paso de integración, la ecuación (2-34) se usa para obtener los valores superficiales de  $y_1$  y  $T$ , pero como  $k_0$  es desconocida y  $r_w$  en (2-34) tiene que ser expresado como  $k_0^{(j)}\phi(\bar{Y}_f)$ , el proceso de integración total tiene que repetirse para  $j=1,2,\dots$ , hasta que  $k_0^{(j)}$  y el valor estimado correspondiente de  $\bar{Y}_s^{(j)}$  para la  $T$  y las concentraciones superficiales hayan llegado a ser independientes de  $j$ .

El algoritmo de la iteración es el siguiente:

$$\bar{Y}_s^{(0)} = \bar{Y}_f \quad \text{y} \quad k_0^{(1)} = A/\phi(\bar{Y}_f) \quad \text{por la ecuación (2-34)}$$

$$\bar{Y}_s^{(j)} = \bar{Y} + k_0^{(j)}\phi(\bar{Y}_s^{(j-1)})/S \quad \text{para } j > 1 \quad (2-37)$$

$$k_o^{(j+1)} = - \frac{F_k^o}{\omega k_w (1-R/(R+1))} \int_{x_f(R/(R+1))}^{x_f} \frac{dx}{(Y_s^{(j)})} \quad \text{para } j \geq 1 \quad (2-38)$$

Cuando tiene un valor estacionario  $k_o^{(j)} = k_o$  se usa en la ecuación (2-35) para calcular  $\Delta$ .

### 2-3-2.- Ejemplo de aplicación de la corrección para la oxidación de SO<sub>2</sub>

La utilidad del algoritmo propuesto se ilustra por un análisis de los datos de la oxidación de SO<sub>2</sub> publicados en las referencias (19) y (20).

Los efectos combinados de resistencia de película y la razón de recirculación finita usada, fueron calculados utilizando las ecuaciones (2-34) a (2-38) y contando con la expresión de velocidad de reacción propuesta por Boreškov (21) y (22), y los datos experimentales publicados por Lirberjg (20). Los resultados se muestran en la figura 2-7.

La figura 2-8 muestra los gradientes de concentración y temperatura para la película y a través del lecho catalítico en la dirección axial, como funciones de la conversión de salida  $x_f$  y para  $\frac{R}{R+1}$  entre 0.973 y 0.991.

En la gráfica 2-8 podemos observar que los gradientes axiales son sólo del orden del 5 al 10 por ciento de los gradientes de la película, por lo que pueden ser despreciados como una fuente de error posible, con el conocimiento de las condiciones de opera-

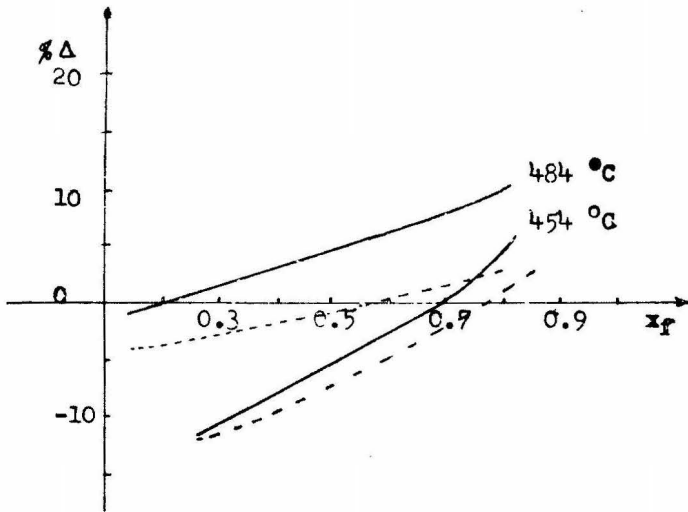


figura 2-7 .- Desviación como función de la conversión.

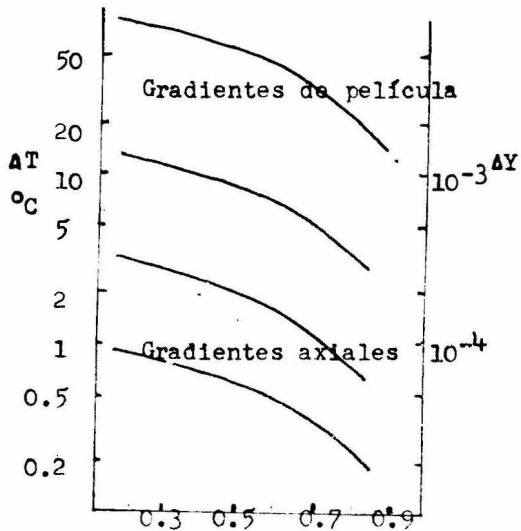


figura 2-8 .- Gradientes de temperatura y cocentración.

ción del reactor experimental.

Los efectos de los gradientes en la redícula de temperatura y concentración, tienden a compensarse entre sí, aunque su influencia relativa puede cambiar con las condiciones de reacción como lo muestra la figura 2-7 .

Comparando las figuras 2-7 y 2-8 muestran que aunque  $\Delta=0$ , los gradientes pueden ser finitos y si son grandes, podrían afectar el estudio de nuestro reactor.

Otro ejemplo de la utilidad es el cálculo de las RPM mínimas del ventilador de recirculación para las cuales la concentración de salida se desvía menos que un dado  $\epsilon$  de la obtenida con  $\frac{R}{R+1} \approx 1$ . En este caso, los límites de integración de (2-34) son desconocidos y el proceso iterativo se corre para diferentes valores de  $x_f$  (o concentración de salida), hasta que  $k_o^{(j)}$  converja.

Los resultados se muestran en la figura 2-9. Los valores marcados con  $\oplus$  se usan para determinar  $k_o$  y este valor se usa para calcular las curvas de  $y_{SO_2}$  como  $f(RPM)$ .

Las curvas muestran que con  $RPM=1,500$  es suficiente para determinar  $y_{SO_2}$  con sólo 1% de error del valor asintótico (líneas quebradas).

La gran discrepancia entre los valores experimentales y los cálculos (asintóticos) para  $RPM < 300$  prueba que el modelo de

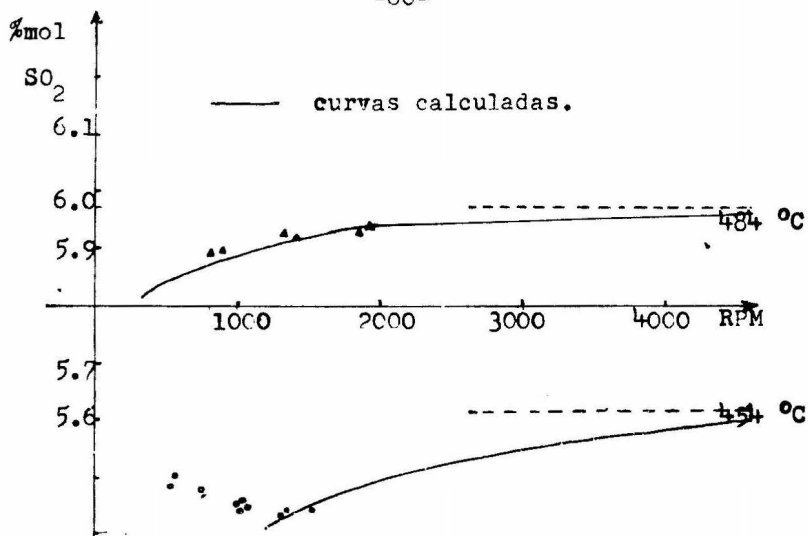


figura 2-9 .- Concentraciones de salida de SO<sub>2</sub> como función de RPM.

flujo de Tarón cobra importancia y no hace utilizable el modelo usado para valores pequeños de RPM.

C A P I T U L O 3

### CAPITULO 3.

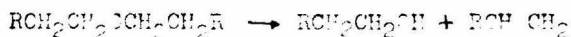
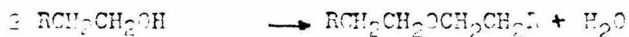
## INSTALACIONES EXPERIMENTALES PARA ESTUDIAR REACCIONES CATALITICAS HETEROGENEAS.

3.1.- Introducción. En este capítulo, se intenta mostrar las aplicaciones prácticas que tienen los modelos matemáticos de las reacciones catalíticas desarrolladas a partir de consideraciones teóricas, para obtener una explicación de un hecho observado, ya que, como antes se ha dicho, el investigador necesita regresar a la experimentación para probar su modelo y mejorarlo en el caso necesario. Para esto, es muy importante considerar cuáles son las variables que se requiere estudiar, y evitar la influencia de otras; por tal caso, es necesario diseñar equipos apropiados para obtener datos fácilmente manejables y confiables. Trataremos de hacer una revisión, si no profunda, al menos que destaque lo más importante de varios trabajos experimentales dirigiéndonos básicamente a los puntos importantes del diseño y manejo del equipo y a la forma del manejo de los resultados, que además son analizados estadísticamente para poder establecer una comparación cuantitativa de los equipos.

3.2.1.- El primero de ellos, realizado en 1954 fue hecho por Langer y Walkers (26), que realizaron un estudio de la deshidratación de 1-hexanol y di-n-hexyl éter sobre alúmina en un sistema de flujo sin recirculación. Este sistema es escogido por la facilidad de activación del catalizador, la constancia de esta actividad y la ausencia de reacciones laterales; además, -- los componentes de la alimentación tienen puntos de ebullición ta--

les que, trabajando a presión atmosférica, no se necesitan temperaturas altas para vaporización, ni bajas para lograr condensación.

Las reacciones que se llevan a cabo cuando se pasa el vapor del alcohol sobre aluminio son:



Como el esquema de la reacción global incluye a las -- reacciones simultáneas y a las consecutivas, se espera que todas -- las reacciones ocurran cuando se alimenta, ya sea, alcohol o éter -- únicamente, y cuando se alimenta la mezcla de ambos.

El mecanismo sugerido para la reacción global, Reactivos en la fase de la fase gaseosa a productos en la masa de la fase gaseosa, involucra los siguientes pasos: Transferencia por difusión gaseosa de reactivos y productos entre la fase gaseosa y la superficie del catalizador, adsorción de reactivos, reacción en la superficie del catalizador y desorción de productos. Lo importante es determinar el paso más lento en la reacción global.

Los datos experimentales de una reacción en un sistema de flujo isotérmico y a presión constante, pueden obtenerse de un reactor integral o bien, de uno diferencial. El reactor diferencial daría en forma directa una medida de la velocidad de reacción; sin embargo, el grave problema es que necesitaríamos métodos de análisis



sis muy exactos para apreciar las diferencias de concentración entre la entrada y la salida del reactor. Debido a esto, es necesario utilizar un reactor integral.

Como habíamos dicho anteriormente, es necesario escoger las variables independientes del estudio y para este caso, pueden considerarse: la masa del catalizador, la composición de la alimentación, el flujo, temperatura y presión. A pesar de que es interesante encontrar la relación entre la velocidad de reacción y la masa del catalizador, esto presenta dificultades, ya que se tiene un intervalo muy amplio de masas, lo mismo sucede con las composiciones de la alimentación, ya que estarían incluidos reactivos y productos en la alimentación, lo que podría ocasionar la presencia de más de una fase en los productos, por lo que únicamente se utilizaron dos composiciones de alimentación: alcohol puro y éter puro. -  
Estudiando la conversión como función del flujo con masa del catalizador constante nos puede dar gran información, y simplifica el experimento.

3.2.2.- Equipo: Consiste de un vaporizador cilíndrico de vidrio, un sobrecalentador, reactor sumergido en un baño de sal fundida y el equipo necesario para la alimentación al vaporizador y la condensación de los productos. (Fig. 3-1)

La alimentación se lleva al vaporizador por medio de 2 bombas Zenith tipo B cuando la corrida es a 1 atm., y cuando es a presión menor, se alimenta directamente del recipiente por medio de tubos capilares. Después la corriente cae a los tubos U de Borosil-

U-tubos sumergidos en el baño de sal fundida, calentado por un calentador sumergido de 1000 watts. Los tubos son de 1" de diámetro y - 12" de longitud en cada rama. El primero se llena con pequeñas piezas de borosilicato y funciona como vaporizador y sobrecalentador - para la alimentación; el segundo tubo contiene el catalizador en una rama y con un termostato.

La corriente de productos sale hacia un condensador enfriado por agua, para evitar la condensación antes del condensador, el tubo rodeado por alambre de Nicromel, ajustado para que la temperatura de la pared sea de 340 °C. La corriente líquida pasa a un colector, y los vapores no condensados, a unas trampas enfriadas en un baño de hielo con acetona; estas trampas están en paralelo para el caso en que se tape alguna de las dos, y después, salir a la atmósfera o a un tanque con presión reducida, según sea la corrida a presión atmosférica o menor.

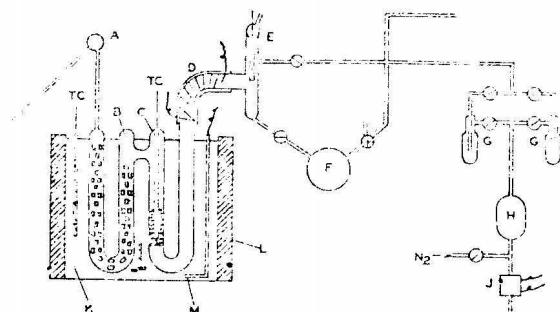


Fig. 3-1 Diagrama del equipo.

B, C.- Tubos U

G.- Trampas

D.- Calentador de Nicromel

F.- Colector

E.- Condensador

K.- Baño de sal fundida

Las temperaturas a lo largo del lecho catalítico se mantuvieron constantes debido a la gran capacidad calorífica de los compuestos comparada con los calores de reacción y porque el catalizador se distribuyó en una capa relativamente delgada.

3.2.5.- Procedimientos: Los datos se obtienen por operación intermitente del equipo en periodos de 5 a 9 hs. El procedimiento resultó satisfactorio, ya que se obtuvieron datos reproducibles.

Se utilizaron tres cargas de catalizador (malla 9 a 14 de Alúmina activada grado F-1 de Aluminum Co. de América), que se activaban en sitio calentado en presencia de aire, elevando la temperatura de 150 a 300°C en 7 hs. y de 300 a 350°C en 1/2 hora, seguida por un periodo de una hora a 330°C y la actividad se estabilizaba en 8 horas. Cuando se trabajaba a una temperatura, después de un cambio en el flujo se alcanzaba el estado estacionario en una hora; sin embargo cuando se producía un cambio en la temperatura, era necesario un periodo de 6 hs. para estabilizar el sistema. Pero estas prácticas fueron acentuadas después de ver la reproducibilidad de los datos.

Los datos de flujo fueron obtenidos pesando el condensado después de un tiempo, ya que no se pueden utilizar los datos de la bomba porque se manejaron líquidos muy viscosos que aquellos para los cuales fueron diseñadas las bombas.

Para analizar los productos, se usó el número de todo

y con éste, el contenido de glicerina; el contenido de alcohol de la mezcla se determinó por el método de Smith y Bryant (27); las muestras con alto contenido de alcohol se analizaron para obtener el contenido de agua y por diferencia se encontró el éter.

3.2.4.- Los resultados se muestran en la tabla (3-1) (condiciones experimentales) y en las figuras (3-2) a (3-4) que ejemplifican el tipo de datos experimentales que se pueden obtener de este aparato.

3.2.5.- Interpretación de resultados. Para estudiar este sistema, es necesario considerar que un proceso particular (la adsorción, desorción o reacción en la superficie) es más lento que los demás y por lo tanto controla la velocidad global de la reacción.

La primera suposición que podemos usar es el hecho de que todas las reacciones son del tipo  $A_1 \rightleftharpoons A_2 + A_3$ ; además los procesos que no son el controlante son tan rápidos que podemos suponerlos en equilibrio, la actividad de un componente es igual a la fracción molar del componente por la presión total y la irreversibilidad de las reacciones es cierta.

En base a estas suposiciones se pueden establecer las siguientes ecuaciones partiendo de los modelos matemáticos ya desarrollados:

Si la velocidad de adsorción controla:

$$-dN_1/dV = k_1 L N_1^2 / N_T \left[ (1 + (N_2 K_2^2 / N_T + N_3 K_3^2 / N_T)) \right] \quad (3-1)$$

Si la velocidad de desorción controla:

$$-\frac{dN_1}{dV} = \frac{k'_2 L}{K_2} \quad (3-2)$$

Si la velocidad de reacción controla:

Con la molécula adsorbida reaccionando con un centro activo adyacente:

$$-\frac{dN_1}{dV} = \frac{k''_s L K_1 N_1 P}{N_T \left( 1 + \frac{N_1 PK_1}{N_T} + \frac{N_2 PK_2}{N_T} + \frac{N_3 PK_3}{N_T} \right)^2} \quad (3-3)$$

Con la molécula adsorbida reaccionando sobre un centro activo sencillo:

$$-\frac{dN_1}{dV} = \frac{k'' L K_1 N_1 P}{N_T \left( 1 + \frac{N_1 PK_1}{N_T} + \frac{N_2 PK_2}{N_T} + \frac{N_3 PK_3}{N_T} \right)} \quad (3-4)$$

Las ecuaciones (3-1), (3-2), (3-4) tienen la misma forma:

$$-\frac{dN_1}{dV} = \frac{kP}{RT} \frac{N_1}{N_T} \quad (3-5)$$

suponiendo que sea Reacción de primer orden.

Y los datos obtenidos muestran que la velocidad de reacción sigue una ecuación de la forma (3-5), por lo que podemos decir que el caso controlante puede ser la reacción, o bien, la adsorción de reactivos. Este ejemplo nos da la utilidad de un modelo al aplicarlo a un experimento y el diseño del aparato experimental que debe desarrollarse para obtener los datos esperados.

3.2.6.- Para obtener un parámetro que nos pueda servir para comparar este equipo experimental con otros, por medio de los resultados obtenidos de él, haremos un análisis estadístico consistente en la obtención del coeficiente de correlación entre los datos experimentales y los calculados a partir de las ecuaciones que se supone representan el fenómeno.

Tabla 3-1 Resumen de condiciones experimentales.

Presión: 1 atm

Reactor: 2.3 cm de diámetro

Peso del catalizador: 10 g. excepto en las corridas E y F, 50 g.

	Periodo	Temp. °C	No. Muestras
<b>Catalizador I</b>			
Corrida A, ROR	1	340	4
	4	350	7
<b>Catalizador II</b>			
Corrida A, ROR	10	360	4
Corrida B, ROH	5	320	6
<b>Catalizador III</b>			
Corrida E, ROR	1	360	4
Corrida F, ROH	1	360	4

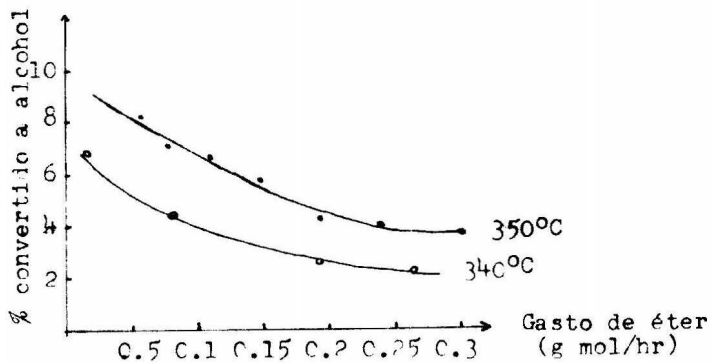


Fig. 3-2 Conversión de éter a alcohol (corrida A).

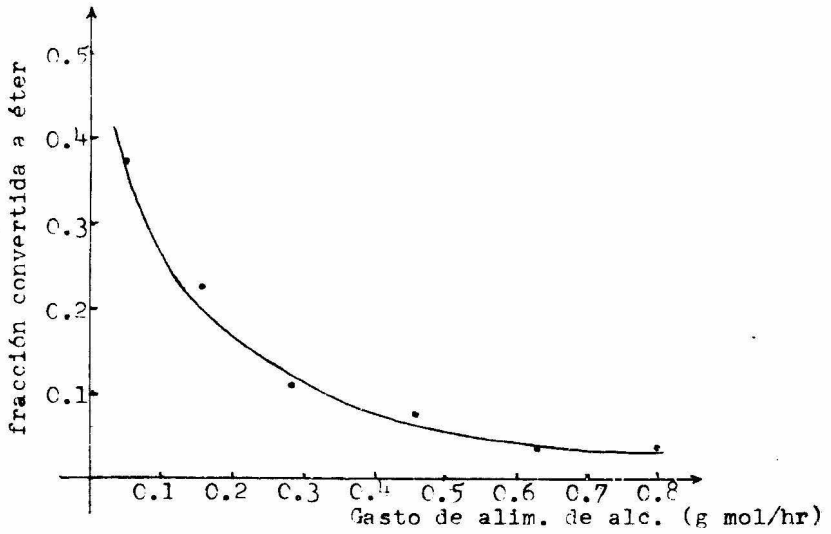


Fig. 3-3 Conversiones de alcohol a éter (corrida B).

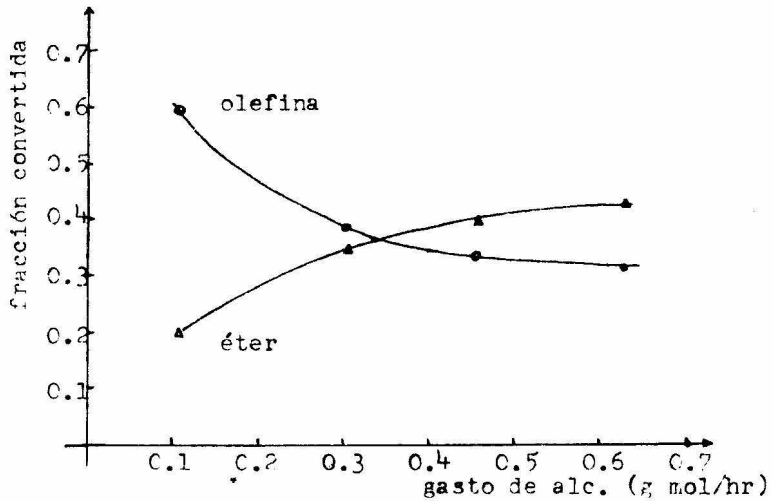


Fig. 3-4 Conversión de alcohol a éter y olefina.

Los resultados analizados son los presentados en la figura (3-3) que representan la conversión de alcohol a éter en función del gasto de alimentación de alcohol a 320°C.

gasto de alcohol (g mol - hr)	frac. convertida a éter 320°C (x)		x- $\hat{x}$	(x- $\hat{x}$ ) <sup>2</sup>
	calculada $\hat{x}$	experimental x		
0.05	0.37	0.38	0.01	0.0001
0.16	0.20	0.23	0.03	0.0009
0.28	0.12	0.105	-0.015	0.000225
0.46	0.06	0.08	0.02	0.0004
0.63	0.04	0.035	-0.005	0.000025
0.8	0.03	<u>0.045</u>	0.015	<u>0.000225</u>
		0.875		0.001755
		$\bar{x} = 0.1458$		

$\hat{x}-\bar{x}$	x- $\bar{x}$	( $\hat{x}-\bar{x}$ ) <sup>2</sup>	(x- $\bar{x}$ ) <sup>2</sup>
0.22417	0.2342	0.05026	0.06484
0.0542	0.0842	0.00293	0.00708
-0.0259	-0.0408	0.00066	0.00166
-0.0558	-0.0658	0.00363	0.00432
-0.1058	-0.1108	0.01119	0.01227
-0.1158	-0.1008	<u>0.0134</u>	<u>0.01116</u>
		0.0058	0.10233

Coefficiente de correlación  $\hat{\rho} = \sqrt{\frac{0.0858}{0.10233}} = \sqrt{0.83846} = 0.9157$



3.3.1.- Deshidratación de etanol y éter dietílico sobre Alúmina. (28)

En el apartado 3.2, ya habíamos visto un estudio de una deshidratación similar, sólo que en ese caso se utilizó un sistema de flujo con un reactor integral, mientras que en esta investigación se utiliza un reactor diferencial provisto de recirculación, y es operado a régimen intermitente.

3.3.2.- Variables: En este caso, se utilizan tres temperaturas:

274 , 294 y 314 °C; dentro de un rango de conversión de 0 a 90% y con un flujo de vapor de 0.24 a 1.1 SCF/min., con un catalizador de alta pureza de aluminio. Pero lo más importante de esta investigación es la posibilidad de usar distintas mezclas en la alimentación:

- a) etanol puro
- b) éter puro
- c) 84% en mol de etanol - 16% mol de etileno
- d) 84% en mol de etanol - 16% mol de agua.

y estas alimentaciones se combinan con las siguientes presiones iniciales:

- a) 250, 520 y 740 mm Hg para etanol puro,
- b) 65, 150 y 250 mm Hg para éter puro,
- c) 620 mm Hg para las alimentaciones compuestas por mezcla.

3.3.3.- Aparato experimental: En la figura (3-5) podemos ver un esquema del aparato cuya mayor parte está construida de tubo de vidrio de 3/8 in. con tubo de 3 in. para la entrada y la salida (A y B) y el manómetro.

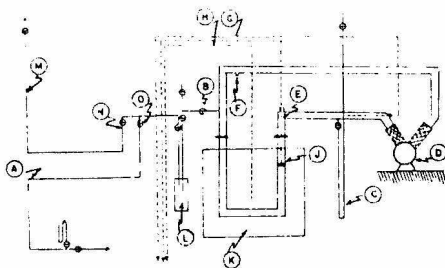


Fig. 3-5 Esquema del sistema con recirculación

Las líneas punteadas representan las conexiones de los termopares.

La bomba de recirculación D fue una bomba Wanton Flexi i-liner con forro de hule de silicón y cuerpo de acero inoxidable, el vidrio se conectó a la bomba con tubo de hule protegido de aislante para altas temperaturas. El lecho catalítico J consistió de pastillas cilíndricas de 1/8 por 1/8 de Aluminio de alta pureza con un termopar de Hierro-Constantano G para medir su temperatura y además con posibilidades de moverse a lo largo del lecho para medir perfiles de la temperatura. El baño K provisto con sal fundida se calienta con 2 resistencias, una de 1000w. y otra de 500w.

La mezcla de reacción entra al sistema y viaja en sentido contrario al de las manecillas de reloj. Por medio de las compuertas L y N se sacaron muestras para análisis con jeringa hipodérmica.

mica. Las líneas de alimentación A y M se aíslan del sistema por medio de las válvulas B, C y N e incluyen una trampa I para separar el material condensable.

3.3.4.- Procedimiento: Las condiciones de operación deben ser tales que el reactor resulte diferencial, o sea, que la conversión por paso sea pequeña. El reactor se operó en forma intermitente y antes de hacer una corrida a una cierta temperatura se evacuó el aparato a menos de 1 mm Hg aislando la sección de recirculación. Se enciende la bomba de recirculación y se introduce la alimentación por medio de una jeringa hipodérmica. Cuando se ha alcanzado la completa vaporización de los reactivos, se toman los primeros datos de condiciones y después se van removiendo muestras a intervalos de tiempo, pero esto se hace de las dos salidas E y F, y cuando se ve que no hay diferencia entre las muestras así tomadas, ya sólo se usa una de las salidas.

Cuando ya se ha estudiado el rango de conversión deseado, se para la bomba y se desloja la rosca de recepción del aparato. La actividad del catalizador es constante en cada corrida y se logra activándolo en la forma descrita en la sección 3.2.3.

El análisis de las muestras se llevó a cabo por medio de una columna de fraccionamiento de gases utilizando He seco como gas transportador, y un empaque de Carbo wax 1600; este método fue utilizado por su rapidez y exactitud. Los datos obtenidos están ejemplificados en la tabla (3-2)

Tabla 3-2 Ejemplo de datos experimentales.

Corrida: alimentación de etanol

Temperatura: 294°C

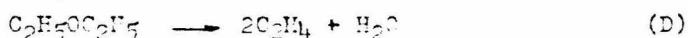
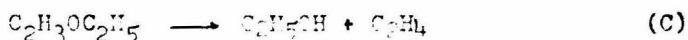
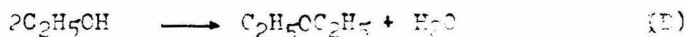
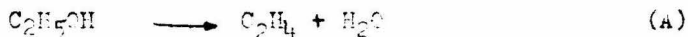
Presión inicial: 740 mm. Hg

Carga inicial de moles: 0.05106 g moles

Mostr. no.	tiempo min	comp. molar (g moles)				presión mm. Hg
		éter	etanol	agua	olefina	
A38-1	1	0.00238	0.04310	0.00546	0.00314	783
A34+1	2	0.00436	0.04090	0.00578	0.00147	760
A33-1	3	0.00696	0.03490	0.00942	0.00246	776
A36-1	4	0.01027	0.02850	0.01234	0.00408	796
A37-1	5	0.00757	0.02970	0.01216	0.00303	784
A40-1	6	0.00992	0.02720	0.01394	0.00402	774
A38-2	8	0.01277	0.02195	0.01620	0.00342	787
A41-2	9	0.01282	0.02190	0.01631	0.00349	791
A34-2	10	0.01498	0.01785	0.01811	0.00314	783
A36-2	12	0.01563	0.01595	0.01942	0.00378	796
A37- 2	14	0.01596	0.01515	0.01998	0.00402	797
A40-2	15	0.01680	0.01608	0.02145	0.00559	819
A38-3	16	0.01705	0.01603	0.02162	0.00559	817
A41-3	17	0.01534	0.01432	0.02147	0.00618	830
A53-1	19	0.01717	0.01308	0.02077	0.00361	793
A36-3	20	0.01405	0.01095	0.02317	0.00665	830
A53-2	27	0.01712	0.01089	0.02305	0.00599	825
A54-3	36	0.01730	0.01168	0.02326	0.00567	820
A54-4	43	0.01733	0.00975	0.02410	0.00631	831
A54-5	51	0.01751	0.00863	0.02486	0.00709	846

2.2.5.- Interpretación de datos: Esta parte del sistema de reacción es sencilla ya en la sección 2.2.1, y considerando que no hay contaminación debido a materiales ni efecto de difusión en la fase gaseosa, ya que la velocidad de transferencia fué mucho mayor que la velocidad de reacción, además, el factor de efectividad de Thiele (29) fue siempre mayor que 0.9.

Esquema de reacción:



Los resultados obtenidos son similares a los mencionados en la sección 3.2.5, sólo que debido a la mayor variedad de composiciones en la alimentación y al mayor rango de conversiones, ahora sí podemos determinar que la velocidad de reacción en la superficie es la que controla la velocidad de reacción global, y el coeficiente de correlación de los datos obtenidos de la tabla (3-5) y la figura (3-6) lo obtendremos de la siguiente manera:

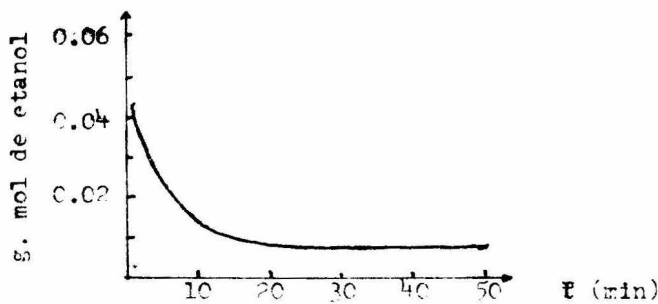


Fig. 3-6 g. mol de etanol calculados

gramos mol de etanol

tiempo min.	calculado $\hat{y}$	experimental $y$	diferencia $\hat{y} - y$	cuadrado de la dif. $(\hat{y} - y)^2$
1	0.043	0.04310	-0.00010	$1 \times 10^{-8}$
2	0.041	0.04090	-0.00010	$1 \times 10^{-8}$
3	0.035	0.03490	-0.00010	$1 \times 10^{-8}$
4	0.030	0.02950	-0.00050	$225 \times 10^{-8}$
5	0.027	0.02970	0.00270	$729 \times 10^{-8}$
6	0.025	0.02727	0.00227	$515.29 \times 10^{-8}$
8	0.023	0.02195	-0.00105	$110.25 \times 10^{-8}$
9	0.022	0.02190	-0.00010	$1 \times 10^{-8}$
10	0.020	0.01785	-0.00215	$462.25 \times 10^{-8}$
12	0.017	0.01595	-0.00105	$110.25 \times 10^{-8}$
14	0.015	0.01515	0.00015	$2.25 \times 10^{-8}$
15	0.0145	0.01608	0.00158	$249.64 \times 10^{-8}$
16	0.014	0.01603	0.00203	$412.09 \times 10^{-8}$
17	0.0137	0.01432	0.00062	$38.4 \times 10^{-8}$
19	0.0132	0.01308	-0.00012	$1.4 \times 10^{-8}$
20	0.0127	0.01095	-0.00175	$306.25 \times 10^{-8}$
27	0.011	0.01089	-0.00011	$1.21 \times 10^{-8}$
36	0.0105	0.01168	0.00118	$139.24 \times 10^{-8}$
43	0.0095	0.00975	0.00025	$6.25 \times 10^{-8}$
51	0.0090	0.00863	-0.00037	$13.69 \times 10^{-8}$
	<u>0.4061</u>	<u>0.40858</u>		<u><math>3.32646 \times 10^{-5}</math></u>

Promedios:  $\bar{\hat{y}} = 0.0203$        $\bar{y} = 0.0204$

$\hat{y} - \bar{y}$	$y - \bar{y}$	$(\hat{y} - \bar{y})^2 \times 10^8$	$(y - \bar{y})^2 \times 10^8$
0.0225	0.0227	50625	51529
0.0205	0.0205	42025	42025
0.0145	0.0145	21025	21025
0.0096	0.0081	9216	06561
0.0066	0.0093	4356	8649
0.0046	0.00687	2116	4720
0.0026	0.00155	676	240
0.0016	0.00150	256	275
-0.0004	-0.00255	16	650
-0.0034	-0.00445	1156	1980
-0.0054	-0.00525	2916	2756
-0.0059	-0.00432	3481	1866
-0.0069	-0.00437	4096	1910
-0.0067	-0.00608	4489	3997
-0.0072	-0.00732	5184	5358
-0.0077	-0.00945	5929	8930
-0.0094	-0.00951	8836	9044
-0.0099	-0.00872	9801	7604
-0.0109	-0.01065	11881	11342
-0.0114	-0.01170	12996	13689
		<u>201100</u>	<u>185300</u>

$$\hat{\rho} = \sqrt{\frac{185300}{201100}} = \sqrt{0.9132} = 0.9556$$

Coefficiente de correlación:  $\hat{\rho} = \underline{0.9556}$

3.4.- Hidrogenación de Etileno sobre catalizador de Cobre (30): -

Este estudio se ha hecho anteriormente sobre catalizadores de Niquel, pero nunca en un reactor a Recirculación, que en este caso se opera semi - intermitentemente.

3.4.1.- Aparato: El aparato usado en esta investigación se muestra en la figura 3-7.

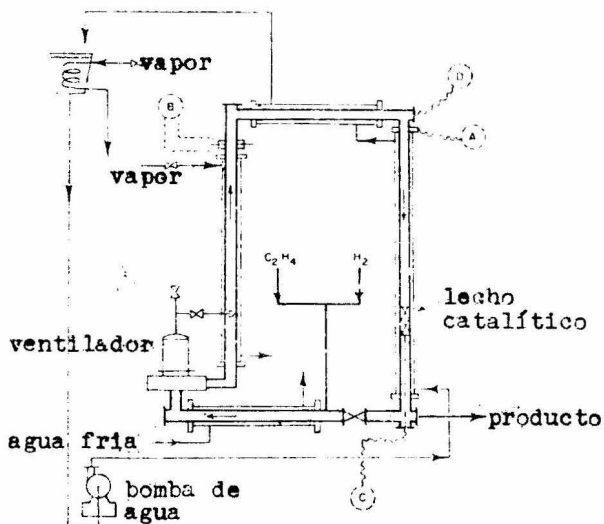


Fig. 3-7 Diagrama del equipo .

El diseño del aparato es tal que puede ser operado - en forma intermitente, continua o semi - intermitente. El sistema de recirculación fue construido con tubería de bronce rojo de 1" de diámetro. El gas fue circulado a razón de 2 ft<sup>3</sup>/min, por medio de un ventilador rotatorio. El lecho catalítico se localiza en la caída vertical de la tubería. La temperatura se controló pasando agua





templada a través de la chaqueta del reactor, y el flujo de gas se midió a través del orificio B entre el ventilador y el lecho catalítico. La longitud vertical total es de 57" y la horizontal de 41". La alimentación se hace antes de la succión del ventilador para asegurar un mezclado perfecto en el gas.

El ventilador centrífugo se mueve conectado a un motor eléctrico, operando a 3600 rev./min. Debido a las condiciones mecánicas del ventilador, el gas se enfría antes y se calienta a la salida. La temperatura del lecho se mide por el termopar C al fondo del lecho, y los termopares D y A nos dan una medida de las temperaturas del gas y del agua de la chaqueta respectivamente. Como se tiene una pequeña generación de calor y un alto coeficiente de transferencia, se puede decir que prácticamente no hay gradientes de temperatura entre las pastillas y la masa de fluido que pasa entre ellas, además el factor de efectividad debido a efectos difusivos resulta mayor que 0.99 en todos los casos. El catalizador se activa in situ calentando el reactor a 275°C por medio de alambre de Nicromo a su alrededor, y pasando H<sub>2</sub> a través del lecho. El H<sub>2</sub> usado tiene una pureza de 99.9% y el etileno de 99.5%; los flujos de H<sub>2</sub> y etileno se miden por medio de capilares como en la sección 3.2 se menciona. El catalizador es de Cobre soportado sobre Alúmina en forma de tabletas de 3/16 por 1/8 in.

3.4.2.- Procedimiento de la Operación Semi-intermitente: Cuando el reactor a recirculación opera continuamente bajo condiciones de flujo estable, se pueden realizar varias operaciones casi simultáneamente. Si la concentración de etileno -

va a permanecer constante, el procedimiento será: Cuando ya está la recirculación estable, se toma una muestra y se cierra la alimentación, poniendo a funcionar un regulador de presión que alimenta etileno a un flujo tal que la presión del reactor permanezca constante y este flujo se va midiendo. El cambio de operación continua a semi-intermitente (semi-batch) requiere sólo 2 min.

El éxito de la operación estriba en el desarrollo de un regulador de presión simple que permita un control preciso de la presión del reactor sin fluctuaciones en el flujo de alimentación. En ausencia de fugas, la velocidad de reacción es numéricamente igual al flujo requerido para mantener la presión constante, la concentración de todos los componentes en cualquier instante puede conocerse por un balance de material si se conocen las concentraciones iniciales y el número de moles del gas. El volumen del reactor se determina antes llenándolo con  $H_2$  a condiciones standard.

Cuando se tienen corridas a baja actividad catalítica, podría haber filtraciones del sistema, por lo que la velocidad de reacción se debe corregir restando el flujo del filtrado al flujo de la alimentación. También es necesario corregir por una disminución en la actividad catalítica; el método de corrección puede verse más a fondo en la referencia (31).

3.4.3.- Resultados experimentales. Las corridas fueron planeadas de tal manera que un número mínimo de ellas diera los datos suficientes, así pues, a  $61.3^\circ C$  se hicieron 3 corridas a diferentes presiones parciales constantes de  $H_2$

y tres temperaturas diferentes. Un ejemplo de los datos obtenidos se muestra en las figuras (3-8), (3-9) y (3-10).

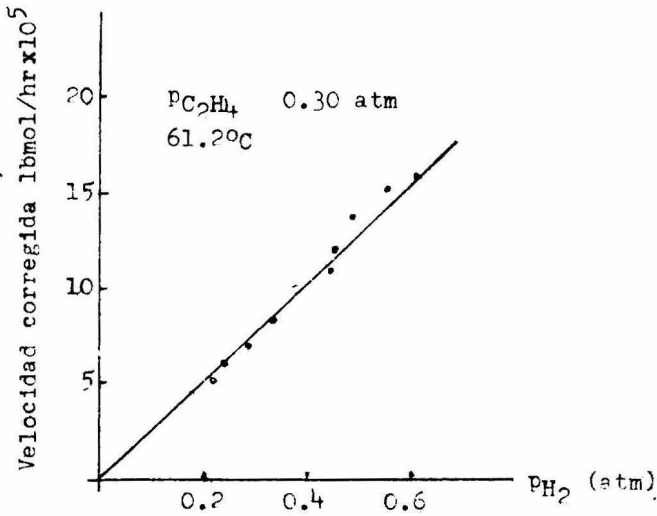


Fig. 3-8 Velocidad de reacción a  $\text{PC}_2\text{H}_4$  constante

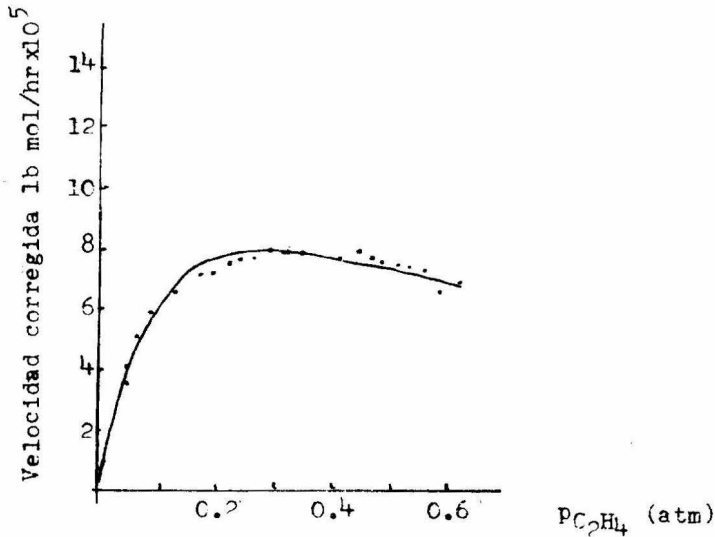


Fig. 3-9 Velocidad de reacción a  $\text{PH}_2$  constante.

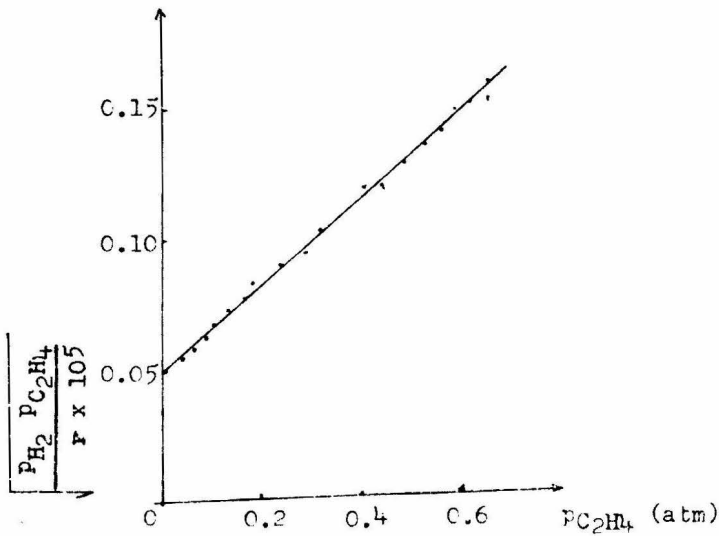


figura 3-10.- Prueba de la ecuación (3-7)

El modelo matemático propuesto es del tipo del descrito por Watson.

$$r = k \frac{K_{H_2} P_{H_2} K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}}{1 + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}} \quad (3-6)$$

donde K, k y p tienen el significado acostumbrado, y esta ecuación se prueba reordenándola de la siguiente manera:

$$\sqrt{\frac{P_{H_2} P_{C_2H_4}}{r}} = \frac{K_{C_2H_4}}{\sqrt{k K_{H_2} K_{C_2H_4}}} P_{C_2H_4} + \frac{1}{\sqrt{k K_{H_2} K_{C_2H_4}}} \quad (3-7)$$

y graficando  $\sqrt{(P_{H_2} P_{C_2H_4} / r \times 10^5)}$  vs.  $P_{C_2H_4}$  obtenemos una línea recta, como lo muestra la figura 3-10. El coeficiente de correlación se ha obtenido en este caso, mediante la ecuación (3-6) y manteniendo constante la presión parcial de etileno  $P_{C_2H_4} = 0.30$  atm. con los datos experimentales representados en la figura 3-8.

$P_{H_2}$ (atm)	velocidad de reacción x $10^5$		$(r-\hat{r}) \times 10^5$	$(r-\hat{r})^2 \times 10^{10}$
	calculada $\hat{r} \times 10^5$	experimental $r \times 10^5$		
0.215	5.5	5.2	-0.3	0.09
0.240	6.3	6.2	-0.1	0.01
0.280	7.4	6.9	-0.5	0.25
0.335	8.27	8.12	-0.15	0.0225
0.370	9.71	9.90	-0.18	0.0324
0.410	10.70	10.90	0.20	0.04
0.450	11.65	12.10	0.45	0.2025
0.485	12.80	13.75	0.95	0.9025
0.560	14.6	14.9	0.30	0.09
0.610	15.80	15.85	0.05	0.0025
3.955	102.73	103.82		1.6420
Promedios:	$\bar{\hat{r}} = 10.273$	$\bar{r} = 10.382$		

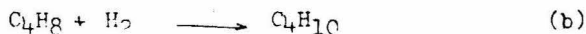
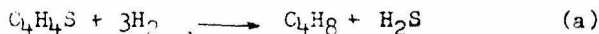
$\hat{r} - \bar{r}$	$r - \bar{r}$	$-\frac{05}{-}$	$(\hat{r}-\bar{r})^2 \times 10^{10}$	$(r-\bar{r})^2 \times 10^{10}$
-4.882	-5.182		23.8339	26.8531
-4.082	-4.182		16.6627	17.4891
-2.982	-3.422		8.8923	12.1243
-2.112	-2.262		4.4605	5.1166
-0.672	-0.482		0.4516	0.2323
0.318	0.518		0.1011	0.2683
1.268	1.718		1.6078	2.9515
2.418	3.368		5.8467	11.3434
4.218	4.518		17.7915	20.4123
5.418	5.468		29.3547	29.8990
			108.942	126.689

$$\hat{r} = \sqrt{\frac{108.962}{126.689}} = \sqrt{0.86007} = 0.9274$$

Coefficiente de correlación  $\hat{r} = 0.9274$

3.5.- Hidrogenólisis de tiofeno sobre un catalizador de Molibdato - de Cobalto (32).

Esta reacción ha sido ya bastante estudiada sobre un buen número de catalizadores, ya que es similar a las de desulfurización de fracciones de petróleo, y se ha dado por bueno el siguiente mecanismo: (34)



y como el paso (b) es más lento que el (a), el producto consiste de butano y una mezcla de isómeros del buteno, por lo que cuando Van - Lee y Linder (33) reportaron para esta reacción un modelo cinético del tipo Langmuir Hinshelwood:

$$r = \frac{k_{PT} P_{H_2}}{(1 + K_{TH} + K_{PH})^2} \quad (3-8)$$

suponiendo que los únicos productos consistían en butano y sulfuro de hidrógeno, estaban cometiendo un error: para su estudio usaron un reactor batch cuyas limitaciones los obligaron a hacer tal suposición.

La investigación que ahora nos interesa, se llevó a cabo en un reactor diferencial con recirculación cuyo único problema fué el control de la composición de la corriente de entrada al lecho catalítico, ya que está formada por reactivos y productos, y sólo introduciendo un producto al circuito se puede variar en forma independiente la concentración de tal producto; esto se hizo introduciendo sulfuro de hidrógeno.

3.5.1. Aparato experimental: La figura 3-11 nos muestra el diagrama de este equipo. El hidrógeno -- grado prepurificado se alimenta a través de una unidad Deoxo, que convierte las trazas de oxígeno a agua, que es adsorbida en la columna y después es medido por un fluxómetro capilar y controlado por una válvula y un regulador auxiliar. El sulfuro de hidrógeno -- también es medido de igual forma y estabilizado por una gran caída de presión. El tolueno se alimenta como líquido con una bomba hipodérmica.

La corriente de alimentación entra adelante del reactor y se mezcla con los gases calientes de la reacción para ser des-

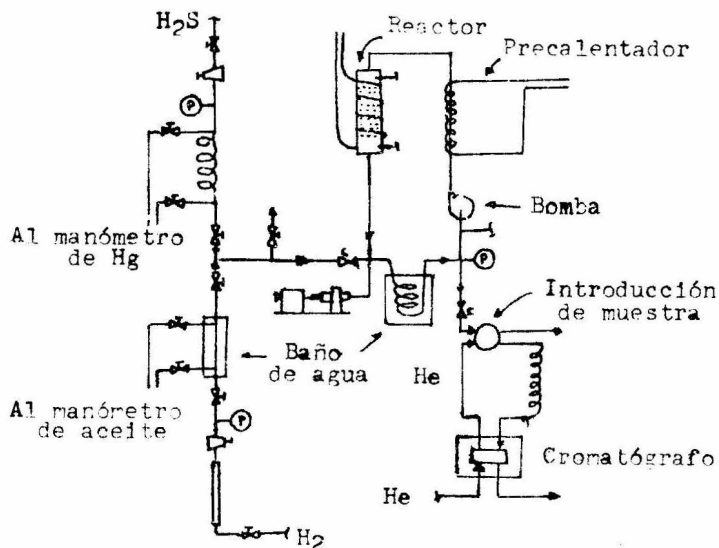


Fig. 3-11 Esquema del equipo .

rués enfriados a temperatura ambiente en un baño de agua. Después pasa por un cruce donde es controlada la presión del circuito de -- reacción por una válvula que permite que salga una parte de la mezcla hacia la zona donde está el cromatógrafo que utiliza He como -- gas transportador. La parte restante de la mezcla es recirculada -- por medio de una bomba de diafragma Banta Dyna - Vac modelo 7062, de donde pasa a un precalentador y de ahí al reactor. Todas las lí neas son de tubo de 1/4" de acero inoxidable.

En todas las corridas, la velocidad de recirculación fue mucho mayor que la de alimentación por lo que se obtuvo una un formidad apreciable en la composición de la mezcla en todas las par tes del circuito. El reactor de 6 in de largo fue construido con -



un tubo de 1/2" de diámetro, cédula 40 de acero inoxidable, donde se soportó el catalizador en una malla fija al interior del reactor por soldadura de plata. Los termopares se pusieron en la corriente del gas arriba y abajo del lecho catalítico. El catalizador fué de molibdato de Cobalto Girdler T-1209 con la siguiente composición: 3.5% de Oxido de cobalto y 10% de Oxido de Molibdeno sobre Alúmina activada. El catalizador se activó antes de la primera corrida In Situ pasando sulfuro de hidrógeno a 662 F y 1 atm. durante 3 horas a razón de 1 lt/hora. El precalentador y el calentador son solamente alambre enrollado al reactor y aislado. Mayor información puede encontrarse en la Tesis de Roberts (35).

3.5.2.- Resultados: Con el análisis se vió que los principales componentes de la corriente fueron:  $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_4H_{14}S$ , 2- $C_4H_8$ , aunque este último se presentó en pocas cantidades.

Las corridas se hicieron a 3 temperaturas y con una presión total entre 780 y 840 mm Hg. Los rangos de presiones parciales fueron los siguientes (en mm Hg):

	$C_4H_4S$	$H_2$	$H_2S$	$C_4H_8$	$C_4H_{10}$
Sin agregar $H_2S$	1.7 - 56	605 - 780	6 - 80	0.5 - 15	5.5 - 68
Agregando $H_2S$	14 - 51	654 - 734	41 - 95	4 - 11.5	3.5 - 39

En la figura 3-12, encontramos una gráfica de la velocidad de desaparición del tiofeno, o sea, la velocidad de la reacción (a) del esquema como una función de la P parcial del tiofeno, donde los números entre paréntesis nos dan la presión parcial del  $H_2S$ .

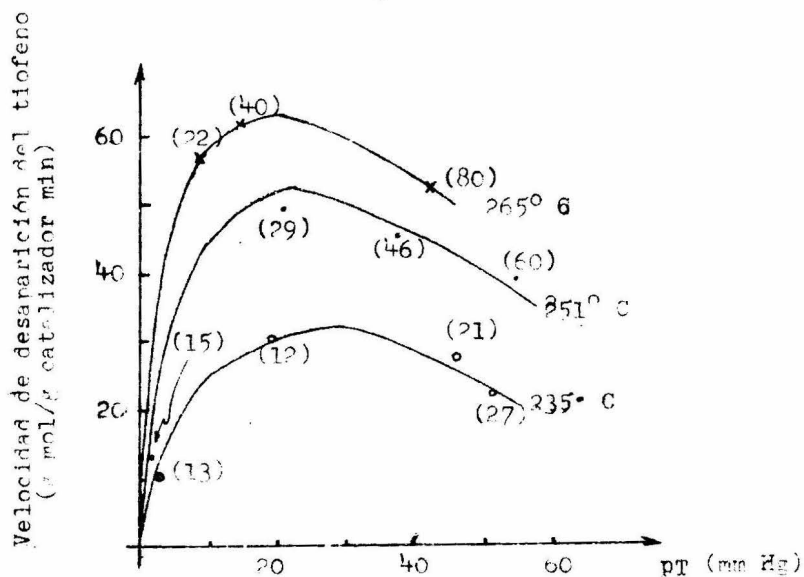


Fig. 3-12 Resultados experimentales: velocidad de desaparición del tiofeno.

Y la figura 3-13 nos da la velocidad de formación del butano (reacción B) como una función de la presión parcial de los isómeros de buteno presentes donde nuevamente los números entre paréntesis nos dan la presión parcial del H<sub>2</sub>S.

En base a los resultados, se encontró que el modelo que resultó mejor para interpretar la desaparición del tiofeno es el siguiente:

$$r = \frac{K p_T p_H}{(1 + K_{TPT} + K_{SFS})^2} \quad (3-9)$$

donde los subíndices son: T, tiofeno

H, hidrógeno

S, sulfuro de hidrógeno.

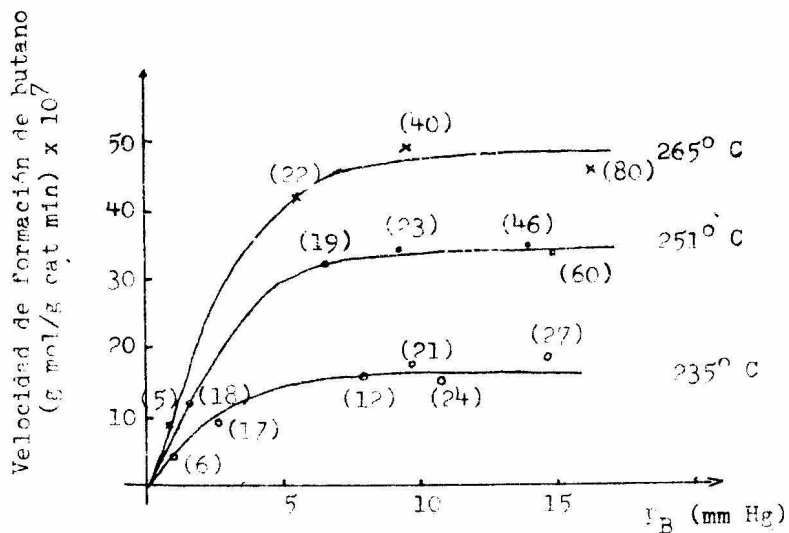


Fig. 3-13: Resultados experimentales: Velocidad de formación de butano

Aquí podemos ver que, utilizando el reactor diferencial a recirculación, se encontró que tiene más influencia en el denominador la presencia del  $\text{H}_2\text{S}$  que la presencia del hidrógeno, como estaba propuesto en la ecuación (3-7).

Para obtener un coeficiente de correlación, se toma  $P_S$  y  $P_H$  constantes en la ecuación (3-8), y se comparan los resultados calculados con los presentados en la figura (3-14).

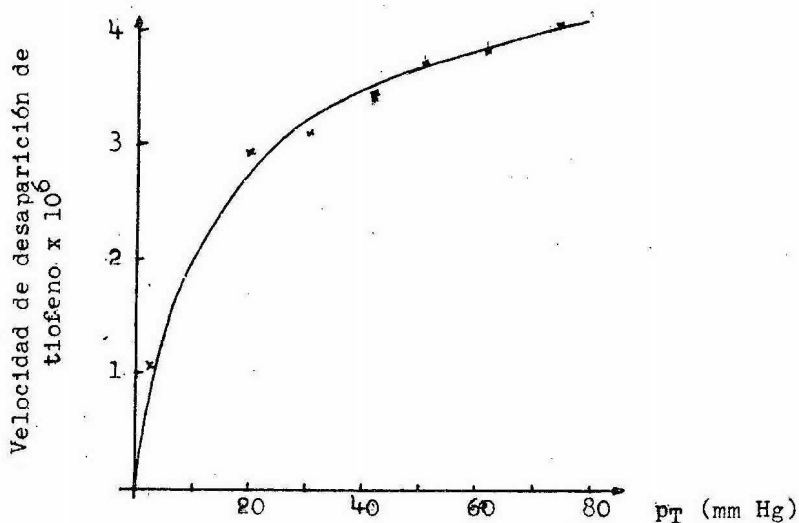


Fig. 3-14 Velocidad de desaparición de tiofeno vs. p<sub>T</sub> manteniendo constantes p<sub>H</sub>, p<sub>R</sub> y p<sub>S</sub>, a 235° C.

velocidad de desaparición de  
tiofeno x 10<sup>6</sup>

P <sub>T</sub> (mm Hg)	calculada ( $\hat{r}_T$ )	experimental (r <sub>T</sub> )	r <sub>T</sub> - $\hat{r}_T$	(r <sub>T</sub> - $\hat{r}_T$ ) <sup>2</sup>
2.5	1.15	1.17	.02	.0004
2.0	2.9	2.97	.07	.0049
3.1	3.26	3.05	-.21	.0441
4.2	3.53	3.38	-.15	.0225
5.1	3.67	3.70	.03	.0009
6.2	3.85	3.82	-.03	.0009
7.5	3.98	4.00	.02	.0004
	<u>22.34</u>	<u>22.09</u>		<u>.0741</u>

Promedios:  $\hat{\bar{r}}_T = 3.19142$

$\bar{r}_T = 3.15570$

$\hat{r} - \bar{r}$	$r - \bar{r}$	$(\hat{r} - \bar{r})^2$	$(r - \bar{r})^2$
-2.0057	-1.9857	4.0228	3.9430
-.2557	-.1857	.0654	.0345
.1043	-.1057	.0109	.0112
.3743	.2243	.1401	.0503
.5143	.5443	.2640	.2963
.6943	.6643	.4821	.4413
.8243	.8443	.6795	.7128
		<u>5.6648</u>	<u>5.4894</u>

$$\hat{\rho} = \sqrt{\frac{5.4894}{5.6648}} = \sqrt{0.96903} = 0.9844$$

Coefficiente de correlación  $\hat{\rho} = \underline{0.9844}$

3.6.- Análisis de los sistemas descritos: Como hemos visto, se intenta el diseño de sistemas fáciles de manejar, con datos reproducibles y aplicables, en la forma más directa posible a los modelos matemáticos de reacciones catalíticas más sencillos ya desarrollados. Para esto es necesario considerar muchos aspectos.

En primer lugar, sólo uno de los trabajos mencionados, el de la sección 3.2, utiliza un reactor integral; la utilidad del reactor integral estriba básicamente en el hecho de que se obtiene una alta conversión de los reactivos, lo cual simplifica mucho los métodos de análisis.

Así pues, en la sección 3.2 vimos que era necesario utilizar un reactor de este tipo (tubular con flujo variable) debido a la imposibilidad de disponer de un sistema de análisis extremadamente exacto como el que necesitaría un reactor diferencial.

Por otro lado, la utilización de este sistema no permitió analizar la influencia de la masa del catalizador y de la composición de la alimentación sobre la velocidad de reacción.

Sin embargo, en la sección 3.3, vimos cómo, al utilizar un reactor diferencial con recirculación se solucionó, para una reacción muy similar, el problema de la rigidez en la composición en la alimentación, ya que debido a la recirculación, en la alimentación del reactor se encuentran incluidos reactivos y productos a la vez. Por otro lado, es obvio que un reactor integral con recirculación tiene una conversión por paso realmente muy baja, pero la conversión global entre la entrada y la salida del sistema es de una magnitud suficiente como para que no sea necesaria una gran exactitud en el análisis. Debido a esto último, los datos obtenidos de un reactor con Recirculación pueden utilizarse directamente en las ecuaciones diferenciales de los modelos cinéticos propuestos. Y debido a esta facilidad, se vio claramente que en la sección 3.3 se pudo obtener mayor información de la deshidratación de un alcohol y un éter que por el método utilizado en la sección 3.2 donde incluso se tenían dos modelos de reacción favorecidos por los resultados.

Una de las ventajas de un reactor diferencial sobre uno integral, es la facilidad para obtener datos que nos permiten -

estudiar más de una reacción de las constitutivas de un esquema de Reacciones, como es el caso de la investigación presentada en la sección 3.5.

Otro reactor que no ha aparecido en nuestro estudio y que también suele utilizarse mucho en investigaciones catalíticas, debido a que también da una medida directa de la velocidad de reacción a partir de diferencias de concentraciones entre la entrada y la salida, es el reactor catalítico continuo agitado (36), sólo que suele presentar problemas de diseño mecánico y por el momento no dirigiremos nuestro estudio hacia este sistema, del cual se puede encontrar más información en la referencia arriba citada.

Hasta ahora hemos visto que para un estudio en particular, el reactor a recirculación nos ofreció mejor información, por lo que sería útil conocer las ventajas y desventajas prácticas de este sistema y que pueden encontrarse por medio de una observación detallada de las secciones anteriores de este capítulo.

3.6.1.- Ventajas del reactor a recirculación: Quizá la principal ventaja de este sistema sea la posibilidad de un control de la temperatura en el lecho catalítico, ya que esto permite que la reacción se lleve a cabo casi isotérmicamente, y este control se debe a la pequeña longitud de la zona de reacción, aunado al hecho de que el flujo de recirculación sea del orden de 10 a 15 veces el de alimentación, por lo que se obtienen elevaciones de temperatura 10 ó 15 veces menores que en un reactor diferencial ordinario, operando con la misma conversión

global. O sea que combinando la recirculación con una buena transferencia de calor, se obtiene un excelente control de la temperatura.

Las altas relaciones de recirculación también permiten una alta velocidad de los gases pasando las partículas de catalizador sin el uso de grandes cantidades de reactivos. Teóricamente, la transferencia de masa puede reducirse a tal grado, que no influya en la velocidad global de reacción; lo cual también nos da la posibilidad de determinar experimentalmente cuando esta influencia es despreciable. Supongamos que la velocidad de reacción global se limite a bajas relaciones de recirculación por la transferencia de masa, a medida que aumentemos la recirculación la conversión total se incrementa y alcanza un valor asintótico; si existe un medio experimental de variar la recirculación es necesario solamente encontrar las condiciones a las cuales un cambio en la recirculación ya no tiene efecto en la conversión.

La gran recirculación y las bajas conversiones por paso nos dan también una composición uniforme a través de todo el reactor, sin necesidad de limitar las conversiones a bajos valores, lo cual introduciría análisis erróneos, por lo que se alcanza un grado de mezclado suficiente para comparar este sistema con un reactor continuo de tanque agitado. Esto permite analizar sistemas de reacciones simultáneas o consecutivas no muy complejos, tales como el que fue analizado en la sección 3.5.

3.6.2.- Desventajas: Una de las desventajas del sistema de recirculación es el hecho de que no todos los siste-



mas reaccionantes pueden ser estudiados de esta manera, ya que hay casos en los que se presentan demasiadas reacciones laterales, por lo que la alimentación fresca se ve mezclada con una corriente de productos formada por muchos componentes.

Otra posible dificultad es el tiempo necesario para que la porción de recirculación del sistema alcance el estado estacionario, pero este tiempo puede ser reducido aumentando la relación de recirculación y disminuyendo el volumen del sistema de recirculación.

Además es necesario un método continuo de análisis cuando se usa este tipo de reactor. Sin embargo, con un cuidadoso diseño del equipo experimental, pueden sobrellevarse estas dificultades logrando así tener un sistema muy adecuado que permite un control muy preciso de las condiciones experimentales dentro del lecho catalítico.

Tenemos que recordar además que un sistema así puede operarse en forma continua, intermitente o semi-intermitente, como en el caso observado en la sección 3-4, ya que hay casos en los que es necesario un tipo especial de operación, por ejemplo en la sección 3.4, el sistema, debido a su estequiometría nos daría la velocidad de reacción directamente observando la disminución en la presión parcial de un componente, por lo que, con medir el flujo necesario de este componente para mantener la presión constante, se obtuvo una medida directa de la velocidad de reacción. Sin embargo, uno de los principales problemas en el diseño de un sistema de re-

circulación estriba en la bomba de recirculación, ya que generalmente no es posible encontrar una bomba comercial para cada caso, por lo que muchos investigadores se han dedicado al desarrollo de una bomba que resulte adecuada para estas investigaciones, y este problema es el que analizaremos en el siguiente capítulo.

3.6.3.- Finalmente, los resultados obtenidos en los análisis estadísticos por medio de coeficientes de correlación, nos están diciendo que los datos obtenidos de un reactor experimental a recirculación presentan menos error experimental que los obtenidos de uno sin recirculación; además, con estos resultados estamos observando que el mejor caso es aquel en el que se tiene recirculación con operación continua. Debemos reconocer que se está haciendo la suposición de que cualquier otro tipo de error que no sea experimental como el de ajuste de curvas, e interpretación teórica de resultados, es igualmente probable en los cuatro casos analizados. Además, en cada caso se han tomado los resultados calculados, de acuerdo a la ecuación de la curva que, obtenida por regresión múltiple, presenta la mínima suma de los cuadrados de las diferencias, aplicando el método de mínimos cuadrados (37).

La única manera en la que podríamos obtener únicamente el error experimental es repitiendo un experimento a las mismas condiciones exactamente varias veces, y calculando la desviación entre los datos obtenidos.

Sin embargo, como el coeficiente de correlación nos dice en qué cantidad dependen las variaciones de los datos experimen

tales de las variaciones en la ecuación, podemos establecer, que si el coeficiente de correlación es de 0.98, como es el caso del reactor experimental a recirculación con flujo continuo, sólo un 2% de los factores que influyen en nuestros datos experimentales no están tomados en cuenta, entre estos factores se encuentra el error experimental; mientras que, en el caso del reactor sin recirculación, este porcentaje es mayor (8%). Con lo anterior, podemos determinar que este análisis estadístico, aunque hecho muy superficialmente, nos permite tener una escala de comparación del comportamiento práctico de los equipos experimentales; sobre todo, por la similitud de las expresiones de velocidad de reacción usadas en cada caso.

Es necesario enfatizar que el uso del método de mínimos cuadrados en la obtención de las expresiones de velocidad de reacción, nos asegura que, estadísticamente, no puede existir otra expresión cuyo coeficiente de correlación con los datos experimentales sea mayor que el obtenido para cada caso.

C A P I T U L O 4

CAPITULO 4.

BOMBAS DE RECIRCULACION.

Como hemos dicho al final del capítulo anterior, el principal problema de los sistemas con recirculación utilizados para el estudio de reacciones catalíticas heterogéneas, es la disponibilidad de una bomba para recircular los gases.

El problema básico es que los experimentos en pequeña escala requieren muy a menudo componentes especiales; el equipo disponible comercialmente tiene que ser modificado o adaptado para un uso en particular, y en esta modificación es necesario inventar nuevas piezas, o bien, en el caso extremo, el equipo entero debe proyectarse para el uso específico que se le dará.

Primeramente, se describen algunos equipos que han sido ya desarrollados, analizando objetivamente sus ventajas y desventajas, y en base a esto hacer una descripción de un sistema diseñado durante la elaboración del presente trabajo, en un intento por evitar las desventajas de los equipos ya diseñados y obtener una bomba, cuya versatilidad la haga útil para un gran número de casos.

4.1.- Bomba metálica para trabajar a presión: (38): Este aparato --  
fue diseñado para  
trabajar a condiciones de presión elevada, aún arriba de 500 msig y es construida a partir de una pequeña bomba rotatoria, un motor eléctrico y el equipo eléctrico necesario. Como el sistema se necesita operar bajo presión, se encuentra en un casco de presión. To-

das las partes se adquieren fácilmente en el mercado.

El aparato se ha usado para estudiar la cinética de la reacción catalítica de hidrogenación de monóxido de carbono sobre un catalizador de Niquel a 300 psig. Se ha pensado usarlo para estudiar una reacción más compleja, que es la reacción de Fischer - Tropsch, consistente en una hidrogenación más completa del monóxido de carbono hasta alcanzar hidrocarburos de peso molecular mayor que el metano, para lo cual fué necesario agregar una serie de resistencias para calentamiento que mantenga todos los componentes en fase gaseosa.

Como no hay curvas características de la bomba, excepto para gases que se involucran muy seguido en los estudios, es necesario calibrar un medidor de flujo de tipo capilar en  $\text{ft}^3/\text{hr.}$  a varias presiones antes de empezar cualquier operación. La bomba se opera generalmente a velocidad constante. El flujo medido se controla con una válvula de control.

La presión a la cual se alcanza el máximo flujo es de 400 psig, pero esto depende del gas, por lo que sería necesario hacer una gráfica de curva característica para cada caso.

El material de construcción es acero al carbón, excepto para las resistencias eléctricas, que son hechas de aluminio. Esta bomba se ha usado por períodos de 6 meses sin necesidad de mantenimiento. En algunos experimentos, el flujo ha sido tan alto como 24 SCF/hr. y el sistema se ha mantenido a 50, 100, 200 y 300 psig.

En la figura (4-1) podemos ver los detalles de la bomba y su ensamble con el motor. La bomba original es de aspas rotatorias, diseñada y usada a presión atmosférica con una capacidad de 0.35 ft<sup>3</sup>/min a 10 lb. de presión diferencial con una velocidad de 3450 r. p. m. y debido a que los engranes de la bomba no necesitan lubricación, puede trabajarse gran tiempo sin necesidad de mantenimiento. El motor es de 1/40 h. p. a velocidad constante de 3350 r. p. m. con un abastecimiento de corriente de 110 volts a 60 ciclos. Para operaciones arriba de 500 psig, el sistema debe encerrarse en una coraza de presión con un sellado realizado por medio de O-rings (UNS no. 341). La coraza es de tubo de 4 in Sch. 80 y 12 in de largo.

Durante la operación, el gas entra a la coraza y fluye sobre el motor enfriándolo, después entra a la bomba pasando por los calentadores que previenen la condensación de algún hidrocarburo. De ahí entra a lo que es prácticamente la bomba y sale por la cabeza de la coraza. El flujo es controlado por una válvula externa. La temperatura del motor se mantiene a 50 ó 60°C y la bomba a 100 C medidas por termopares. La presión diferencial a través de la bomba mientras opera es de solamente 2 lb.

4.1.1.- Ventajas y desventajas: La principal ventaja de este aparato es la posibilidad de usarlo a muy altas presiones, ya que hay muchas reacciones que necesitan estas condiciones. Sin embargo, el problema estriba básicamente en la contaminación que puede aparecer con un sistema más corrosivo que el presentado, ya que esto implica la necesidad de construir una e

bomba para cada sistema reaccionante y el flujo constante que impide de variación en un mismo experimento de la velocidad de Recirculación.

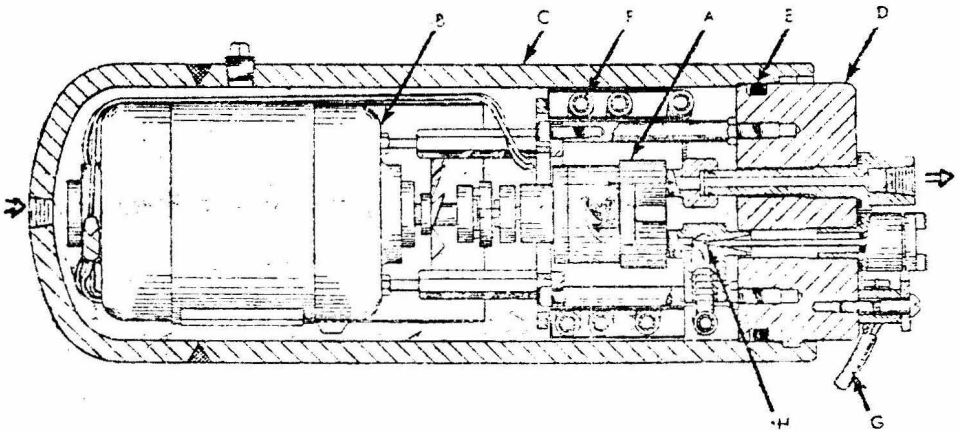


Fig. 4-1 Bomba para trabajar a presión .

- |                         |                  |
|-------------------------|------------------|
| A.- Bomba               | E.- Sellos       |
| B.- Motor               | F.- Calentadores |
| C.- Coraza de presión   | G.- Cables       |
| D.- Cabeza de la coraza | H.- Termopar     |

4.2.- Bomba de vidrio para la Circulación de Gases (39): Es una -  
bomba e-  
lectromagnética diseñada por la Oficina de Minas en Washington bá-  
sicamente para la circulación de la mezcla cloro-hidrógeno electro-  
lítica. Sobre este original, Francis (40) desarrolló un trabajo si-  
milar aunque más complicado, cuyas diferencias con respecto a ésta  
enumeraremos más adelante.

En la figura 4-2 observamos un diagrama del aparato. El Solenoide A opera el pistón de vidrio B dentro del tubo con el -



cual se proporciona un movimiento adecuado en el levantamiento y caída del pistón a lo largo de 3 cm. El centro del pistón consiste en un cilindro de hierro suave de 5 cm de longitud y 0.2 de diámetro sellado en el tubo D por medio de vidrio al pistón cerca de su parte superior. Las válvulas de orificio y balón F y F' son esferas de vidrio hueco de aproximadamente 0.25 cm. de diámetro y 25 mg de peso y hacen un contacto anular con el orificio. La válvula superior tiene una mayor libertad de movimiento. Los capilares de los cuales fueron hechas las esferas fueron sonlados y sellados lejos de la esfera dejando un vástago que impide que las esferas se den la vuelta. Entre el solenoide y el tubo de la bomba se pone una chaqueta de agua G para mantener una temperatura pareja.

Para mover el pistón, el solenoide es alimentado por corriente directa de 0.5 amperes de un circuito de 110 volts, que se interrumpe 3 veces por segundo por un contacto oscilador del tipo de metrónomo.

Una lámpara de 50 watts se conecta entre la interrupción; de tal manera que la corriente nunca se interrumpe completamente, pero oscila entre  $1/3$  y  $1/2$  de amperes. El pistón entonces nunca cae al fondo del tubo, sino que flota como un corcho en un oleaje.

La capacidad de una bomba de estas dimensiones es de 15 litros por hora con una cabeza de 0.25 cm. de agua. La bomba puede forzar al gas contra una cabeza de 3.4 cm de agua sin perder más del 50% de su capacidad.

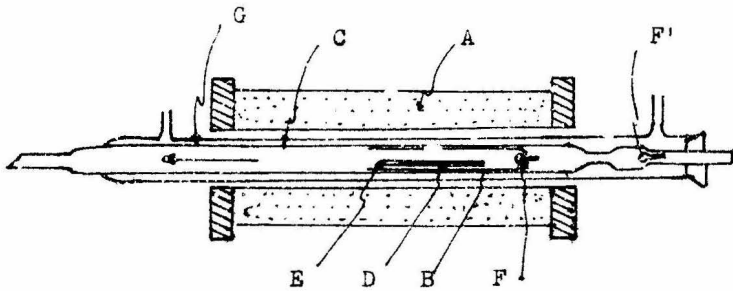


figura 4-2.- Esquema de la bomba de vidrio .

Habíamos dicho anteriormente que hay una bomba diseñada por Francis (40), basada en la arriba descrita, pero que presenta las siguientes diferencias:

- a) La bomba de Francis utiliza un resorte de metal para evitar que el pistón caiga al fondo, lo cual es un problema cuando existen gases corrosivos.
- b) El pistón y el tubo son esmerilados, lo que implica una gran fricción con sus consecuentes problemas, a tal grado que es necesario reducir la longitud del pistón por lo que las zonas de contacto del pistón y el tubo en la bomba de Francis son prácticamente 2 anillos.
- c) Francis utiliza un péndulo como sistema interruptor, que dado su lentitud puede bajar mucho la capacidad de la bomba.

- d) La válvula en el pistón se encuentra en la parte superior de éste y no en la inferior, por lo que cuando la presión contra la cual hay que empujar el gas es mayor, esto implica una pérdida de capacidad.
- e) En lugar de un pequeño cilindro de fierro como conductor del pistón, Francis utilizó un pequeño anillo metálico con más dificultades en el fijado a las paredes.

4.2.1.- Básicamente, los dos sistemas son iguales y no podemos analizarlos simultáneamente, aunque por detalles, vemos que el modelo de Porter, Bardwell y Lind, es superior al de Francis, ya que, inclusive, la colocación de la válvula en la parte superior del pistón es capaz de bajar la capacidad; de hecho, la bomba de Francis tiene una capacidad de aproximadamente un tercio que la otra..

Los problemas principales de estas dos diseños son los siguientes: El material, ya sea vidrio liso o esmerilado, puede estar expuesto a altas fricciones o tensiones, pudiendo en algún caso romperse el pistón o el tubo, riesgo que tienen también las válvulas. La capacidad de ambas bombas es muy pequeña, y la cabeza que desarrollan es baja, por lo que, definitivamente, no sirve para sistemas en los que se maneje una masa mayor de gases.

4.3.- Bomba no contaminante (41): Chambers, Dougharty y Boudart, lograron desarrollar una bomba no contaminante, segura y libre de mantenimiento para sistemas reaccionantes con recirculación.

Los requisitos que debe cumplir una bomba tal y que no satisface ninguna bomba comercial, son los siguientes: alto flujo, presión diferencial moderada, inerte, no contaminante y capaz de trabajar aún al vacío.

Además, estos investigadores trataron de evitar las desventajas de diseños anteriores; partes metálicas expuestas a los reactivos, necesidades de lubricación y el uso de pistones de vidrio dentro de cilindros también de vidrio, lo cual tiende a disminuir la presión diferencial.

El diseño anterior más satisfactorio es el de Artyukh & Nikolenko (42), que usaron un pistón de teflón con anillos de teflón dentro de un cilindro de vidrio movido magnéticamente en forma vertical con el regreso por gravedad. El diseño fué satisfactorio, excepto por la diferencia de velocidad entre la subida y la caída del pistón y la baja presión diferencial que se necesita para permitir el regreso por gravedad.

En este diseño, esquematizado en la figura 4-3, la diferencia está en el hecho de que los dos movimientos del pistón se logran energizando alternativamente los dos solenoides que se notan en la figura.

El pistón se construye con teflón, con una cavidad interna, la cual contiene un centro de Fe-Ni (arnuco 48 NC), escogido por sus propiedades magnéticas. El cilindro es de una sección de 2.2 cm. de longitud de tubo de vidrio básico Pyrex de 1 1/2" de diámetro.

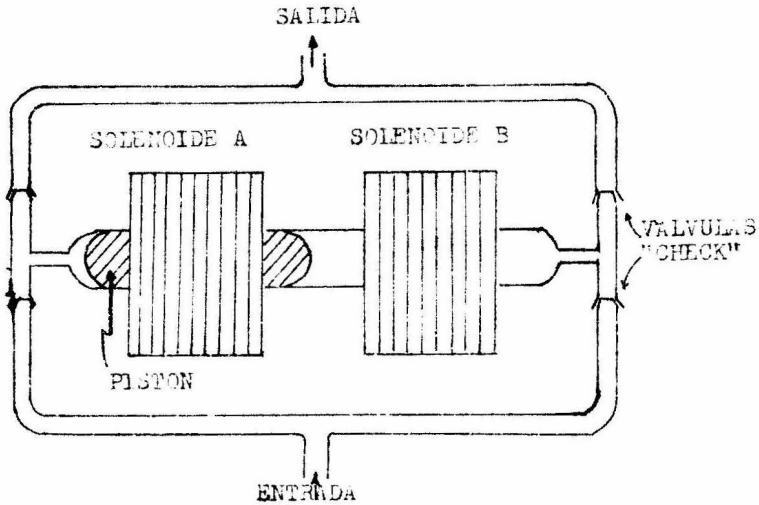


figura 4-3.- Bomba accionada por solenoides.

tro interno. Una serie de O-rings de teflón proporciona el sello entre el pistón y el cilindro. Alrededor del cilindro está un tubo de bronce de 1 7/8" de diámetro interno, sobre el cual se enredan los solenoides. Una pequeña corriente de aire fluye a través del anillo entre el tubo de bronce y el cilindro para proporcionar control de temperatura. Debido a que el teflón tiene mayor expansión térmica que el vidrio, el control de temperatura ajusta la fuerza de los anillos contra las paredes del cilindro, proporcionando el sello adecuado entre el pistón y el cilindro. Esto proporciona un método adecuado para evitar la influencia de la corriente que pasa por los solenoides sobre el comportamiento de la bomba.

Los solenoides y el cilindro se encierran en una torga

za de acero llena con enfriadores de agua para disipar el calor de los solenoides. La presencia del acero permite la existencia de un camino magnético efectivo para mantener un alto flujo magnético. Los solenoides son de 4500 vueltas y están energizados alternativamente con corriente directa por medio de un microswitch que opera por una leva de velocidad ajustable. Las válvulas check se construyen de discos de cuarzo pulidos a mano de 6 x 2 mm. al final de tubos capilares de 6 mm, los que además proporcionan un sello esturdendo; las fugas totales son menos del 3% cuando la bomba opera a una presión diferencial de 100 Torr.

La figura 4-4 nos representa la curva característica de la bomba para helio, y podemos ver que puede desarrollar una amplia gama de presión diferencial.

Ya ha sido construida una bomba con este diseño y se ha usado para estudios cinéticos sin mantenimiento ni pérdida de su capacidad por más de 500 hrs.

No solamente es libre de mantenimiento, sino también versátil, ya que puede operarse en condiciones de vacío o baja presión y aún sobre la temperatura de degradación del teflón, ajustando los anillos del pistón.

4.3.1.- Ventajas y desventajas.- Este diseño es muy favorable, ya que, podemos decir que reúne las características indispensables para un buen funcionamiento en cualquier sistema de reacción catalítica, proporcionando una buena ree

circulación con amplio rango de flujos. De hecho, podemos considerar que sus desventajas son de construcción, ya que no es deseable la necesidad de un enfriamiento alrededor de la bomba, así como la complejidad y costo del circuito eléctrico necesario y su inmersión. Sin embargo, podemos considerar el mejor diseño realizado hasta la fecha de su publicación.

4.4.- Diseño de una bomba para usarse en un Reactor con Recirculación:

En base a los diseños anteriores, nos hemos avocado a la construcción de un equipo para recircular los gases en un reactor catalítico, que nos dé el mayor número de ventajas posibles; para este diseño hemos considerado que el más adecuado a servir como base es el diseño de la sección 4.3, corrigiendo algunos de sus defectos.

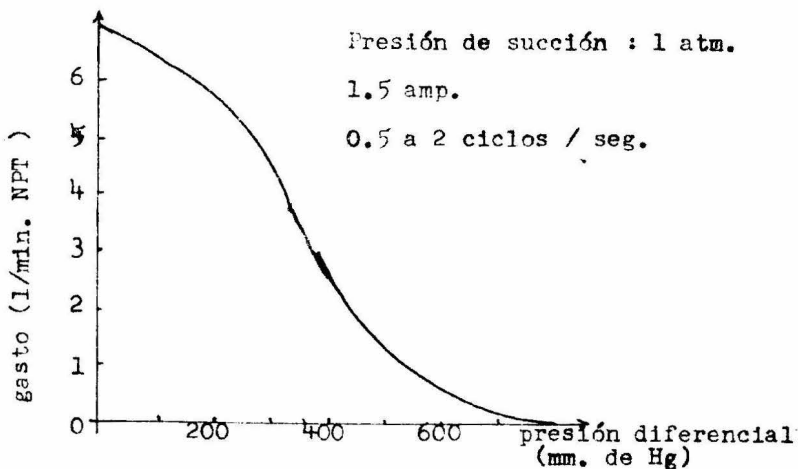


figura 4-4 .- Curva característica de la bomba de solenoides para helio.

Se usa un pistón cilíndrico de metal (acero inoxidable) de 2"  $\phi$  externo y 2" de longitud cerrado en ambos extremos por placas de metal y cubierto totalmente por una película de teflón, - que protege de la corrosividad del sistema y además evita fricciones y proporciona un sello entre este pistón y el cilindro de vidrio de 0.78 cm. de espesor marca QVF, dentro del cual corre. Se escogió un tubo de tal espesor para evitar fragilidad y peligro de ruptura del sistema como la que se mencionó en la sección 4.2; este pistón tiene un viaje libre de 17 cm., proporcionado por un electroimán que se mueve en la parte externa del tubo (ver figuras 4-5 y 4-6).

En este desarrollo se evitó el sistema de energización alternada de bobinas, ya que la construcción de un sistema de este tipo resulta cara y difícil de lograr; además, en consultas realizadas con investigadores del laboratorio Van de Graff del Instituto de Física de la UNAM, pudimos obtener información en el sentido de que un sistema de este tipo puede provocar vibraciones que, como sabemos, dado el caso de alcanzar la frecuencia típica del material, éste se rompería.

El sistema que se decidió utilizar para el movimiento del pistón, es el acarreo externo, o sea, un potente electroimán cuyo flujo magnético atraviesa diametralmente el tubo de vidrio, sujetando fuertemente al pistón. El electroimán es entonces movido a lo largo del camino libre del pistón en el tubo por medio de un motor con un disco que por medio de un eje excéntrico jala o empuja al electroimán sujeto por una varilla móvil en su parte media. El



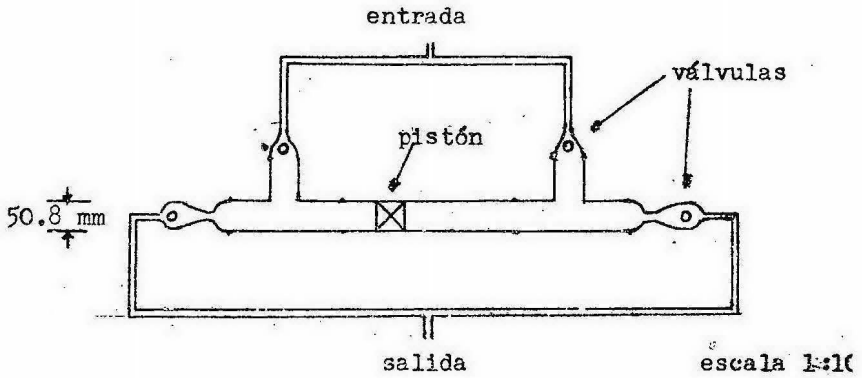


figura 4-5.- Diagrama de la bomba.

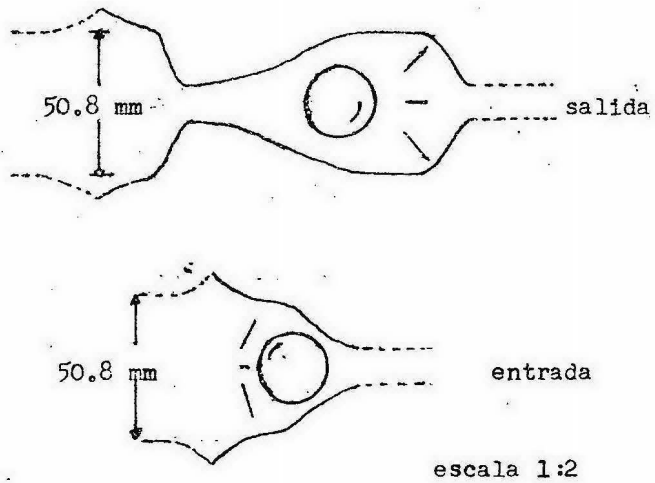


figura 4-6.- Válvulas.

motor es de velocidad variable, lo que nos proporciona la posibilidad del cambio de flujo de recirculación, acarreado más o menos rápido al electroimán. El motor utilizado es un motor de engranaje de "Fuji Workers LTD", de 1/4 h.p. y con velocidad máxima de 100 r.p.m. Si se controla su corriente de alimentación por medio de un autotransformador, puede conseguirse que su velocidad varíe de 0 a la máxima.

Para construir el electroimán, se utilizó una varilla de fierro de 1/2" de diámetro como núcleo y doblada de tal manera, que las puntas quedaran frente a frente con una distancia entre ellas 2 mm. mayor que el diámetro externo del tubo de vidrio en el cual va el pistón. Alrededor de la varilla se dieron 2000 vueltas con alambre para embobinar calibre (21), alimentado por una fuente de poder de corriente continua de 12 volts, que proporciona una corriente de 3 amp., suficiente para que el campo magnético generado sea capaz de sostener y arrastrar al pistón en su viaje. El electroimán está sostenido en su viaje por dos tramos de poliducto.

La parte central del equipo, consiste de un tubo  $\frac{1}{2}$ " de 30 cm. de longitud, y 2" de diámetro interno, que está conectado por ambos lados a dos "Tees" del mismo diámetro y del mismo vidrio - que proporciona las entradas y salidas al sistema.

Aparentemente, la parte más difícil de desarrollar era la correspondiente al sistema móvil del pistón: sin embargo, las principales dificultades fueron encontradas al diseñar las válvulas "check", ya que la literatura no proporciona datos de este tipo de

válvulas en vidrio, por lo que fué necesario su diseño. Las válvu--  
las tienen una forma especial, como puede verse en la figura (4-6);  
las constituyen campanas de vidrio construidas a partir de tubo del  
mismo espesor que el usado en el cuerpo de la bomba; tienen en su -  
interior unas esferas de aluminio huecas y livianas, que soportan -  
temperaturas elevadas. Estas esferas son empujadas por la corriente  
gaseosa que se maneja, y al moverse el pistón hacia la izquierda,--  
la válvula de entrada de la derecha se abre por la caída de la esfe  
ra, mientras que la de la izquierda es cerrada por la esfera que se  
eleva por la corriente gaseosa que la empuja; así mismo, la válvula  
de salida de la derecha se cierra por la esfera que se desplaza a -  
la izquierda, mientras que la válvula de la izquierda es abierta al  
ser empujada la esfera. El mecanismo se describe en la fig. (4-7).

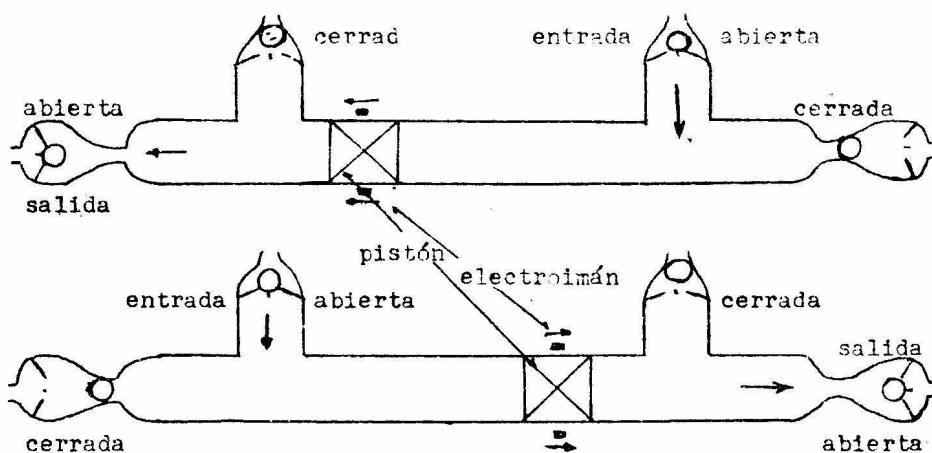


figura 4-7.- funcionamiento de las válvulas.

Las válvulas tienen tres varillas de vidrio del lado opuesto del sello, que irriden la salida de las esferas del cuerpo mismo de la válvula. Las válvulas se conectan a la bomba por medio de bridas, y las 2 válvulas de entrada se conectan entre sí por medio de tubos de vidrio de 1/2" de diámetro, así como también las 2 válvulas de salida.

El volumen capaz de desplazar el pistón hacia cada lado es de 290 cm<sup>3</sup>, por lo que en cada vuelta del motor, que implica un viaje a la izquierda y otro a la derecha, obtenemos un desplazamiento de 580 cm<sup>3</sup>; esto quiere decir que, a velocidad máxima, es capaz de manejar 58 l/min de gas a condiciones normales, siendo este dato el de la capacidad máxima de la bomba, que como podemos ver, - está muy por encima de la de los sistemas mencionados anteriormente.

El problema de la temperatura (el gas debe tener una temperatura tal que no modifique las propiedades del teflón), puede resolverse enfriando el gas antes de la entrada, mediante un intercambio de calor. Esta bomba puede manejar prácticamente cualquier mezcla, debido a las pocas posibilidades de contaminación o corrosión que tiene.

El funcionamiento básico de la bomba que es el arrastre del pistón por el electroimán, fué ya probado con resultados satisfactorios, ya que no se encontraron fugas, no hay calentamiento en la bobina y el pistón se mueve correctamente.

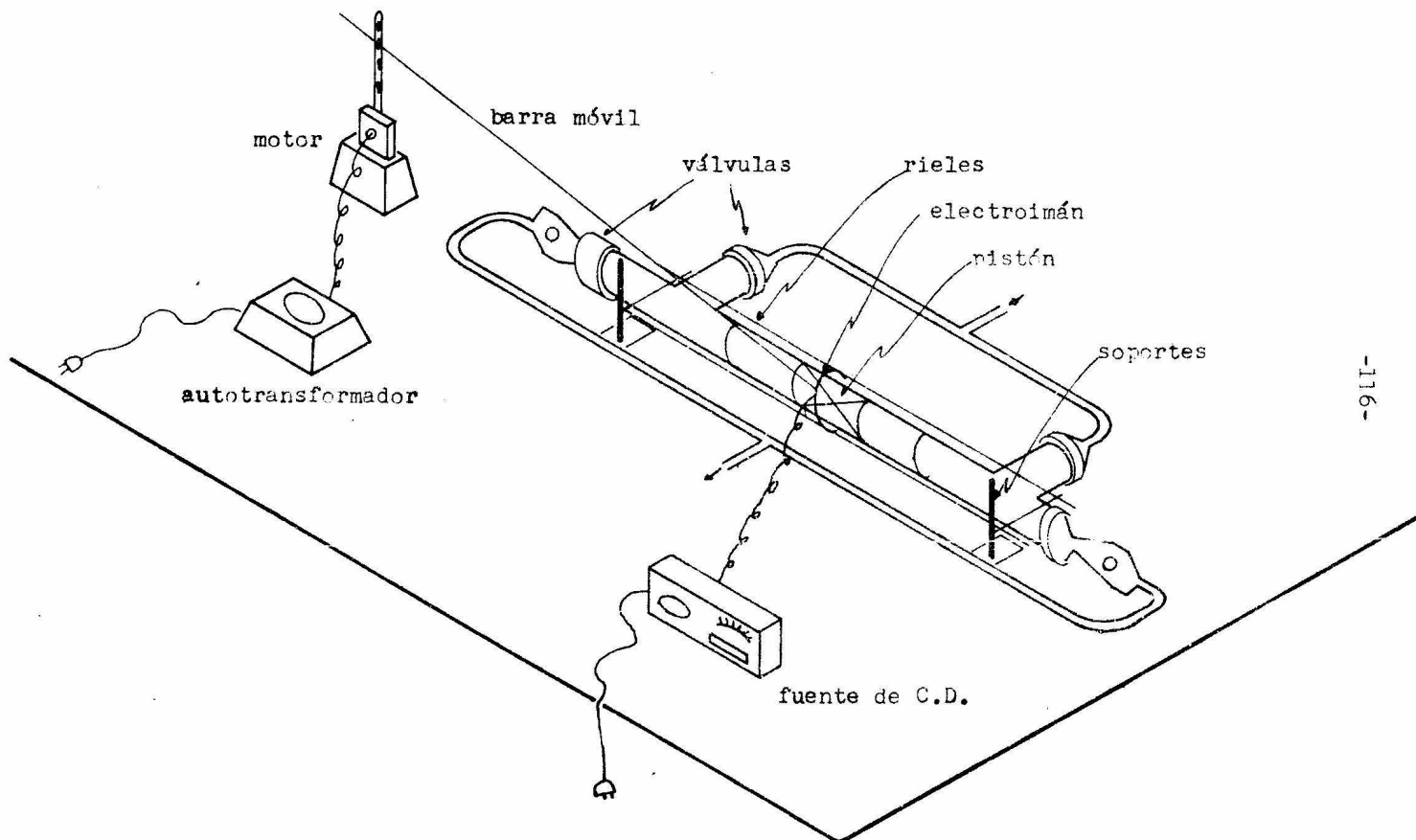


figura 4-8.- Bomba de recirculación con accesorios.

CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES.

En el primer capítulo de este trabajo, hemos visto la complejidad de los estudios teóricos sobre la catálisis heterogénea, por lo que proponer modelos para este fenómeno requiere de grandes simplificaciones para lograr que la aplicación de estos modelos a la práctica resulte realizable; un ejemplo claro de estas simplificaciones nos lo da el modelo de Langmuir y Hingshelwood, que a pesar de las modificaciones que se le han hecho, sigue basándose en el mecanismo generalmente aceptado de la adsorción, reacción química y desorción. Si se intenta hacer un estudio más profundo, como los realizados por Horiuti y sus colaboradores, es necesario involucrar consideraciones tan complejas como las mencionadas al final del primer capítulo, en donde, incluso intervienen la mecánica y la termodinámica estadística.

Sin embargo, gracias a estos estudios podemos analizar mecanismos de reacción utilizando trazadores, método experimental que presenta ciertas ventajas sobre el método tradicional.

Para verificar los modelos matemáticos, es necesario contar con instalaciones experimentales que nos permitan aislar el fenómeno estudiado, y hemos partido de la hipótesis de que uno de los mejores sistemas es el reactor experimental a recirculación, hipótesis que se ha demostrado teóricamente al hacer la presentación formal de este equipo, observando que, con un valor alto de la relación de recirculación, se obtiene un grado de agitación tal que el comportamiento de este sistema se acerca al del reactor con

tinuo agitado ideal, donde los fenómenos de transferencia se reducen al mínimo y la poca influencia que pudieran tener sobre la reacción puede eliminarse de los datos experimentales, utilizando el procedimiento propuesto al final del segundo capítulo.

Además, podemos concluir de lo apuntado en el tercer capítulo, que este sistema posee ventajas puramente prácticas sobre otros del mismo tipo, ya que además de la facilidad de análisis de productos, que es un problema de reactores diferenciales, permite un mejor control de temperatura y datos más representativos que los obtenidos en reactores integrales. Por otro lado, los resultados del análisis estadístico nos permiten suponer una minimización en el error experimental, hecho de gran importancia, ya que puede tenerse confianza en datos experimentales que en el futuro se obtengan de equipos de este tipo.

Sin embargo, también se vio la necesidad de contar con una bomba de recirculación cuyas características permitieran un uso más generalizado del reactor experimental a recirculación, por lo que nos avocamos al diseño de este dispositivo tomando en cuenta todos los defectos de que adolecían los ya descritos en la literatura; obtuvimos un diseño que, en teoría, debe comportarse satisfactoriamente, ya que los materiales de construcción resisten la corrosión y los impactos que puede haber en su funcionamiento, además el intervalo de temperatura en el que puede trabajar es muy amplio y puede proporcionar gastos variables, flujo continuo sin pulsaciones y además evita totalmente la contaminación del fluido que maneje.



B I B L I O G R A F I A

- ( 1 ).- Faraday M.- Phil. Trans. 114, 55, (1834).
- ( 2 ).- Berzelius J. J.- Jahresder Chem. 15, 237, (1836).
- ( 3 ).- Nernst W. & Brunner .- Z. Physik Chem. 23, 56, (1904).
- ( 4 ).- Bodenstein M. & Fink .- Z. Physik Chem. 60, 46, (1907).
- ( 5 ).- Langmuir .- Journal of Am. Chem. Soc. 38, 2221, (1916).
- (66).- Beeck, Smith & Wheeler .- Proc. Roy. Soc. 177A, 62, (1940).
- ( 7 ).- Laidler K. J.- "Chemical Kinetics" 2d ed. Mc. Graw Hill, -  
N. Y. (1965).
- (88).- Mathur G. P. & Thodos G. Chem. Eng. Sci. 21, 1191, (1966).
- ( 9 ).- Frost A. A. & Pearson R. G.- "Kinetics & Mechanism", Wiley  
N. Y. (1961).
- (10).- Rogers G. B. , Lih M. M. & Høugen O. A. .- A. I. Ch. E. --  
Journal 12 , 369 , (1966).
- (11).- Franckaerts ,J. F. & Fromend G. F.- Chem. Eng. Sci. 14 ,  
807, (1964).
- (12).- Claes F. & Jangers G. C.- Bull Soc. Chem., France 8/9 , -  
1167 , (1958)
- (13).- Kitrell J. R.- "Advances in Chemical Engineering" 8 , 97,  
Academic Press , London (1970).
- (14).- Wangmier J. P. & Jungers G. C.- Bull Soc. Chem. , France ,  
10 , 1280 , (1957).
- (15).- Horvuti J. & Nakamura T.- Advances in Catalysis, XVII , 2.
- (16).- Bokhoven C. , Gorgels M. J. & Mars P.- Trans. Faraday Soc.  
55 , 315 , (1959).
- (17).- Tanaka K. , Yamamoto O. & Matsuyama A.- Proc. 3rd Intern.  
Congress Catalysis Amsterdam 1964 . North Holland Publish.

Co. Amsterdam (1965) pag. 676.

- (18).- Petersen E. E.- "Chemical Reactor Analysis" , Prentice --  
Hall , N. J. (1965).
- (19).- Libjerg H. & Villadsen J.- Chem. Eng. Sci. 26 , 1495 , --  
(1971).
- (20).- Libjerg H. & Villadsen J.- Chem. Eng, Sci. 27, 21, (1972)
- (21).- Boreskov G. K. et al. .- Kinetics & Catalysis (URSS) ? 8 ,  
153 , (1967). Eng Tras. 126.
- (22).- Ivanov et al.- Kinetics & Catalysis (URSS) ? 2 , 560 , --  
(1968) . Eng. Trans. 468.
- (23).- Levenspiel O.- "Chemical Engineering Reactors" 2<sup>d</sup> ed., 144  
- 149 , J. Wiley (1972).
- (24).- Carberry J. J. .- Heat & mass diffusional intrusions. ,79.
- (25).- Pirjammil , Libjerg & Villadsen .- Chem. Eng. Sci. 28 ,  
328 , (1973) Shorter communication.
- (26).- Langer R. M. & Walker C. A.- I. E. C. 46 , 1299 ., (1954).
- (27).- Smith D. & Bryand W.- Journal of Am. Chem. Soc. 57 , 61 ,  
(1935).
- (28).- Butt J. , Bliss H. & Walker C. A.- A. I. Ch. E. Journal ,  
8 , 42 , (1962).
- (29).- Thielle E. W. .- I. E. C. , 31 , 916 , (1939).
- (30).- Leinroth & Sherwood T. K.- A. I. Ch. E. Journal , 10 , -  
524 , (1964).
- (31).- Winkoop R. & Wilhelm R.- Chem. Eng. Prog. 46 , 300, (1950).
- (32).- Saterfield C. & Roberts G.- A. I. Ch. E. Journal , 14 ,  
159 , (1968).
- (33).- Van Looy M. & Limido G.- Compt. Rend. Congr. Intren. Chim.  
Ind. 31<sup>e</sup>, Leize 1958 ; Ind Chim. Belge suppl. 1, 645, (1959).

- (34).- Owens P. J. & Amberg C. H..- Can. J. Chem. 40, 941, (1962)
- (35).- Roberts G. W..- Sc.D. Thesis , M. I. T., Cambridge (1965)
- (36).- Brisk , Day , Jones & Warren.- Trans. , Instn, Chem. Engs.  
46 , 13 , (1968).
- (37).- Bennett C. A. & Franklin.- "Statistical Analysis in Chemis  
try and the Chemical Industry" , J. Wiley and Sons , N. Y.  
(1967) pag. 37.
- (38).- Shultz J. F. .- I. E. C. , 65 , 34 , (1965)
- (39).- Porter , Bardwell & Lind .- I. E. C. , 18 , 1086, (1926).
- (40).- Francis .- Fuel , 5 , 39 , (1926).
- (41).- Chambers , Dougharty & Boudart .- Journal of Catalysis ,4  
625 , (1965).
- (42).- Artyuk Yu. & Nikolenk A. F..- Kinetika i Katalic ,1 , 620,  
(1960).