



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

Antología Ingeniería de Reactores

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE;
Ingeniero Químico

PRESENTA:

David Alejandro Villagrán López

DIRECTOR DE TESIS:

Everardo Antonio Feria Hernández

CIUDAD DE MÉXICO, 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



INDICE

	Pág.
PRESENTACION DEL JURADO	I
AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS	II
INTRODUCCION	III
OBJETIVOS	IV
UNIDAD I. CINETICA QUIMICA	1
1.1 REACCIÓN QUÍMICA	1
1.2 CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES.	1
1.3 CINÉTICA QUÍMICA.	2
1.4 VELOCIDAD DE REACCIÓN.	3
1.5 FACTORES QUE DETERMINAN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.	5
1.5.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.	5
1.5.2 ECUACIÓN DE ARRHENIUS.	5
1.5.3 INFLUENCIA DE CATALIZADORES.	8
1.5.4 INFLUENCIA DE LA LUZ SOBRE PROCESOS QUÍMICOS.	8
1.5.5 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN O PRESIÓN DE LOS CUERPOS REACCIONANTES.	9
1.6 REACCIONES SIMPLES Y MÚLTIPLES, MECANISMOS DE REACCIÓN, REACCIONES ELEMENTALES Y REACCIONES NO ELEMENTALES	10
1.7 MOLECULARIDAD Y ORDEN DE REACCIÓN	12
1.8 EVALUACIÓN DE ECUACIÓN DE VELOCIDAD A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES	13
1.8.1 MÉTODO INTEGRAL DE ANÁLISIS DE DATOS	14
1.8.1.1 REACCIONES DE ORDEN CERO	14
1.8.1.2 REACCIONES DE PRIMER ORDEN	16
1.8.1.3 REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN	18



1.8.1.4 REACCIONES DE TERCER ORDEN	22
1.9 EJERCICIOS. CINÉTICA QUÍMICA	26
1.10 DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN DE CONSTANTE K PARA UNA REACCIÓN DE SEGUNDO ORDEN DEL TIPO $A + B \rightarrow \text{PRODUCTOS}$	48
1.11 DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN DE K PARA UNA REACCIÓN DE 3° ORDEN DEL TIPO $A + B + C \rightarrow P$.	59
1.12 AVANCE DE REACCIÓN.	64
1.12.1 EJERCICIOS. AVANCE DE REACCIÓN	70
1.13 RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD.	73
1.13.1 SELECTIVIDAD DE PUNTO	73
1.13.2 SELECTIVIDAD TOTAL	73
UNIDAD II	
REACTORES QUÍMICOS	76
2.1 REACTOR QUÍMICO	76
2.2 TIPOS DE REACTORES QUÍMICOS	76
2.2.1 REACTOR BATCH, POR LOTES O INTERMITENTE	76
2.2.2 REACTOR CONTINUO	77
2.2.3 REACTOR SEMICONTINUO	77
2.2.4 REACTOR TANQUE	77
2.2.5 REACTOR TUBULAR	80
2.2.6 REACTOR DE LECHO FIJO	82
2.2.7 REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO	82
2.2.8 REACTOR EN TORRE	83
2.2.9 REACTOR PARA FASES DISPERSAS	84
2.2.10 BIOREACTORES	85
2.3 CLASIFICACIÓN DE LOS REACTORES QUÍMICOS	86



2.4	CLASIFICACIÓN DE LOS REACTORES QUÍMICOS EN BASE A SU MODO OPERATIVO	87
2.5	COMPARACIÓN DE REACTORES DE TANQUE CON AGITACIÓN Y FLUJO TUBULAR	89
2.6	DISEÑO DE REACTORES QUÍMICOS	90
2.7	DISEÑO DE UN REACTOR	94
2.7.1	REACTOR BATCH	95
2.7.2	R. C. T. A. REACTOR DE TIPO TANQUE CON AGITACIÓN CONTINÚA	97
2.7.3	R. T. F. P. REACTOR TUBULAR FLUJO PISTÓN	99
2.7.4	EJERCICIOS. DISEÑO DE REACTORES	101
2.8	REACCIONES COMPLEJAS	141
2.9	REACCIÓN REVERSIBLE	146
2.9.1	EJERCICIOS.	148
2.10	R.T.C.A. CON RECIRCULACIÓN	151
2.11	R.T.F.P. CON RECIRCULACIÓN	154
UNIDAD III		
CATÁLISIS		156
CAPITULO 1		
3.1.1	CLASIFICACIÓN	156
3.1.2	DESCRIPCIÓN CUALITATIVA DEL FENÓMENO CATALÍTICO	156
3.1.3	ASPECTO CUANTITATIVO DEL ACTO CATALÍTICO	157
3.1.4	PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS INDUSTRIALES	157
3.1.4.1	PRUEBAS DE LABORATORIO.	158
3.1.5	ESTABLECIMIENTO DE LA FORMULACIÓN CATALÍTICA INDUSTRIAL.	158
3.1.5.1	RESISTENCIA A LA EROSIÓN Y AL APLASTAMIENTO	158



3.1.5.2	ESTABILIDAD QUÍMICA.	159
3.1.5.3	ESTABILIDAD TÉRMICA	159
3.1.5.4	OTROS FACTORES	159
3.1.6	EMPLEO DEL CATALIZADOR INDUSTRIAL	159
3.1.7	LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA EN LA INDUSTRIA	159
CAPITULO II		
LA CINETICA DE LAS REACCIONES QUIMICAS EN CATALISIS HETEROGENEA		161
3.2.1	ADSORCIÓN	161
3.2.1.1	ADSORCIÓN FÍSICA	161
3.2.1.2	ADSORCIÓN QUÍMICA	162
3.2.2	CONSTANTES DE ADSORCIÓN	168
3.2.3	CINÉTICA HETEROGÉNEA	169
3.2.3.1	MECANISMO CATALÍTICO	169
3.2.4	UTILIDAD DEL ESTUDIO CINÉTICO	176
CAPITULO III		
LA SELECCION DE AGENTES CATALITICOS		176
3.3.1	CRITERIOS DE SELECCIÓN.	176
3.3.2	ANÁLISIS DE LA TRANSFORMACIÓN	176
3.3.3	LA SELECCIÓN DE AGENTES CATALÍTICOS.	177
3.3.4	CLASIFICACIONES EMPÍRICAS	178
3.3.5	CORRELACIONES CIENTÍFICAS Y LEYES GENERALES	182



CAPITULO IV

CRITERIOS PARA LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES INDUSTRIALES	189
3.4.1 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR INDUSTRIAL.	189
3.4.1.1 ACTIVIDAD.	189
3.4.1.2 SELECTIVIDAD.	189
3.4.1.3 ESTABILIDAD.	190
3.4.1.4 MORFOLOGÍA.	190
3.4.1.5 RESISTENCIA MECÁNICA.	191
3.4.1.6 CARACTERÍSTICAS TÉRMICAS.	191
3.4.1.6.1 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.	191
3.4.1.6.2 CAPACIDAD CALORÍFICA.	191
3.4.1.7 REGENERABILIDAD.	191
3.4.1.8 REPRODUCIBILIDAD.	191
3.4.1.9 ORIGINALIDAD.	192
3.4.1.10 PRECIO.	192
3.4.2 CATALIZADOR IDEAL Y ÓPTIMO.	192
3.4.3 PROCEDIMIENTO EN LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.	192
3.4.3.1 ELABORACIÓN DE LAS PRIMERAS FÓRMULAS CATALÍTICAS.	193
3.4.3.1.1 SELECCIÓN.	194
3.4.3.1.2 PREPARACIÓN.	194
3.4.3.1.3 CARACTERIZACIÓN.	194
3.4.3.1.4 EXPERIMENTACIÓN.	194
3.4.3.1.5 REALIZACIÓN DE OBJETIVOS.	194
3.4.3.2 OPTIMIZACIÓN DE UN PRIMER TIPO DE FÓRMULA CATALÍTICA.	195



CAPITULO V

MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	196
3.5.1 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.	196
3.5.2 DECANTACIÓN, FILTRACIÓN Y LAVADO.	205
3.5.3 SECADO.	206
3.5.3.1 SECADO COMÚN. XEROGEL.	206
3.5.3.2 SECADO ESPECIAL. AEROGEL.	208
3.5.4 CALCINACIÓN DE UN XEROGEL.	210
3.5.5 CALCINACIÓN DE UN COMPUESTO CRISTALINO.	214
3.5.6 CONFORMACIÓN.	216
3.5.7 OBTENCIÓN DE MICROPARTÍCULAS.	216
3.5.7.1 MOLIENDA.	216
3.5.7.2 SECADO POR ATOMIZACIÓN.	216
3.5.7.3 COAGULACIÓN DE GOTAS "OIL DROP".	217
3.5.8 OBTENCIÓN DE PARTÍCULAS.	218
3.5.8.1 PASTILLADO.	219
3.5.8.2 EXTRUSIÓN.	219
3.5.8.3 GRANULADO.	221
3.5.9 OTROS TIPOS DE CONFORMACIÓN.	221
3.5.10 IMPREGNACIÓN.	223



3.5.10.1	TÉCNICAS DE IMPREGNACIÓN SIN INTERACCIÓN.	223
3.5.10.2	HUMIDIFICACIÓN.	223
3.5.10.3	SECADO.	224
3.5.10.4	CALCINACIÓN.	225
3.5.10.5	EJEMPLO.IMPREGNACION	225
3.5.10.5.1	CATALIZADOR DE HIDRODESULFURACIÓN.	225
3.5.10.5.2	CATALIZADOR PARA LA HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE GASOLINAS.	225
3.5.11	TÉCNICAS DE IMPREGNACIÓN CON INTERACCIÓN.	227
3.5.11.1	INTERCAMBIO IÓNICO.	228
3.5.11.2	HUMIDIFICACIÓN EN INTERCAMBIO IÓNICO.	231
3.5.11.3	LAVADO.	235
3.5.12	CALCINACIÓN.	235
CAPITULO VI		
LA SELECCIÓN DE AGENTES CATALÍTICOS		236
3.6.1	DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS.	236
3.6.1.1	REGENERABILIDAD.	237
3.6.1.2	TIEMPO DE VIDA DEL CATALIZADOR.	237
3.6.2	TIPOS DE REACTORES CATALÍTICOS EXPERIMENTALES.	237
3.6.2.1	REACTORES INTERMITENTES.	238
3.6.2.1.1	REACTORES INTERMITENTES CERRADOS.	238
3.6.2.1.2	REACTORES INTERMITENTES ABIERTOS.	239
3.6.2.2	REACTORES CONTINUOS CON CONCENTRACIÓN HOMOGÉNEA.	239
3.6.2.2.1	LECHOS DE SUSPENSIÓN.	240
3.6.2.2.2	LECHO FLUIDIZADO.	241



3.6.2.2.3 LECHO FIJO DIFERENCIAL.	242
3.6.2.2.4. FLUJO CONTINUÓ Y AGITACIÓN INTERNA.	242
3.6.2.3. REACTORES EN RÉGIMEN CONTINUÓ CON GRADIENTES DE CONCENTRACIÓN.	243
3.6.2.4. REACTOR PULSANTE CROMATOGRÁFICO.	247
3.6.3 SELECCIÓN DE CONDICIONES EXPERIMENTALES.	247
3.6.3.1. PRUEBAS DE EXPLORACIÓN.	247
3.6.3.2 PRUEBAS DE OPTIMIZACIÓN DEL CATALIZADOR.	249
3.6.3.2.1 OPTIMIZACIÓN DE ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD.	249
3.6.3.2.2. OPTIMIZACIÓN DE LA TEXTURA DEL CATALIZADOR.	249
3.6.3.2.3 ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR.	249
3.6.3.3 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO.	250
3.6.3.4. CONTROL DE FABRICACIÓN.	250
3.6.4 DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS.	250
3.6.4.1 FORMA DE LAS PARTÍCULAS.	251
3.6.4.2 DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA.	251
3.6.4.2.1 TAMIZADO.	252
3.6.4.2.2 ELUTRIACIÓN O MÉTODO SOLLER.	253
3.6.4.2.3 SEDIMENTACIÓN.	253
3.6.4.3. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS INTERNAS.	255
3.6.4.3.1 DENSIDAD DEL SÓLIDO.	256
3.6.4.3.1.1 PICNOMETRÍA EN FASE LÍQUIDA.	256
3.6.4.3.1.2. PICNOMETRÍA CON HELIO	256
3.6.4.3.2. DENSIDAD DE GRANO Y VOLUMEN POROSO TOTAL	257
3.6.4.4. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DEL LECHO CATALÍTICO	257
3.6.4.4.1. DENSIDAD DEL LECHO	257
3.6.4.4.2. FRACCIÓN DEL LECHO VACÍO	257
3.6.4.5. CARACTERÍSTICAS FISICOMECAICAS	259
3.6.4.5.1. RESISTENCIA AL APLASTAMIENTO	259



3.6.4.5.2. RESISTENCIA A LA ABRASIÓN Y ATRICIÓN	260
3.6.4.5.3. BREVE DESCRIPCIÓN DE ALGUNOS MÉTODOS DE ATRICIÓN Y ABRASIÓN	262
3.6.4.5.3.1. APLASTAMIENTO PARTÍCULA-PARTÍCULA	262
3.6.4.5.3.4. ATRICIÓN EN TUBO GIRATORIO (MÉTODO SPENCE)	265
3.6.4.5.3.5. ATRICIÓN CON EL MÉTODO IFP	265
3.6.4.5.3.6. ATRICIÓN CON EL MÉTODO LSA (SOCONY)	265
3.6.4.5.3.7. CORRELACIONES DE RESULTADOS OBTENIDOS POR LOS DIFERENTES MÉTODOS	265
3.6.5 LA EXPERIMENTACIÓN INDUSTRIAL	269
CAPITULO VII	
CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DE CATALIZADORES	269
3.7.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA ELEMENTAL	269
3.7.2. NATURALEZA Y ESTRUCTURA DE LOS COMPUESTOS QUÍMICOS	270
3.7.2.1 COMPUESTOS CRISTALINOS	272
3.7.2.2 COMPUESTOS AMORFOS	273
3.7.2.2.1 CONVERGENCIA DE LOS MÉTODOS	273
3.7.3. TEXTURA DEL CATALIZADOR	274
— 274	277
3.7.3.2 DISPERSIÓN DE AGENTES ACTIVOS	277
3.7.3.3 QUIMISORCIÓN	282
3.7.3.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	282
3.7.3.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	285
3.7.3.3.3 ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS	287
3.7.3.3.4 MICROSONDA ELECTRÓNICA	287



3.7.4	DESORCIÓN FLASH	295
3.7.5	PROPIEDADES ELECTRÓNICAS	296
CAPITULO VIII		
REACTORES HETEROGÉNEOS		
3.8.1	CONDICIONES DE OPERACIÓN	300
3.8.2	DISEÑO DEL REACTOR	301
3.8.3	MODELOS SIMPLES	301
3.8.3.1	REACCIONES SIMPLES	301
3.8.3.2	REACCIONES COMPLEJAS	302
3.8.4	MODELOS COMPLEJOS DE REACTORES.	304
3.8.5	REACTORES INDUSTRIALES.	305
3.8.5.1	REACTOR DE FLUJO PISTÓN.	306
3.8.5.2	LECHO FIJO	306
3.8.6	LECHO MÓVIL.	306
3.8.6.1	LECHO FLUIDIZADO.	307
3.8.7	REACTOR PERFECTAMENTE AGITADO.	308
3.8.7.1	TERMICIDAD DE LA REACCIÓN	308
3.8.8	REACTOR TUBULAR	308
3.8.9	REACTOR PERFECTAMENTE AGITADO	309



3.8.9.1	TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR	309
3.8.10	TEORÍA DE LA CAPA LAMINAR	310
3.8.11	REACTORES DE LECHO FIJO O LECHO MÓVIL LENTO	312
3.8.11.1	PARA UN SISTEMA MONOFÁSICO	312
3.8.11.2	SISTEMAS BIFÁSICOS.	314
3.8.12	REACTORES PERFECTAMENTE AGITADOS	316
1.8.12.1	PROBLEMAS HIDRODINÁMICOS	316
3.8.13	FLUJO MONOFÁSICO	316
3.8.14	FLUJO BIFÁSICO	317
3.8.15	ELECCIÓN DEL REACTOR	317
3.8.16	ESQUEMA DE LA UNIDAD	318
3.8.16.1	IMPORTANCIA DE LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR	318
3.8.16.2	IMPORTANCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS TERMODINÁMICAS Y DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN	319
3.8.17	CONSIDERACIÓN FINAL	319
	CONCLUSIONES	320
	BIBLIOGRAFÍA	321
	CONSULTAS ELECTRONICAS	321



JURADO

Alumno: Villagrán López David Alejandro
PRESENTE

SINODALES:

PRESIDENTE M. EN I. SALVADOR JACINTO GALLEGOS RAMALES

VOCAL I.Q. EVERARDO ANTONIO FERIA HERNÁNDEZ

SECRETARIO M. EN I. ESTABAN MINOR PÉREZ

SUPLENTE M. EN I. MARIA ESTELA DE LA TORRE GÓMEZ TAGLE

SUPLENTE M. EN I. CRESENCIANO ECHAVARRIETA ALBÍTER



AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

A mi familia. A mi comprensiva madre Cecilia López García, que con su esfuerzo y amor inspiro en mí fortaleza y valentía para proponerme metas, y con perseverancia cumplir objetivos, sin nunca olvidar mi origen. A mi padre Alejandro Villagrán, por su ejemplo. A mis abuelas, Teresa y Rufina por tanta sabiduría y magnificencia, por esos bellos momentos juntos. A mis abuelos, Cipriano y Leonardo, por su herencia y visión. A mis tías y tíos por su apoyo y tiempo.

A mis profesores, por mostrarme las alternativas y el valor de la dedicación, por obsequiarme eso tan valioso que es la educación, gracias a ellos comprendo la importancia de los principios, valores que tendré presentes por el resto de mi vida personal y profesional.

A mis amigos y compañeros, por su confianza y lealtad, gracias a ellos por mostrarme las múltiples formas de la personalidad, creatividad y suspicacia. Por la cultura que dejaron en mí me impregnada.



INTRODUCCIÓN

El reactor químico es el corazón de cualquier proceso químico. Los procesos químicos convierten productos químicos económicos en otros de valor, y los ingenieros químicos son las únicas personas entrenada técnicamente para entenderlo y manejarlo. Si bien, las unidades de separación son generalmente los componentes más grandes de un proceso químico, su propósito es purificar las materias primas antes de que entren en el reactor químico y purificar productos después de que salgan del reactor. He aquí un diagrama de flujo muy genérico de un proceso químico.

Las reacciones químicas son por lo general las etapas más significativas de los procesos, y las que deciden su viabilidad económica; la conjugación de los factores puramente económicos y los aspectos químicos y físicos del problema constituye la parte de la ingeniería más genuina del ingeniero químico, denominada *diseño de reactores químicos*.

Las materias primas de otro proceso químico o adquiridas externamente se deben purificar generalmente a una composición adecuada para el manejo del reactor. Después de dejar el reactor, los reactivos no convertidos, cualquier solvente, y todos los subproductos deben ser separados del producto deseado antes de que se venda o se utilice como reactivo en otro proceso químico.

El componente clave en cualquier proceso químico es el reactor químico. En procesos químicos típicos el capital y los costos de operación del reactor pueden ser solamente 10 a 25% del total. El diseño de reactores químicos está también a la vanguardia de nuevas tecnologías químicas. Los principales desafíos en la ingeniería química involucran:

1. Buscar procesos alternos para sustituir los viejos.
2. Encontrar diversas maneras para hacer un producto.
3. Reducir o eliminar un subproducto problemático.

El ingeniero químico casi nunca encuentra una única reacción en un reactor isotérmico ideal de una sola fase. Los reactores reales son extremadamente complejos con reacciones múltiples, fases múltiples, y modelos complicados de flujo dentro del reactor y en las corrientes de entrada y salida. Un ingeniero necesita entender los conceptos básicos de las reacciones, flujo, y manejo del calor y cómo estos interactúan de modo que él pueda comenzar a reunir modelos simples analíticos o intuitivos del proceso.

En ésta antología, se explicarán los principios y leyes fisicoquímicas que gobiernan los procesos de transformación química, se establecerán modelos matemáticos para reactores homogéneos y heterogéneos así como sus aplicaciones y limitaciones. Se establecerán los criterios de selección del reactor y metodología para dimensionarlos.



OBJETIVO GENERAL.

Se elabora esta antología como herramienta de apoyo en la formación académica del estudiante de Ingeniería Química, ubicándolo por medio de los conocimientos ya adquiridos del balance de masa y energía, termodinámica química, transferencia de masa, cinética química, mecánica de fluidos, diseño de equipo químico-industrial a elaborar, con ayuda de la tecnología, un mejor desempeño dentro de la asignatura de Ingeniería de Reactores. Con el fin de que una vez finalizado el curso, conozca y aplique de la forma más eficiente los conocimientos y con ello logre determinar el tipo de reactor a utilizar. De igual manera se implementan las bases para que el egresado, contando con los conceptos básicos aplicados en el sector económico financiero, pueda tomar decisiones a la hora de elegir el diseño idóneo del reactor para el proceso químico en el que se está trabajando.

OBJETIVOS PARTICULARES.

Repasar los conocimientos básicos de química orgánica, para comprender mejor la naturaleza de los sistemas reaccionantes, comprender cómo se forman y se rompen los enlaces químicos, y estimar sus energías y estabilidades.

Apartir de la cinética química discernir entre reacciones homogéneas y heterogéneas, en el caso de las heterogéneas diferenciar las distintas fases que la componen. En ambas reacciones se podrá determinar la velocidad y la constante óptima de la reacción química.

El estudiante de Ingeniería química podrá conocer la cinética de la reacción para hacer un diseño satisfactorio del equipo en el que ésta ha de efectuarse a escala técnica.



UNIDAD 1

1. CONCEPTOS BÁSICOS.

1.1 REACCIÓN QUÍMICA

Es el proceso químico mediante el cual dos o más sustancias, compuestos o elementos llamados *reactivos* interactúan para producir otras sustancias o compuestos llamados *productos* a una determinada velocidad de reacción.

1.2 CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES.

Hay muchas maneras de clasificar las reacciones químicas. En la Ingeniería de las reacciones químicas probablemente el esquema más útil es el que resulta de dividir las, de acuerdo con el número y tipo de fases implicadas, en dos grandes grupos: *sistemas homogéneos* y *heterogéneos*. Una reacción es homogénea si se efectúa solamente en una fase, y es heterogénea si, al menos, se requiere la presencia de dos fases para que transcurra a la velocidad que lo hace. Es indiferente que la reacción heterogénea tenga lugar en una, dos, o más fases, o en la interfase, o si los reactantes y los productos están distribuidos entre las fases o están todos contenidos en una sola fase; lo único que interesa es que se necesitan, al menos, dos fases para que la reacción transcurra del modo que lo hace.

Superpuestas a estos dos tipos de reacciones tenemos las *reacciones catalíticas* cuya velocidad está alterada por la presencia, en la mezcla reaccionante, de materiales que no son reactantes ni productos. Estos materiales extraños, denominados catalizadores, no necesitan estar presentes en grandes cantidades; los catalizadores actúan, en cierto modo, como mediadores, retardando o acelerando la reacción a la vez que ellos pueden o no sufrir pequeñas variaciones. La siguiente Tabla muestra la clasificación de las reacciones químicas.

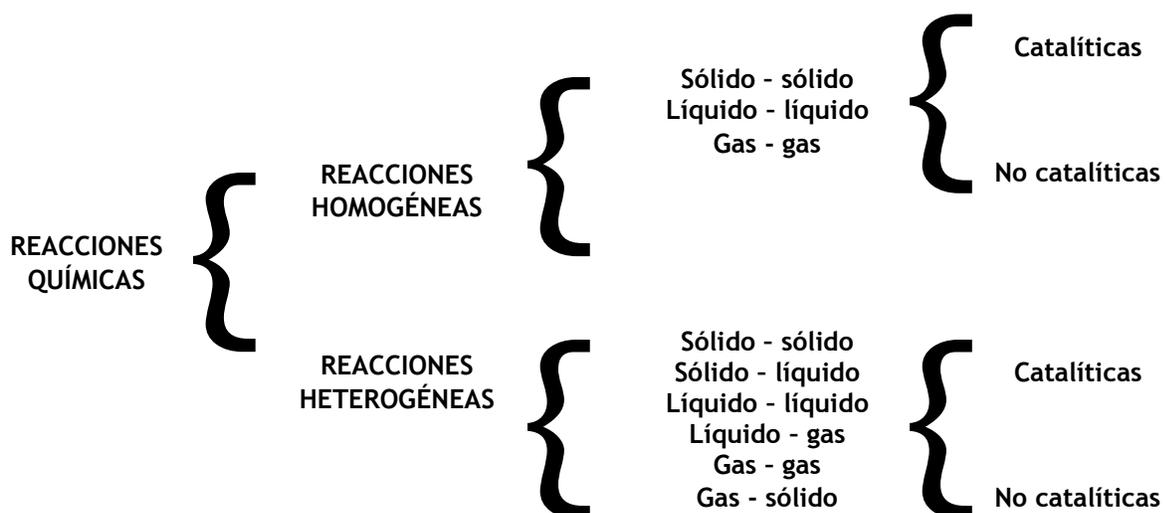


TABLA 1-1. CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES QUÍMICAS.



1.3 CINÉTICA QUÍMICA.

Bajo condiciones apropiadas unas sustancias pueden transformarse en otras que constituyen diferentes especies químicas. Si ocurre esto solamente por reordenación o redistribución de los átomos para formar nuevas moléculas, decimos que se ha efectuado una reacción química; en química se estudian estas reacciones considerando su modo y mecanismos, los cambios físicos y energéticos que tienen lugar, y la velocidad con que se forman los productos.

Por medio de la termodinámica es posible predecir la ocurrencia de reacciones, pero no se habla de un aspecto que es de suma importancia y que tiene relación con el tiempo en el cual se llevan a cabo los procesos químicos.

La **cinética química** trata principalmente del estudio de la velocidad y los mecanismos por medio de los cuales una especie química se transforma en otra, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción.

Todas las reacciones tienen lugar a una velocidad definida que depende de una serie de factores, de los cuales los más importantes son: la concentración, la temperatura y la presencia de un catalizador o un inhibidor. Algunas de ellas son instantáneas, pero otras en cambio, a temperaturas ordinarias, son tan lentas que no se observa cambio alguno en años.

Resumiendo, la cinética química:

- 3 Estudia la velocidad a la que ocurren las reacciones químicas.
- 4 Nos permite obtener expresiones que definen la velocidad de una reacción química,
- 5 Estudia los factores que afectan a la velocidad de reacción,
- 6 Estudia la interrelación que existe a nivel molecular.

Entre las numerosas razones que hacen importante su estudio, podemos citar:

1. Para los químico-físicos; es la herramienta que les permite profundizar en la naturaleza de los sistemas reaccionantes, comprender cómo se forman y se rompen los enlaces químicos, y estimar sus energías y estabildades.
2. Dentro de la química-orgánica, el valor de la cinética es aún mayor porque el modo en que reaccionan los compuestos sirve de guía sobre su estructura. La fuerza relativa de los enlaces químicos y la estructura molecular de los compuestos se pueden determinar con esta herramienta.
3. Por otra parte, es la base de importantes teorías sobre combustión y disolución, suministra un método para el estudio del transporte de calor y materia, y sugiere métodos para tratar fenómenos de velocidad en otros campos.



4. El Ingeniero químico ha de conocer la cinética de la reacción para hacer un diseño satisfactorio del equipo en el que ésta ha de efectuarse a escala técnica. Si la reacción es suficientemente rápida para que el sistema esté prácticamente en equilibrio, el diseño es muy sencillo ya que no es necesaria la información cinética y resulta suficiente la información termodinámica.

1.4 VELOCIDAD DE REACCIÓN (r_i)

La velocidad de una reacción es la variación de concentración de reactantes o productos por unidad de tiempo. La velocidad de una reacción puede expresarse como la velocidad de disminución de la concentración de un reactante o como la velocidad de aumento de concentración de un producto. Generalmente, las concentraciones se expresan en moles por litro, pero para las de fase gaseosa, se pueden usar unidades de presión en atmósferas, milímetros de mercurio, o pascales en lugar de concentraciones. La unidad de tiempo puede ser un segundo, un minuto, una hora, un día o incluso un año, dependiendo de que la reacción sea rápida o lenta.

El siguiente objetivo ahora, es definir la o las ecuaciones para la velocidad de reacción. Emplearemos magnitudes intensivas en vez de extensivas y seleccionemos un componente i para definir la velocidad en función de este componente. Si la velocidad de cambio en el número de moles de ese componente debido a la reacción es dN_i/dt , entonces la velocidad de reacción en sus diferentes formas se define de los modos siguientes:

Basada en la unidad de volumen del fluido reactante:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{volumen de fluido})(\text{tiempo})} \quad (1-1)$$

Basada en la unidad de masa de sólido en los sistemas sólido-fluido:

$$r_i' = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{masa de sólido})(\text{tiempo})} \quad (1-2)$$

Basada en la unidad de superficie de interfase en los sistemas de dos fluidos, o basada en la unidad de superficie de sólido en los sistemas gas-sólido:

$$r_i'' = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{Superficie})(\text{tiempo})} \quad (1-3)$$



Basada en la unidad de volumen de sólido en los sistemas gas-sólido:

$$r_i''' = \frac{1}{V_s} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles dei formados}}{(\text{volumen de sólido de reactor})(\text{tiempo})} \quad (1-4)$$

Basada en la unidad de volumen del reactor, si es diferente de la velocidad basada en la unidad de volumen de fluido:

$$r_i'''' = \frac{1}{V_r} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles dei formados}}{(\text{volumen de reactor})(\text{tiempo})} \quad (1-5)$$

En los sistemas homogéneos el volumen del fluido en el reactor es casi siempre idéntico al volumen del reactor, y en estos casos no hay distinción entre V y V_r , empleándose indistintamente las ecs. (1-1) y (1-5). En los sistemas heterogéneos resultan aplicables todas las definiciones anteriores de la velocidad de reacción y la elección de la forma de la ecuación cinética empleada en cada caso particular es cuestión de conveniencia.

La velocidad de reacción es función del estado del sistema, es decir:

$$r_i = f(\text{estado del sistema}) \quad (A)$$

La forma de esta relación funcional es independiente de la definición de la velocidad de reacción. Solamente cambia el coeficiente de proporcionalidad y sus dimensiones, según la definición de la velocidad de reacción.

A partir de las ecs. (1-1) a (1-5) estas definiciones intensivas de velocidad de reacción están relacionadas por:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Volumen de} \\ \text{fluido} \end{array} \right) r_i = \left(\begin{array}{c} \text{masa de} \\ \text{sólido} \end{array} \right) r_i' = \left(\begin{array}{c} \text{Superficie de} \\ \text{sólido} \end{array} \right) r_i'' = \left(\begin{array}{c} \text{Volumen de} \\ \text{sólido} \end{array} \right) r_i''' = \left(\begin{array}{c} \text{Volumen de} \\ \text{reactor} \end{array} \right) r_i''''$$

o bien:

$$V r_i = W r_i' = S r_i'' = V_s r_i''' = V_r r_i'''' \quad (1-6)$$

Un punto que se debe visualizar es que la cinética también es aplicable a cambios físicos y/o alotrópicos de la materia, por ejemplo el caso del carbono. Dos posibles estructuras alotrópicas del carbono, son el carbono grafito y el diamante. Sin embargo en condiciones normales, la termodinámica predice que sólo debe existir el carbono grafito. La pregunta que es



interesante es por qué motivo existe la joya del diamante, la cual tiene sentido a altas presiones según la termodinámica pero no a bajas.

La respuesta se encuentra en la velocidad de transformación de grafito a diamante. Esta transformación es tan lenta en condiciones normales que puede demorar miles de años y si bien la termodinámica predice que el sistema debe evolucionar a la formación de grafito en estas condiciones, esto en la práctica no es apreciable.

1.5 FACTORES QUE DETERMINAN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.

La velocidad de reacción de una transformación química cualquiera depende de varios factores tales como la naturaleza de las sustancias reaccionantes, superficie de contacto entre ellas, temperatura, presencia de un catalizador, acción de la luz y la concentración o presión de las sustancias determinantes del cambio químico considerado.

Algunos procesos químicos muy sencillos ponen de manifiesto la influencia de estos distintos factores. La oxidación del hierro en el aire tiene lugar más despacio que la del sodio y el calcio pero más rápidamente que la del plomo y la de la plata que se oxidan muy lentamente o la del oro y la del platino cuya oxidación es completamente nula (naturaleza de los reactivos); un trozo de madera o de carbón arde más despacio que si los mismos cuerpos se encuentran pulverizados ya que el contacto necesario entre dichos combustibles y el oxígeno del aire es, en éste caso, muchísimo mayor (superficie de contacto entre las sustancias reaccionantes); la unión entre el hidrógeno y el oxígeno para formar agua es completamente inobservable a temperatura ambiente, pero si se va elevando la temperatura, la formación de agua se hace apreciable a unos 300 °C y transcurre con velocidad creciente hasta que a unos 700 °C se verifica con carácter explosivo, casi instantáneamente (temperatura); el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , en agua (agua oxigenada) es relativamente estable pero partículas de polvo, álcalis, dióxido de manganeso o simplemente unas gotas de sangre aceleran notablemente su descomposición (presencia de un catalizador); la unión del cloro con el hidrógeno, no apreciable en la oscuridad, se verifica con velocidad medible a la luz difusa y con velocidad elevadísima bajo la acción directa de la luz solar (luz); el ataque del aluminio o del zinc por el ácido clorhídrico es más intenso si se aumenta la concentración del ácido, no la cantidad de él (concentración de los reactivos); y por último, en un proceso entre gases tal como la obtención del amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno, un aumento de la presión incrementa la velocidad de reacción, o sea, la formación de amoníaco aunque también, independientemente, la de su descomposición (presión de las sustancias gaseosas que intervienen en el proceso químico).

1.5.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

La elevación de la temperatura aumenta siempre la velocidad de reacción. De una manera aproximada puede aceptarse que un aumento en la temperatura de 10°C duplica o triplica la velocidad de reacción entre las moléculas. Se comprende que reacciones inobservables a temperatura ambiente se verifiquen casi instantáneamente a unos centenares de grados. ¿Cómo influye la temperatura sobre la velocidad de reacción?

La velocidad de reacción depende, necesariamente, de los choques entre las moléculas de los cuerpos reaccionantes, por lo cual, podría creerse que el efecto de la temperatura sobre la velocidad de transformación era debido al aumento en el número de choques moleculares



producido por el incremento en la velocidad de traslación de las moléculas al elevar la temperatura pero, en realidad, este efecto es muy pequeño ya que la velocidad molecular crece tan sólo con la raíz cuadrada de la temperatura absoluta.

Para que una transformación tenga lugar es preciso, no sólo que las moléculas se encuentren, sino que los enlaces atómicos se hallen suficientemente debilitados para que puedan romperse formando nuevos enlaces. Se comprende que no todos los choques moleculares podrán originar nuevas sustancias sino tan sólo los choques entre moléculas de alta energía (superior a un cierto valor mínimo característico del proceso) y que en mayor o menor proporción estarán presentes en los gases reaccionantes cualquiera que sea la temperatura del sistema, dada la distribución de velocidades y de energía entre moléculas gaseosas.

El exceso de energía que deben poseer las moléculas para poder reaccionar se denomina **energía de activación**. El paso de las sustancias reaccionantes a los productos de la reacción se verifica a través de un estado molecular intermedio de alta energía que se conoce como **complejo activado**.

1.5.2 ECUACIÓN DE ARRHENIUS.

En 1888, el químico sueco Svante Arrhenius sugirió que las moléculas deben poseer una determinada cantidad mínima de energía cinética para reaccionar. Podemos proponer que la energía cinética es necesaria para "impulsar" los reactivos a productos. Esta situación puede explicarse de la siguiente forma: Suponga que se quiere rodar una piedra que inicialmente está en la posición A hasta un nivel inferior de energía (más estable) que esta en la posición B. Pero para que pueda pasar de la posición A a la B, debe adquirir energía suficiente para subir hasta la cumbre de la colina que bloquea su paso. De la misma forma, las moléculas pueden requerir una cierta cantidad mínima de energía para formar un nuevo enlace durante una reacción química.

A la barrera de energía entre la molécula inicial y la energía más elevada a lo largo de la trayectoria de la reacción fue llamada por Arrhenius **energía de activación**, E_a , y al arreglo especial de los átomos que tienen la máxima energía, **complejo activado**. Arrhenius observó que muchas reacciones obedecían a la ecuación:

$$\log k = A' - \frac{B}{T} \quad (1-7)$$

En donde k es la constante de velocidad específica, T la temperatura absoluta y A' y B son constantes empíricas positivas. Los valores de A' y B se obtienen de la intersección y la pendiente, respectivamente, del diagrama lineal del $\log k$ en función de $1/T$. Al expresar la ecuación (1-7) en forma exponencial, se obtiene:

$$k = Ae^{-B/T} \quad (1-8)$$



Es evidente que la constante de velocidad específica aumenta exponencialmente al elevarse la temperatura, puesto que B es una cantidad positiva. Arrhenius interpretó la ecuación (1-8) como:

$$k = Ae^{-E_A/RT} \quad (1-9)$$

En donde E_A es la energía de activación para la reacción, A se denomina factor de frecuencia o de Arrhenius (o pre exponencial), R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta. La ecuación (1-9) se conoce como de Arrhenius. Se puede observar que, a una temperatura dada, cuanto mayor sea el valor de la energía de activación, tanto menor será constante de rapidez y más lenta la reacción. Por consiguiente, las reacciones rápidas tienen valores bajos de E_A , y las reacciones lentas, valores elevados de E_A .

Si tomamos logaritmos de la ecuación (1-9), tendremos:

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \ln A \quad (1-10)$$

La diferenciación de la ecuación (1-10) con respecto a la temperatura absoluta da:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (1-11)$$

Separando variables e integrando esta ecuación entre los límites k_1 , la constante de rapidez a T_1 , y k_2 , la constante de velocidad a T_2 , se tiene

$$\int_{k_1}^{k_2} d(\ln k) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{E_A}{RT^2} dT \quad (1-12)$$

Si suponemos que E_A no varía con T tendremos:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (2-13)$$

La ecuación (1-13) es conveniente para calcular la constante de velocidad, k_1 , a una temperatura, T_1 , cuando conocemos la energía de activación y la constante de velocidad, k_2 , a otra temperatura, T_2 .



1.5.3 INFLUENCIA DE CATALIZADORES.

Muchas reacciones químicas se verifican mucho más rápidamente en presencia de sustancias extrañas al proceso, las cuales se conocen como **catalizadores**.

Los catalizadores permanecen químicamente inalterados al terminar el proceso y su intervención en el mismo, muchas veces de naturaleza o mecanismo desconocido, se conoce como **catálisis**. Desde el punto de vista energético, la presencia del catalizador disminuye la energía de activación. Los numerosísimos procesos químicos que tienen lugar en nuestro organismo están determinados por un grupo especial de catalizadores denominados **enzimas**. En algunos casos, ciertas sustancias actúan disminuyendo la velocidad de reacción del proceso por lo que se denominan **catalizadores negativos**.

En las reacciones homogéneas (entre gases o entre sustancias disueltas), el catalizador se une fácilmente con uno de los cuerpos reaccionantes y el producto que se forma se combina después con la otra sustancia quedando de nuevo en libertad el catalizador por lo que únicamente se precisa una pequeñísima cantidad de él. Si el proceso $A + B = AB$ se verifica rápidamente en presencia del catalizador C, puede imaginarse que tienen lugar los dos procesos consecutivos $A + C = AC$ y $AC + B = AB + C$.

En las reacciones heterogéneas verificadas sobre la superficie de los sólidos, las cuales constituyen una gran mayoría de los procesos químicos industriales, las sustancias reaccionantes o tan sólo una de ellas se adhieren al catalizador en una unión química lábil, que se conoce como **adsorción**, producida por fuerzas de van der Waals o de tipo químico; en consecuencia, algunos enlaces de las moléculas adsorbidas se debilitan y su combinación con las otras moléculas reaccionantes o su ruptura puede entonces verificarse con mayor facilidad. El tipo de adsorción entre la sustancia y el catalizador depende de la naturaleza de éste por lo que pueden debilitarse enlaces distintos y originarse por ello productos de reacción diferentes. La propiedad de ciertas sustancias de disminuir extraordinariamente la capacidad del catalizador, incluso en cantidad pequeñísima, se debe a que se adsorben preferentemente sobre su superficie. Estas sustancias reciben el nombre de **venenos** del catalizador.

1.5.4 INFLUENCIA DE LA LUZ SOBRE LOS PROCESOS QUÍMICOS.

Aunque en muy pequeño número, ciertas reacciones químicas son aceleradas o incluso promovidas por acción de la luz y, en general, de la energía radiante. Dejando aparte la acción de las radiaciones de alta energía (rayos α, β, γ , neutrones, etc.) que pueden originar procesos químicos muy diversos, es de gran interés el considerar la naturaleza de las reacciones causadas por absorción de luz, principalmente visible y ultravioleta, o de las reacciones que al verificarse a temperatura ambiente emiten energía luminosa. Estas reacciones reciben el nombre de *reacciones fotoquímicas*.



1.5.5 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN O PRESIÓN DE LOS CUERPOS REACCIONANTES.

Se ha indicado que la velocidad de reacción aumenta con la concentración o presión de los cuerpos reaccionantes. Puesto que la velocidad de reacción depende del número de choques entre las moléculas de los cuerpos reaccionantes, es natural que aumente con la concentración o presión de los mismos ya que el número de choques moleculares es una función lineal del número de moléculas de cada clase existentes en la unidad de volumen del sistema que reacciona.

La influencia de la concentración de los cuerpos reaccionantes en el proceso químico fue considerada primeramente por Berthelot, 1862, al estudiar la esterificación de ácidos y alcoholes, pero hasta los trabajos de Guldberg y Waage con la formulación de la **ley de acción de masa** en 1867 no pudo ser claramente comprendida. Esta ley, en su expresión actual, dice: La velocidad de una reacción química es proporcional al producto de las masas activas de las sustancias reaccionantes, significándose por masa activa lo que ahora entendemos por concentración, es decir, la masa de sustancia en la unidad de volumen.

La aplicación de la ley de acción de masa a un proceso químico cualquiera permite expresar su velocidad de reacción en cada momento y, también, hallar la relación entre la concentración de la sustancia en un instante determinado y la existente en el momento inicial en que comienza la reacción.

Consideremos el proceso de formación de ioduro de hidrógeno a temperatura algo elevada a partir de yodo (vapor) e hidrógeno, expresado por la ecuación:



La velocidad de formación del HI puede expresarse en función de la disminución de la concentración del yodo o del hidrógeno o del aumento de la concentración del ioduro de hidrógeno. Se tiene:

$$\frac{-d[I_2]}{dt} = k[I_2][H_2]; \quad \frac{-d[H_2]}{dt} = k'[I_2][H_2]; \quad \frac{+d[HI]}{dt} = k''[I_2][H_2] \quad (1-15)$$



En cuyas expresiones, la fórmula de una sustancia encerrada en corchetes indica la concentración de la misma, es decir, el número de moles por litro, no sólo en un sistema gaseoso sino también en disolución. Esta concentración molar se expresa también por una C con un subíndice correspondiente a la sustancia de que se trata. Así por ejemplo, la concentración de amoníaco en un sistema, gaseoso o en disolución, puede expresarse por $[NH_3]$ o por C_{NH_3} .

Las constantes k, k' y k'' se denominan **constantes** o **coeficientes de velocidad** y para una reacción determinada en ausencia de catalizadores, dependen únicamente de la temperatura. En la reacción anterior se deduce que $kk' = k'' = \frac{1}{2}k''$.

La influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción es debida a la variación que determina sobre la constante de velocidad. El cambio de la constante de velocidad con la temperatura obedece a la expresión $\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$, o sea $k = Ae^{-E_A/RT}$ debida a Arrhenius, en la cual, k es la constante de velocidad, A el llamado *factor de frecuencia* que incluye el número de choques moleculares y E_A la energía de activación del proceso. La constante R de los gases, lo mismo que E_A deben expresarse en calorías.

1.6 REACCIONES SIMPLES Y MÚLTIPLES, MECANISMOS DE REACCIÓN, REACCIONES ELEMENTALES Y NO ELEMENTALES.

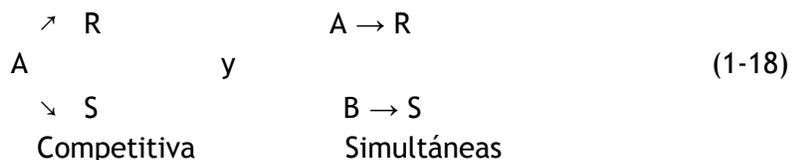
Decimos que la **reacción es simple** cuando el transcurso de la misma se puede representar por una sola ecuación estequiométrica y una sola ecuación cinética, por ejemplo:



Tenemos **reacciones múltiples** cuando para representar los cambios observados se necesita más de una ecuación estequiométrica, necesiándose entonces más de una expresión cinética para seguir las variaciones de la composición de cada uno de los componentes de la reacción.

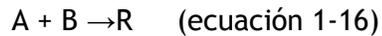
Las reacciones múltiples pueden clasificarse en:

1. *Reacciones en Serie:* $A \rightarrow R \rightarrow S$ (1-17)
2. *Reacciones en Paralelo.* Que a su vez pueden ser de dos tipos:





y esquemas más complicados, como por ejemplo:



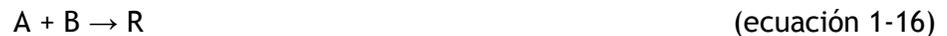
Aquí la reacción transcurre en paralelo con respecto a B y en serie con respecto a A, R y S.

La ecuación balanceada de una reacción química indica las sustancias que existen al inicio de la reacción y las que se producen al término de ella. No obstante, no proporciona información respecto a cómo ocurre la reacción. El proceso mediante el cual una reacción tiene lugar se llama **mecanismo de reacción**. En otras palabras, el mecanismo de una reacción es la secuencia de etapas que describe la formación de los productos finales a partir de los reactantes originales.

La reacción entre O_3 y NO para formar O_2 y NO_2 parece ocurrir como resultado de una colisión sencilla entre moléculas de NO y de O_3 con orientación y energía adecuadas



Éste proceso se efectúa en un solo evento o etapa, que se llama **etapa elemental** (o procesos o reacciones elementales), o sea que las etapas individuales que constituyen el mecanismo de reacción reciben el nombre de reacciones elementales. En una reacción elemental la ecuación cinética corresponde a la ecuación estequiométrica como por ejemplo, considere ahora una reacción simple cuya ecuación estequiométrica sea:



Si la hipótesis del mecanismo que controla la velocidad de reacción implica la colisión o interacción de una sola molécula de A con una sola molécula de B, entonces el número de colisiones de las moléculas de A con B es proporcional a la velocidad de reacción. Como a una temperatura dada el número de colisiones es proporcional a la concentración de los reactantes en la mezcla, la ecuación cinética que proporciona la velocidad de desaparición de A estará dada por:

$$-r_A = kC_A C_B \quad (1-21)$$

Cuando no hay correspondencia entre la ecuación estequiométrica y la cinética, las reacciones se denominan **reacciones no elementales**.

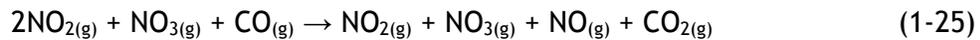
El cambio neto representado por una ecuación química balanceada ocurre con frecuencia mediante una secuencia de etapas elementales. Por ejemplo, considere la reacción del NO_2 y el CO:



A temperaturas inferiores de $225^\circ C$, esta reacción se efectúa en dos etapas elementales. Primero, dos moléculas de NO_2 chocan, y un átomo de oxígeno se transfiere de una molécula a otra. El NO_2 resultante transfiere entonces su átomo de oxígeno a CO durante una colisión entre estas moléculas:



Las etapas elementales en un mecanismo de etapas múltiples se deben sumar para dar la ecuación química general del proceso. En el ejemplo anterior, la suma de las etapas elementales es:



Simplificando esta ecuación por eliminación de las sustancias que aparecen en ambos lados de la flecha, se tiene la ecuación neta del proceso, la ecuación (1-22). Debido a que NO_3 no es ni un reactivo, ni un producto en la reacción general (se forma en una etapa elemental y se consume en la siguiente), se llama un **intermediario**. Los mecanismos de etapas múltiples comprenden uno o más intermediarios.

1.7 MOLECULARIDAD Y ORDEN DE REACCIÓN.

El número de moléculas que participan en una reacción elemental define la **molecularidad** de la reacción, y se ha encontrado que puede valer uno, dos y, en ocasiones, tres. Note que la molecularidad se refiere solamente a una reacción elemental. Si sólo comprende una molécula, se dice que la reacción es **unimolecular**. Las etapas elementales que implican la colisión de dos moléculas son **bimoleculares** y las de tres moléculas **trimoleculares**.

Una ecuación como la (1-21), que relaciona la velocidad de una reacción con la concentración, se llama **ecuación de velocidad**. La ecuación de velocidad para cualquier reacción química debe determinarse de modo experimental; no se puede predecir tan sólo con la ecuación química. Las ecuaciones de velocidad en las que intervienen las sustancias A, B, C, D para la mayor parte de las reacciones tienen la forma general:

$$r_A = kC_A^a C_B^b \dots C_D^d, \quad a + b + \dots + d = n \quad (1-26)$$

Donde la constante de proporcionalidad k , llamada constante de la velocidad de reacción, es independiente de las concentraciones y en donde a, b, \dots, d , no han de estar necesariamente relacionados con los coeficientes estequiométricos. El **orden de reacción** es el exponente a que están elevadas las concentraciones. Así, la reacción anterior es de:

Orden a con respecto a A

Orden b con respecto a B

Orden global (u orden general) n



Como el orden se refiere a expresiones cinéticas determinadas experimentalmente, no tiene por qué ser un número entero, mientras que la molecularidad de una reacción ha de expresarse por un número entero, ya que se refiere al mecanismo de reacción y puede aplicarse solamente a una reacción elemental. Por lo general, una reacción unimolecular suele ser un proceso de primer orden y una reacción bimolecular casi siempre es un proceso de segundo orden.

Cuando una expresión cinética para una reacción química homogénea esta escrita en la forma de la ecuación (1-26), las dimensiones del coeficiente cinético k para la reacción de orden n son:

$$(\text{tiempo})^{-1}(\text{concentración})^{1-n} \quad (1-27)$$

y para una reacción de primer orden será simplemente:

$$(\text{tiempo})^{-1} \quad (1-28)$$

La constante de velocidad k constituye una medida conveniente de la velocidad de la reacción. Cuanto más rápida sea la reacción, tanto mayor será el valor de k ; cuanto más lenta sea la reacción, tanto menor será el valor de k .

Apliquemos la ecuación (1-26) para una reacción irreversible del tipo:



Entonces, la velocidad de desaparición de A estará dada por:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^a C_B^b \quad (1-30)$$

1.8 EVALUACIÓN DE ECUACIONES DE VELOCIDAD A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES.

El ingeniero químico necesita una ecuación numérica para la velocidad intrínseca y poder diseñar un reactor a escala comercial. Por lo general, la información disponible son los datos a escala de laboratorio de concentraciones en función del tiempo. A partir de esta información es necesario determinar la expresión de la ecuación (1-30) *que mejor concuerde con los datos disponibles*. Esto casi siempre requiere un procedimiento de prueba y error, comparando diversas ecuaciones de velocidad propuestas con los datos. Puesto que es probable que la reacción sea una combinación de varios procesos elementales, los datos adicionales auxiliares pueden ser muy útiles para la primera tarea de postular expresiones de velocidad. Este tipo de información incluye la identificación de los intermediarios y el conocimiento de las ecuaciones de velocidad que se sabe que concuerdan con los datos para otros ejemplos del mismo tipo de reacción.



El ingeniero químico requiere una ecuación de la velocidad que sea exacta en el intervalo de condiciones que se espera prevalecerá en el reactor a escala comercial. Aunque resulta útil conocer el mecanismo, ello no es un requisito para el diseño de reactores. Por otra parte, una ecuación de velocidad satisfactoria no siempre proporciona suficiente información para establecer el mecanismo de la reacción.

Existen varios procedimientos de laboratorio para detectar el curso de una reacción. Hill ha resumido muchos de estos procedimientos listando los requerimientos para obtener datos adecuados. Tome en cuenta que nuestro estudio está limitado a *reacciones homogéneas por lotes a volumen constante*. La comparación de la cinética experimental con las ecuaciones de velocidad propuestas puede llevarse a cabo de dos maneras:

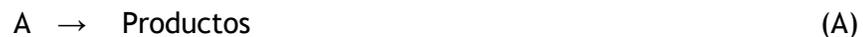
- a) **El método de integración** que consiste en comparar las concentraciones observadas y estimadas en función del tiempo. Al usar este método es necesario integrar la ecuación de velocidad para predecir la relación de C_i en función de t .
- b) **El método diferencial** que requiere una diferenciación de los datos experimentales de C_i en función de t , para obtener una velocidad experimental. La velocidad se compara entonces con la obtenida en base a la ecuación de velocidad propuesta.

1.8.1 MÉTODO INTEGRAL DE ANÁLISIS DE DATOS.

1.8.1.1 REACCIONES DE ORDEN CERO.

El orden cero que significa la velocidad es independiente de la concentración, puede presentarse en dos situaciones: cuando la velocidad es intrínsecamente independiente de la concentración y cuando la especie es de tal manera abundante que su concentración es prácticamente constante durante la reacción. En este último caso, es imposible detectar la dependencia de la velocidad con respecto a la concentración, y prevalece un orden cero aparente.

Para una reacción monomolecular irreversible de orden cero a densidad constante, del tipo:



La ecuación (1-30) se transforma en:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \quad (1-31)$$

Separando variables e integrando desde una condición inicial $C_A = C_{A_0}$ se obtiene:

$$C_A - C_{A_0} = -kt \quad (1-32)$$



Y resolviendo para k :

$$k = \frac{C_{Ao} - C_A}{t} \quad (1-33)$$

Este resultado muestra que la característica distintiva de una reacción de orden cero consiste en que la concentración del reactante disminuye linealmente con el tiempo. Es difícil citar una reacción homogénea que sea intrínsecamente de orden cero, aunque muchas reacciones son aparentemente de orden cero cuando la concentración de la especie es alta. Sin embargo, en algunas reacciones heterogéneas donde la fase sólida actúa como catalizador, la velocidad es de orden cero.

Para el **tiempo de vida media**, $t_{1/2}$ que es el tiempo en el cual la concentración de reactivo se ha reducido a la mitad, se tiene que $C_A = \frac{C_{Ao}}{2}$ y la ecuación (1-32) se convierte en:

$$\frac{C_{Ao}}{2} - C_{Ao} = -k t_{1/2} \quad (1-34)$$

y resolviendo para k y para $t_{1/2}$:

$$-\frac{C_{Ao}}{2} = -k t_{1/2} \quad (1-35)$$

$$k = \frac{C_{Ao}}{2t_{1/2}} \quad (1-36)$$

o también

$$k = \frac{C_{Ao} - \frac{C_{Ao}}{2}}{t_{1/2}} \quad (1-37)$$



$$t_{1/2} = \frac{C_{Ao}}{2k} \quad (1-38)$$

Si consideramos que $C_A = C_{Ao} - X$ donde X es la conversión, entonces sustituyendo en la ecuación (1-33) queda:

$$k = \frac{C_{Ao} - (C_{Ao} - X)}{t} = k = \frac{X}{t} \quad (1-39)$$

$$X = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}} \quad (1-40)$$

1.8.1.2 REACCIONES DE PRIMER ORDEN.

Consideremos de nuevo la reacción monomolecular irreversible anterior:



En este caso, la ecuación (1-30) para una velocidad de primer orden es:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A \quad (1-41)$$

Separando variables e integrando con condición inicial $C_A = C_{Ao}$

$$-\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt \quad (1-42)$$

$$-\ln \frac{C_A}{C_{Ao}} = kt \quad (1-43)$$



Resolviendo para k :

$$k = \frac{\ln \left[\frac{C_{Ao}}{C_A} \right]}{t} \quad (1-44)$$

En términos de la conversión, recuerde que $C_A = C_{Ao} - X$; y sustituyéndolo en (1-44):

$$k = \frac{\ln \left[\frac{C_{Ao}}{C_{Ao} - X} \right]}{t} \quad (1-45)$$

En el tiempo de vida media se tiene que $C_A = \frac{C_{Ao}}{2}$ y sustituyendo esto en (1-44) obtenemos:

$$k = \frac{\ln \left[\frac{C_{Ao}}{\frac{C_{Ao}}{2}} \right]}{t_{1/2}} \quad (1-46)$$

Finalmente:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (1-47)$$

Y resolviendo para el tiempo de vida media:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (1-48)$$



1.8.1.3 REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN.

Existen dos tipos de reacciones de segundo orden:

* TIPO I. $2A \rightarrow \text{Productos}$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2 \quad (1-49)$$

* TIPO II: $A + B \rightarrow \text{Productos}$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B \quad (1-50)$$

Para el TIPO I, separando variables de la ecuación (1-49):

$$-\frac{dC_A}{C_A^2} = k dt \quad (1-51)$$

Integrando con condición inicial $C_A = C_{A0}$:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = k \int_{t=0}^t dt \quad (1-52)$$

Reacomodando:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} C_A^{-2} dC_A = k \int_{t=0}^t dt \quad (1-53)$$

Integrando:

$$-\left[\frac{C_A^{-1}}{-1} \right]_{C_{A0}}^{C_A} = k t \quad (1-54)$$

Aplicando los límites:

$$\left[\frac{1}{C_A} \right]_{C_{A0}}^{C_A} = k t \quad (1-55)$$



Finalmente:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \quad (1-56)$$

Resolviendo para k :

$$\boxed{k = \frac{\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}}{t}} \quad \text{o} \quad \boxed{k = \frac{C_{A0} - C_A}{t(C_A C_{A0})}} \quad (1-57)$$

En el tiempo de vida media sabemos que $C_A = \frac{C_{A0}}{2}$ y sustituyendo esta expresión en (1-57) obtenemos:

$$k = \frac{\frac{1}{\frac{C_{A0}}{2}} - \frac{1}{C_{A0}}}{t_{1/2}} \quad (1-58)$$

Resolviendo en el numerador se tiene:

$$k = \frac{1}{C_{A0} t_{1/2}} \quad \text{lo cual es igual a:} \quad \boxed{k = \frac{1}{t_{1/2} C_{A0}}} \quad (1-59)$$

Y resolviendo para el tiempo de vida media:

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{1}{k C_{A0}}} \quad (1-60)$$



y en términos de la conversión, considerando $C_A = C_{Ao} - X$ y sustituyendo en (57):

$$k = \frac{\frac{1}{C_{Ao} - X} - \frac{1}{C_{Ao}}}{t} \quad (1-61)$$

Resolviendo algebraicamente en el numerador:

$$k = \frac{C_{Ao} - C_{Ao} + X}{(C_{Ao} - X)(C_{Ao})} \cdot t \quad (1-62)$$

Eliminando términos:

$$k = \frac{X}{(C_{Ao} - X)(C_{Ao})} \cdot t \quad (1-63)$$

Finalmente:

$$k = \frac{X}{t(C_{Ao})(C_{Ao} - X)} \quad (1-64)$$

Al considerar el **TIPO II**, examinaremos primero el caso en que el orden y la estequiometría no concuerdan. Es decir, la velocidad es de segundo orden pero reaccionan a moles de A y b moles de B (a y $b \neq 1$) de acuerdo a la ecuación:





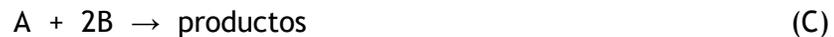
Siguiendo una metodología similar a las que hemos desarrollado para los casos anteriores, se tendrá que llegar al resultado siguiente:

$$\frac{1}{C_{Bo} - \frac{b}{a}C_{Ao}} \ln \left\{ \frac{1}{C_A} \left[C_{Bo} - \frac{b}{a}(C_{Ao} - C_A) \right] \right\} - \ln \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} = k t \quad (1-65)$$

Y si las concentraciones iniciales guardan una relación estequiométrica, la solución será:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{Ao}} = \frac{b}{a} k t \quad (1-66)$$

La forma de la expresión cinética integrada depende tanto de la estequiometría como de la cinética, por ejemplo, considere ahora la reacción de tipo:



Es de primer orden con respecto a A y a B, y por consiguiente de orden global igual a dos, o sea:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B \quad (1-67)$$

Si los reactantes se encuentran en proporción estequiométrica, la forma integrada resulta:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{Ao}} = 2 k t \quad (1-68)$$



1.8.1.4 REACCIONES DE TERCER ORDEN.

Considere la reacción trimolecular irreversible siguiente:



Para este caso, la ecuación cinética será:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^3 \quad (1-69)$$

Separando variables:

$$-\frac{dC_A}{C_A^3} = k dt \quad (1-70)$$

Reacomodando:

$$-C_A^{-3} dC_A = k dt \quad (1-71)$$

E integrando desde C_{A0} hasta C_A

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} C_A^{-3} dC_A = k \int_{t=0}^t dt \quad (1-72)$$

Se obtiene:

$$-\left[\frac{C_A^{-2}}{-2} \right]_{C_{A0}}^{C_A} = k t \quad (1-73)$$

Reacomodando y eliminando el signo negativo:

$$\left[\frac{1}{2C_A^2} \right]_{C_{A0}}^{C_A} = k t \quad (1-74)$$



Aplicando los límites:

$$\frac{1}{2C_A^2} - \frac{1}{2C_{Ao}^2} = kt \quad (1-75)$$

Factorizando el primer miembro:

$$\frac{1}{2} \left[\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{Ao}^2} \right] = kt \quad (1-76)$$

Reacomodando los términos del corchete:

$$\frac{1}{2} \left[\frac{C_{Ao}^2 - C_A^2}{C_A^2 C_{Ao}^2} \right] = kt \quad (1-77)$$

Y resolviendo para k :

$$k = \frac{C_{Ao}^2 - C_A^2}{2t (C_A^2 C_{Ao}^2)} \quad \text{o} \quad k = \frac{\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{Ao}^2}}{2t} \quad (1-78)$$

En el tiempo de vida media $C_A = \frac{C_{Ao}}{2}$, sustituyendo esta expresión en (1-78) tenemos:

$$k = \frac{\frac{1}{\left(\frac{C_{Ao}}{2}\right)^2} - \frac{1}{C_{Ao}^2}}{2t_{1/2}} \quad (1-79)$$

Desarrollando el cuadrado:

$$k = \frac{\frac{1}{\frac{C_{Ao}^2}{4}} - \frac{1}{C_{Ao}^2}}{2t_{1/2}} \quad (1-80)$$



Reescribiendo:

$$k = \frac{\frac{4}{C_{Ao}^2} - \frac{1}{C_{Ao}^2}}{2 t_{1/2}} \quad (1-81)$$

Simplificando:

$$k = \frac{3}{2 t_{1/2} C_{Ao}^2} \quad \text{Finalmente:} \quad \boxed{k = \frac{3}{2 t_{1/2} C_{Ao}^2}} \quad (1-82)$$

Y resolviendo para el tiempo de vida media:

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{3}{2 k C_{Ao}^2}} \quad (1-83)$$

Y en términos de la conversión, sustituyendo $C_A = C_{Ao} - X$ en (1-78):

$$k = \frac{\frac{1}{(C_{Ao} - X)^2} - \frac{1}{C_{Ao}^2}}{2 t} = \frac{C_{Ao}^2 - (C_{Ao} - X)^2}{(C_{Ao} - X)^2 C_{Ao}^2} \quad (1-84)$$

Desarrollando el binomio al cuadrado y eliminando términos:

$$k = \frac{C_{Ao}^2 - C_{Ao}^2 + 2C_{Ao}X - X^2}{(C_{Ao} - X)^2 C_{Ao}^2} \quad (1-85)$$

Finalmente:

$$\boxed{k = \frac{X(2C_{Ao} - X)}{2 t (C_{Ao} - X)^2 C_{Ao}^2}} \quad (1-86)$$



La Tabla 1-1 resume las formas integradas de las ecuaciones de velocidad y la Tabla 1-2 las respectivas unidades para la constante k .

TABLA 1-1. ECUACIONES DE VELOCIDAD PARA REACCIONES SIMPLES

Reacción	Orden	Ecuación de Velocidad	Formas Integradas		Tiempo de vida media
			$k f(C_A)$	$k f(X)$	
A → P	Cero	Reacciones reversibles $-\frac{dC_A}{dt} = k$	$k = \frac{C_{A0} - C_A}{t}$	$k = \frac{X}{t}$	$t_{1/2} = \frac{C_{A0}}{2k}$
A → P	Primero	Reacciones irreversibles $-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$	$k = \frac{\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)}{t}$	$k = \frac{\ln\left[\frac{C_{A0}}{C_{A0} - X}\right]}{t}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2A → P	Segundo TIPO I	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2$	$k = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$	$k = \frac{X}{t(C_{A0})(C_{A0} - X)}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k C_{A0}}$
aA + bB → P	Segundo TIPO II	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B$	(1)	(2)	(3)
3A → P	Tercero	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^3$	$k = \frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2}$	$k = \frac{X(2C_{A0} - X)}{2t(C_{A0} - X)^2 C_{A0}^2}$	$t_{1/2} = \frac{3}{2k C_{A0}^2}$

$$(1) \quad k = \frac{\frac{1}{C_{B0} - \frac{b}{a}C_{A0}} \ln \left\{ \frac{1}{C_A} \left[C_{B0} - \frac{b}{a}(C_{A0} - C_A) \right] \right\} - \ln \frac{C_{B0}}{C_{A0}}}{t}$$

$$(2) \quad k = \frac{\frac{1}{C_{B0} - \frac{b}{a}C_{A0}} \ln \left\{ \frac{1}{C_{A0} - X} \left[C_{B0} - \frac{b}{a}C_{A0}X \right] \right\} - \ln \frac{C_{B0}}{C_{A0}}}{t}$$



$$(3) \quad t_{1/2} = \frac{\frac{1}{C_{Bo} - \frac{b}{a}C_{Ao}} \ln \left\{ \frac{2}{C_{Ao}} \left[C_{Bo} - \frac{b}{2a}C_{Ao} \right] \right\} - \ln \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}}}{k}$$

TABLA 1-2. UNIDADES DE k PARA DIFERENTES ORDENES DE REACCIÓN

Orden de Reacción	Ecuación	Unidades para k
Cero	$k = \frac{C_{Ao} - C_A}{t}$	mol litro ⁻¹ s ⁻¹
Primero	$k = \frac{\ln \left(\frac{C_{Ao}}{C_A} \right)}{t}$	s ⁻¹
Segundo TIPO I	$k = \frac{\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{Ao}}}{t}$	mol ⁻¹ litro s ⁻¹
Segundo TIPO II	(1)	mol ⁻¹ litro s ⁻¹
Tercero	$k = \frac{\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{Ao}^2}}{2t}$	mol ⁻² litro ² s ⁻¹

MIQEL, HERNANDEZ LUNA, HERCE VIGIL, BASES PARA LA PREPARACION Y EMPLEO DE CATALIZADORES SÓLIDOS, MEXICO, 1983



1.9 EJERCICIOS CINÉTICA QUÍMICA.

1.9.1 En la inversión de una solución de sacarosa a 25°C, se estudió la reacción midiendo el ángulo de polarización, α , de la solución. Suponiendo que el ángulo de polarización es lineal respecto a la concentración de sacarosa, encontrar para los datos que se muestran a continuación:

- El orden de reacción.
- El valor de k .
- El tiempo de vida media.
- La concentración que se tiene en los primeros 15 minutos.

t (min)	0	30	90	150	330	630	∞
α	46.75	41	30.75	22	2.75	10	18.75

Solución:

Tendremos que ir considerando diferentes ordenes de reacción, iniciando con $n = 0$, $n = 1$, $n = 2$ etc, y para cada uno calcular el valor de k . El orden de reacción que se tomará como válido será aquel en el que el valor de k no tenga mucha variación, es decir, que casi permanezca constante.

DATOS:

$$C_{A0} = 46.75 \text{ mol/litro}$$

• Para orden de reacción cero ($n = 0$):

		t_0	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5
t (min)	0	30	90	150	330	630	∞
α	46.75	41	30.75	22	2.75	10	18.75
		C_{A0}	C_{A1}	C_{A2}	C_{A3}	C_{A4}	C_{A5}

FÓRMULA: (ecuación 1-33)

$$k = \frac{C_{A0} - C_A}{t}$$

SUSTITUCIÓN:

$$\text{@}t_1 \quad k = \frac{46.75 - 41}{30} = 0.19166666 \bar{6} \quad \text{@}t_4 \quad k = \frac{46.75 - 2.75}{330} = 0.13333333 \bar{3}$$

$$\text{@}t_2 \quad k = \frac{46.75 - 30.75}{90} = 0.17777777 \bar{7} \quad \text{@}t_5 \quad k = \frac{46.75 - 10}{630} = 0.05833333 \bar{3}$$

$$\text{@}t_3 \quad k = \frac{46.75 - 22}{150} = 0.165000000 \quad \bar{k} = 0.145222222 \text{ mol/L-min.}$$



Ahora calculamos el tiempo de vida media con \bar{k} y con la ecuación (1-38)

$$t_{1/2} = \frac{C_{Ao}}{2\bar{k}} \qquad t_{1/2} = \frac{46.75}{2(0.145222222)} = 160.9602145 \text{ min}$$

• Para orden de reacción uno (n = 1):

FÓRMULA: (ecuación 1-44)

$$k = \frac{\ln\left(\frac{C_{Ao}}{C_A}\right)}{t}$$

SUSTITUCIÓN:

$$\text{@t}_1 \quad k = \frac{\ln\left(\frac{46.75}{41}\right)}{30} = 0.004374739$$

$$\text{@t}_4 \quad k = \frac{\ln\left(\frac{46.75}{2.75}\right)}{330} = 0.008585494$$

$$\text{@t}_2 \quad k = \frac{\ln\left(\frac{46.75}{30.75}\right)}{90} = 0.004654714$$

$$\text{@t}_5 \quad k = \frac{\ln\left(\frac{46.75}{10}\right)}{630} = 0.002447982$$

$$\text{@t}_3 \quad k = \frac{\ln\left(\frac{46.75}{22}\right)}{150} = 0.005025145$$

$$\bar{k} = 0.005017614 \text{ min}^{-1}$$

Calculamos el tiempo de vida media con \bar{k} y con la ecuación (1-48) como:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\bar{k}} \qquad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0.005017614} = 138.1427866 \text{ mi}$$



• Para orden de reacción dos ($n = 2$):

Ecuación 1-57

$$k = \frac{\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}}{t}$$

SUSTITUCIÓN:

$$\text{@t}_1 \quad k = \frac{\frac{1}{41} - \frac{1}{46.75}}{30} = 0.0000999956 \quad \text{@t}_4 \quad k = \frac{\frac{1}{2.75} - \frac{1}{46.75}}{330} = 0.0010371090$$

$$\text{@t}_2 \quad k = \frac{\frac{1}{30.75} - \frac{1}{46.75}}{90} = 0.0001236661 \quad \text{@t}_5 \quad k = \frac{\frac{1}{10} - \frac{1}{46.75}}{630} = 0.0001247771$$

$$\text{@t}_3 \quad k = \frac{\frac{1}{22} - \frac{1}{46.75}}{150} = 0.0001604278 \quad \bar{k} = 0.0003091951 \text{ 2 L/mol-min.}$$

Calculamos el tiempo de vida media con \bar{k} y con la ecuación (1-60) como:

$$t_{1/2} = \frac{1}{\bar{k} C_{A0}} \quad t_{1/2} = \frac{1}{(0.0003091951 \text{ 2})(46.75)} = 69.18082773 \text{ min.}$$

• Para orden de reacción tres ($n = 3$):

FÓRMULA: (ecuación 1-78)

$$k = \frac{\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2}}{2 t}$$



SUSTITUCIÓN:

$$@t_1 \quad k = \frac{1}{41^2} - \frac{1}{46.75^2} = 2.288931 \times 10^{-6} \quad @t_4 \quad k = \frac{1}{2.75^2} - \frac{1}{46.75^2} = 1.996573 \times 10^{-4}$$

$$@t_2 \quad k = \frac{1}{30.75^2} - \frac{1}{46.75^2} = 3.333463 \times 10^{-6} \quad @t_5 \quad k = \frac{1}{10^2} - \frac{1}{46.75^2} = 7.573374 \times 10^{-6}$$

$$@t_3 \quad k = \frac{1}{22^2} - \frac{1}{46.75^2} = 5.361891 \times 10^{-6} \quad \bar{k} = 4.364300 \times 10^{-5} \text{ L}^2/\text{mol}^2\text{-min}$$

Calculamos el tiempo de vida media con \bar{k} y con la ecuación (1-83) como:

$$t_{1/2} = \frac{3}{2\bar{k}C_{A0}^2} \quad t_{1/2} = \frac{3}{2(4.3643 \times 10^{-5})(46.75)^2} = 15.72582346 \text{ min.}$$

Ahora elaboramos una Tabla donde se muestren todos los valores de k calculados para los diferentes ordenes de reacción. Se elegirá el orden de reacción cuyos valores de k no tenga mucha variación.

TABLA DONDE SE MUESTRAN TODOS LOS VALORES DE k

n = 0	n = 1	n = 2	n = 3
k	k	k	k
0.191666666	0.004374739	0.0000999956	2.288931×10^{-6}
0.177777777	0.004654714	0.0001236661	3.333463×10^{-6}
0.165000000	0.005025145	0.0001604278	5.361891×10^{-6}
0.133333333	0.008585494	0.0010371090	1.996573×10^{-4}
0.058333333	0.002447982	0.0001247771	7.573374×10^{-6}

$$\bar{k} = \mathbf{0.145222222} \quad \mathbf{0.005017614} \quad \mathbf{0.00030919512} \quad \mathbf{4.364300 \times 10^{-5}}$$



Como puede observarse, la columna que mantiene más constantes los valores de k es la que corresponde a un orden de reacción igual a uno ($n=1$). El valor de k será el del promedio de toda la columna.

RESPUESTAS:

- a) Orden de reacción: primero ($n=1$)
- b) Valor de k : $k = 0.005017614 \text{ min}^{-1}$
- c) Tiempo de vida media: $t_{1/2} = 138.1427866 \text{ min}$
- d) C_A @ $t = 15 \text{ min}$

Despejando C_A de la ecuación (1-44), $k = \frac{\ln\left(\frac{C_{Ao}}{C_A}\right)}{t}$:

$$k t = \ln\left(\frac{C_{Ao}}{C_A}\right)$$

$$e^{k t} = \frac{C_{Ao}}{C_A}$$

$$C_A = \frac{C_{Ao}}{e^{k t}} \quad \text{o} \quad C_A = e^{-k t} C_{Ao} \quad (1-44 A)$$

Sustituyendo:

$$C_A = e^{-(0.005017614)(15)}(46.75)$$

$$C_A = 43.36055018 \frac{\text{mol}}{\text{litro}}$$

1.9.2 Para el problema anterior, encuentre el tiempo t para los siguientes valores de C_A en mol/L: a) 35.2 ; b) 30.4 ; c) 29.6

Solución:

Despejar al tiempo t de la ecuación (1-44). $k = \frac{\ln\left(\frac{C_{Ao}}{C_A}\right)}{t}$:

$$t = \frac{\ln\left(\frac{C_{Ao}}{C_A}\right)}{k} \quad (1-44 B)$$



Ahora sustituir cada valor de C_A :

$$\text{a) } t = \frac{\ln\left(\frac{46.75}{35.2}\right)}{0.005017614} = 56.55440474 \text{ min}$$

$$\text{b) } t = \frac{\ln\left(\frac{46.75}{30.4}\right)}{0.005017614} = 85.7721712 \text{ min}$$

$$\text{c) } t = \frac{\ln\left(\frac{46.75}{29.6}\right)}{0.005017614} = 91.08709717 \text{ min}$$

RESPUESTAS:

$$\text{@ } C_A = 35.2 \quad t = 56.55440474 \text{ min}$$

$$\text{@ } C_A = 30.4 \quad t = 85.7721712 \text{ min}$$

$$\text{@ } C_A = 29.6 \quad t = 91.08709717 \text{ min}$$

1.9.3 Calcular la concentración restante de la concentración inicial y la fracción de conversión en el $t_{1/2}$ y $2t_{1/2}$ para los datos del ejercicio anterior. (Sólo para la ecuación que se concluyó).

DATOS:

FORMULAS: (1-44 A) Y (1-40)

$$C_{A0} = 46.75 \text{ mol/L}$$

$$C_A = e^{-kt} C_{A0}$$

Orden de reacción: primero (n=1)

$$X = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$$

$$k = 0.005017614 \text{ min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 138.1427866 \text{ min}$$

$$2t_{1/2} = 276.2855732 \text{ min}$$

$$C_A \text{ y } X \text{ @ } t_{1/2} \text{ y } 2t_{1/2} = ?$$



Solución:

· Calculamos C_A y X @ $t_{1/2}$:

$$C_A = e^{-(0.005017614)(138.1427866)}(46.75) \quad C_A = 23.3750 \text{ mol/L}$$

$$X = \frac{46.75 - 23.3750}{46.75} = 0.50 \quad X = 50\%$$

· Calculamos C_A y X @ $2t_{1/2}$:

$$C_A = e^{-(0.005017614)(276.2855732)}(46.75) \quad C_A = 11.6875 \text{ mol/L}$$

$$X = \frac{46.75 - 11.6875}{46.75} = 0.75 \quad X = 75\%$$

RESPUESTAS:

$$@ t = t_{1/2} \quad C_A = 23.3750 \text{ mol/litro} \quad X = 50\%$$

$$@ t = 2t_{1/2} \quad C_A = 11.6875 \text{ mol/litro} \quad X = 75\%$$

1.9.4 Calcular el $t_{1/2}$ y la concentración restante de la concentración inicial después de haber transcurrido un tiempo igual a $\frac{3}{4}$ y $\frac{3}{2}$ del $t_{1/2}$. Calcular además la conversión X que se ha dado en estos tiempos de reacción. Considere $C_{A_0} = 33 \text{ mol/L}$ y una $k = 1.35 \times 10^{-3}$.

DATOS:

$$C_{A_0} = 33 \text{ mol/L}$$

$$k = 1.35 \times 10^{-3}$$

$$@ t = \frac{3}{4} t_{1/2} \quad t_{1/2} = ? \quad C_A = ? \quad X = ?$$

$$@ t = \frac{3}{2} t_{1/2} \quad t_{1/2} = ? \quad C_A = ? \quad X = ?$$



Solución:

Se calcula el tiempo de vida media para los diferentes órdenes de reacción y posteriormente la fracción del tiempo de vida media que se pide. Con éstos valores se calcula C_A y X .

· Para orden de reacción $n=0$:

SE UTILIZAN LAS SIG. ECUACIONES:

$$t_{1/2} = \frac{C_{Ao}}{2k} \quad (1-38) \quad k = \frac{C_{Ao} - C_A}{t} \quad (1-33) \quad X = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}} \quad (1-40)$$

SUSTITUCIÓN:

Calculamos el tiempo de vida media:

$$t_{1/2} = \frac{33}{2(1.35 \times 10^{-3})} = 12\,222.22222 \text{ s}$$

Calculamos ahora los tiempos que piden:

$$\frac{3}{4} t_{1/2} = \frac{3}{4} (12\,222.22222 \text{ s}) = 9\,166.66666 \text{ s}$$

$$\frac{3}{2} t_{1/2} = \frac{3}{2} (12\,222.22222 \text{ s}) = 18\,333.33333 \text{ s}$$

Y a continuación despejamos C_A de la ecuación (1-33)

$$C_A = C_{Ao} - kt$$

Ahora sustituimos los valores de t que se piden para evaluar C_A y X :

$$\textcircled{a} \quad t = t_{1/2}: \quad C_A = 33 - (1.35 \times 10^{-3})(12\,222.22222) = 16.5 \text{ mol/L}$$

$$X = \frac{33 - 16.5}{33} = 0.5 = 50\%$$

$$\textcircled{a} \quad t = \frac{3}{4} t_{1/2}: \quad C_A = 33 - (1.35 \times 10^{-3})(9\,166.66666) = 20.6250 \text{ mol/L}$$

$$X = \frac{33 - 20.6250}{33} = 0.375 = 37.5\%$$



$$\textcircled{a} \quad t = \frac{3}{2} t_{1/2} : \quad C_A = 33 - (1.35 \times 10^{-3})(18\ 333.33333) = 8.25 \text{ mol/L}$$

$$X = \frac{33 - 8.25}{33} = 0.75 = 75\%$$

· Para orden de reacción $n=1$:
ECUACIONES:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (1-48) \quad k = \frac{\ln\left(\frac{C_{Ao}}{C_A}\right)}{t} \quad (1-44) \quad X = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}} \quad (1-40)$$

SUSTITUCIÓN:

Calculamos el tiempo de vida media:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{1.35 \times 10^{-3}} = 513.442356 \text{ s}$$

Calculamos ahora los tiempos que piden:

$$\frac{3}{4} t_{1/2} = \frac{3}{4} (513.442356) = 385.081767 \text{ s}$$

$$\frac{3}{2} t_{1/2} = \frac{3}{2} (513.442356) = 770.163534 \text{ s}$$

Y a continuación despejamos C_A de la ecuación (1-44):

$$C_A = C_{Ao} e^{-kt}$$

Ahora evaluamos C_A y X a los diferentes valores de t :

$$\textcircled{a} \quad t = \frac{3}{4} t_{1/2} : \quad C_A = (33) e^{-(1.35 \times 10^{-3})(385.081767)} = 19.621917 \text{ mol/L}$$

$$X = \frac{33 - 19.621917}{33} = 0.4053 = 40.53\%$$

$$\textcircled{a} \quad t = \frac{3}{2} t_{1/2} : \quad C_A = (33) e^{-(1.35 \times 10^{-3})(770.163534)} = 11.667261 \text{ mol/L}$$

$$X = \frac{33 - 11.667261}{33} = 0.6464 = 64.64\%$$



· Para orden de reacción $n=2$:

ECUACIONES:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k C_{A0}} \quad (1-60) \quad k = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \quad (1-57) \quad X = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad (1-40)$$

SUSTITUCIÓN:

Calculamos el tiempo de vida media:

$$t_{1/2} = \frac{1}{(1.35 \times 10^{-3})(33)} = 22.446689 \text{ s}$$

Calculamos ahora los tiempos que piden:

$$\frac{3}{4} t_{1/2} = \frac{3}{4} (22.446689) = 16.835016 \text{ s}$$

$$\frac{3}{2} t_{1/2} = \frac{3}{2} (22.446689) = 33.670033 \text{ s}$$

Y a continuación despejamos C_A de la ecuación (1-57):

$$C_A = \frac{C_{A0}}{C_{A0} kt + 1}$$

De nuevo evaluamos C_A y X a los diferentes valores de t :

$$\text{@ } t = \frac{3}{4} t_{1/2}: \quad C_A = \frac{33}{(33)(1.35 \times 10^{-3})(16.835016) + 1} = 18.857143 \text{ mol/L}$$

$$X = \frac{33 - 18.857143}{33} = 0.4285 = 42.85\%$$

$$\text{@ } t = \frac{3}{2} t_{1/2}: \quad C_A = \frac{33}{(33)(1.35 \times 10^{-3})(33.670033) + 1} = 13.2000 \text{ mol/L}$$

$$X = \frac{33 - 13.2}{33} = 0.6 = 60\%$$



1.9.5 Calcular k y el tiempo de vida media para una $C_A = 9.3 \times 10^{-3}$ mol/L y $C_{Ao} = 3.4 \times 10^{-2}$ mol/L con un tiempo de 40 min y para una reacción de orden cero.

DATOS:

$$C_A = 9.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$C_{Ao} = 3.4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$t = 40 \text{ min}$$

$$n = 0$$

$$k = ?$$

$$t_{1/2} = ?$$

ECUACIONES:

$$k = \frac{C_{Ao} - C_A}{t} \quad (1-33)$$

$$t_{1/2} = \frac{C_{Ao}}{2k} \quad (1-38)$$

SUSTITUCIÓN:

$$k = \frac{3.4 \times 10^{-2} - 9.3 \times 10^{-3}}{40} = 0.0006175 \text{ min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{3.4 \times 10^{-2}}{2(0.0006175)} = 27.530364 \text{ min}$$

RESPUESTAS:

$$k = 0.0006175 \text{ min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 27.530364 \text{ min}$$

1.9.6 Calcular k y el tiempo de vida media para una $C_A = 20$ mol/L y $C_{Ao} = 32$ mol/L con un tiempo de 50 minutos, para una reacción de tercer orden.

DATOS:

$$C_A = 20 \text{ mol/L}$$

$$C_{Ao} = 32 \text{ mol/L}$$

$$t = 50 \text{ min}$$

$$n = 3$$

$$k = ?$$

$$t_{1/2} = ?$$

ECUACIONES:

$$k = \frac{\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{Ao}^2}}{2t} \quad (1-78)$$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k C_{Ao}^2} \quad (1-83)$$



SUSTITUCIÓN:

$$k = \frac{\frac{1}{(20)^2} - \frac{1}{(32)^2}}{2(50)} = 1.523437 \times 10^{-5} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2(1.523437 \times 10^{-5})(32)^2} = 96.153846 \text{ min.}$$

RESPUESTAS:

$$k = 1.523437 \times 10^{-5} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 96.153846 \text{ min.}$$

1.9.7 Calcular $t_{1/2}$ y k para los casos anteriores suponiendo una reacción de segundo orden.

DATOS:

a) $C_A = 9.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$C_{Ao} = 3.4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$t = 40 \text{ min}$$

$$n = 2$$

$$k = ?$$

$$t_{1/2} = ?$$

b) $C_A = 20 \text{ mol/L}$

$$C_{Ao} = 32 \text{ mol/L}$$

$$t = 50 \text{ min}$$

$$n = 2$$

$$k = ?$$

$$t_{1/2} = ?$$

FÓRMULAS:

$$k = \frac{\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{Ao}}}{t} \quad (1-57)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k C_{Ao}} \quad (1-60)$$

SUSTITUCIÓN:

Inciso a)

$$k = \frac{\frac{1}{9.3 \times 10^{-3}} - \frac{1}{3.4 \times 10^{-2}}}{40} = 1.952877 \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{(1.952877)(3.4 \times 10^{-2})} = 15.060735 \text{ min.}$$

Inciso b)

$$k = \frac{\frac{1}{20} - \frac{1}{32}}{50} = 0.000375 \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{(0.000375)(32)} = 83.333333 \text{ min.}$$

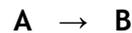


RESPUESTAS:

a) $k = 1.952877 \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$
 $t_{1/2} = 15.060735 \text{ min}$

b) $k = 0.000375 \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$
 $t_{1/2} = 83.333333 \text{ min.}$

1.9.8 En un reactor intermitente se efectúa la reacción siguiente:



Después de 1h. de iniciarse la reacción, se convierte el 50% de A. Determine el tiempo en el cual se llega a una conversión del 75% para el caso de:

- a) una reacción de 1^{er} orden.
 b) una reacción de 2^o orden.

Calcule además qué conversión se tiene a 1.5 h en ambos casos.

DATOS:

@ $t = 1\text{h} \Rightarrow C_A = 0.5 C_{A0}$

ECUACIONES:

Para $n=1$:

Para $n=2$:

$t = ?$ 75% de conversión

$$k = \frac{\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)}{t} \quad (1-44)$$

$$k = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \quad (1-57)$$

a) si $n=1$

$$X = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad (1-40)$$

b) si $n=2$

Conversión @ $t = 1.5\text{h}$

Solución:

Para $n=1$: Sustituimos el valor de $C_A = 0.5 C_{A0}$ y $t=1\text{h}$ en la ecuación (1-44)

$$k = \frac{\ln\left(\frac{C_{A0}}{0.5 C_{A0}}\right)}{1} = \frac{\ln\left(\frac{1}{0.5}\right)}{1} = \frac{\ln 2}{1}$$

$$k = \ln 2$$

(1.44C)



Ahora resolvemos para C_A de la ecuación (1-40):

$$X = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}}$$

$$XC_{Ao} = C_{Ao} - C_A$$

$$C_A = C_{Ao} - XC_{Ao} \quad \text{factorizando:}$$

$$C_A = C_{Ao}(1 - X) \quad (1-40A)$$

Resolviendo para t de la ecuación (1-44):

$$t = \frac{\ln\left(\frac{C_{Ao}}{C_A}\right)}{k} \quad (\text{Ecuación 1-44B})$$

Ahora sustituimos las ecuaciones (1-40A) y (1-44C) en (1-44B)

$$t = \frac{\ln\left(\frac{C_{Ao}}{C_{Ao}(1-X)}\right)}{\ln 2} \quad t = \frac{\ln\left(\frac{1}{(1-X)}\right)}{\ln 2} \quad (1-44D)$$

Evaluamos ésta última ecuación para una conversión del 75%, es decir, $X = 0.75$

$$t = \frac{\ln\left(\frac{1}{(1-0.75)}\right)}{\ln 2} = \frac{\ln 4}{\ln 2} = 2$$

$$t = 2 \text{ h}$$

Para evaluar la conversión que se tiene a $t = 1.5 \text{ h}$, sustituimos éste valor de t en la ecuación (1-44D) y despejamos X :



$$1.5 = \frac{\ln\left(\frac{1}{1-X}\right)}{\ln 2}$$

$$1.5 \ln 2 = \ln\left(\frac{1}{1-X}\right)$$

$$\ln 2^{1.5} = \ln\left(\frac{1}{1-X}\right)$$

$$2^{1.5} = \frac{1}{1-X}$$

$$1-X = \frac{1}{2^{1.5}}$$

$$X = 1 - \frac{1}{2^{1.5}} = 0.6464$$

$$X = 64.64\%$$

Para $n=2$: Sustituimos el valor de $C_A = 0.5 C_{Ao}$ y $t=1h$ en la ecuación (1-57):

$$k = \frac{\frac{1}{0.5 C_{Ao}} - \frac{1}{C_{Ao}}}{1} = \frac{\frac{1-0.5}{0.5 C_{Ao}}}{1} = \frac{0.5}{0.5 C_{Ao}} = \frac{1}{C_{Ao}}$$

$$k = \frac{1}{C_{Ao}} \tag{1-87}$$

Sabemos por la ecuación (1-40A) que:

$$C_A = C_{Ao} (1-X)$$



Sustituyendo ambas, (1-40A) y (1-87) en (1-57) y resolviendo para t:

$$t = \frac{\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{Ao}}}{k}$$

$$t = \frac{\frac{1}{C_{Ao}(1-X)} - \frac{1}{C_{Ao}}}{\frac{1}{C_{Ao}}} = \frac{\frac{1}{C_{Ao}} \left(\frac{1}{(1-X)} - 1 \right)}{\frac{1}{C_{Ao}}} = \frac{1}{(1-X)} - 1$$

$$t = \frac{1}{(1-X)} - 1 \quad (1-88)$$

Evaluamos ésta última ecuación para una conversión del 75%, es decir, $X = 0.75$

$$t = \frac{1}{(1-0.75)} - 1$$

$$t = 3\text{h}$$

Para evaluar la conversión que se tiene a $t=1.5\text{h}$, sustituimos éste valor de t en la ecuación (1-88) y despejamos X :

$$1.5 = \frac{1}{1-X} - 1$$

$$1.5 + 1 = \frac{1}{1-X}$$

$$2.5 = \frac{1}{1-X}$$

$$1-X = \frac{1}{2.5}$$

$$X = 1 - \frac{1}{2.5} = 0.6$$

$$X = 60\%$$



- 1.9.9 Suponga que ahora se quiere saber en qué tiempo t se logrará el 100% de conversión para el problema anterior, considerando también $n=1$ y $n=2$.

Solución. Sustituimos $X = 99\%$ en las ecuaciones (1-44D) y (1-88) respectivamente:

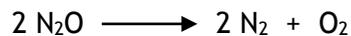
Para $n=1$:

$$t = \frac{\ln\left(\frac{1}{1-0.99}\right)}{\ln 2} = 6.6438 \text{ h}$$

Para $n=2$:

$$t = \frac{1}{1-0.99} - 1 = 99.0 \text{ h}$$

- 1.9.10 Bajo ciertas condiciones, la descomposición del N_2O procede por una reacción de segundo orden:



La reacción es esencialmente irreversible a 895°C , el valor de la constante $k = 977 \text{ L/mol-min}$.

Calcule el tiempo requerido en la descomposición del 90% del N_2O si la reacción se realizó en un reactor Batch de volumen constante. Inicialmente la presión es de 1 atm.

DATOS:

$$t = ? @ X = 0.9$$

$$T = 895^\circ\text{C} = 1\,168.15^\circ\text{K}$$

$$k = 977 \text{ L/mol-min}$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

Solución:

Dadas las unidades que tiene k , podemos pensar que la reacción es de segundo orden, por lo tanto la ecuación es:

$$k = \frac{\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}}{t} \quad (1-57)$$



Cuando la conversión es del 90%, entonces:

$$C_A = C_{A_0} (1 - X)$$

$$C_A = C_{A_0} (1 - 0.9)$$

$$C_A = 0.1 C_{A_0} \dots\dots (a)$$

Nos falta conocer C_{A_0} , pero conocemos las condiciones de P y T, por lo tanto:

$$P V_{A_0} = n_{A_0} RT$$

Reacomodando:

$$\frac{n_{A_0}}{V_{A_0}} = \frac{P}{RT}$$

Y por lo tanto:

$$C_{A_0} = \frac{P}{RT} \dots\dots (b)$$

Sustituyendo los valores de P, R y T:

$$C_{A_0} = \frac{1 \text{ atm}}{(0.082 \text{ l atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(1168.15 \text{ K})} = 0.01043968$$

$$C_{A_0} = 0.01043968 \text{ mol / litro}$$

Resolviendo para t la ecuación (1-57):

$$t = \frac{\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}}}{k} \dots\dots (c)$$

Finalmente sustituimos la ecuación (a) y los valores de C_{A_0} y k en la ecuación (c):

$$t = \frac{\frac{1}{0.1(0.01043968)} - \frac{1}{0.01043968}}{977} = 0.882389$$

$$t = 0.882389 \text{ min.}$$



1.9.11 Considere el mismo problema y calcule ahora el tiempo requerido en la descomposición del:

- a) 60% de N₂O
- b) 25% de N₂O
- c) 80% de N₂O

Solución:

Los valores de X son ahora:

$$X = 0.6$$

$$X = 0.25$$

$$X = 0.8$$

Y las ecuaciones para C_A similares a la ecuación (a) son:

$$C_A = 0.40 C_{A0} \dots (d)$$

$$C_A = 0.75 C_{A0} \dots (e)$$

$$C_A = 0.20 C_{A0} \dots (f)$$

Consideramos el mismo valor de C_{A0} , es decir:

$$C_{A0} = 0.01043968 \text{ mol/L}$$

Ahora sustituimos las ecuaciones (d), (e), (f) y los valores de C_{A0} y k en la ecuación (c):

$$t = \frac{\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}}{k} \dots (c)$$

$$\textcircled{a} \quad X = 0.6 : \quad t = \frac{\frac{1}{0.4(0.01043968)} - \frac{1}{0.01043968}}{977} = 0.14706506$$

$$\textcircled{b} \quad X = 0.25 \quad t = \frac{\frac{1}{0.75(0.01043968)} - \frac{1}{0.01043968}}{977} = 0.03268112$$

$$\textcircled{c} \quad X = 0.8 \quad t = \frac{\frac{1}{0.2(0.01043968)} - \frac{1}{0.01043968}}{977} = 0.39217349$$



Respuestas:

- a) @ 60% $t = 0.14706506$ min.
- b) @ 25% $t = 0.03268112$ min.
- c) @ 80% $t = 0.39217349$ min.

1.9.12 Para el mismo problema, calcule la concentración del nitrógeno, cuando se ha descompuesto el 90% de N_2O .

Solución:

La reacción que nos plantean: $2 N_2O \longrightarrow 2 N_2 + O_2$

Podemos pensar que es de tipo: $2A \longrightarrow 2B + C$

Y entonces:
$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2$$

Si nosotros deseamos $2B$, tendrá signo +, entonces:

$$\frac{dC_B}{dt} = k C_A^2$$
 Separando variables e integrando:

$$\int_{C_B=0}^{C_B} \frac{dC_B}{C_A^2} = k \int_{t=0}^t dt \dots\dots (g)$$

Pero nos dicen que se ha descompuesto el 90% de N_2O , por lo tanto $X = 0.9$ y entonces:

$$C_A = 0.1 C_{Ao}$$

Ahora sustituimos en la integral del lado izquierdo e integramos la del lado derecho:

$$\int_{C_B=0}^{C_B} \frac{dC_B}{(0.1 C_{Ao})^2} = kt$$

Pero $\frac{1}{(0.1)^2} = \frac{1}{0.01} = 100$, entonces:

$$\frac{100}{C_{Ao}^2} \int_{C_B=0}^{C_B} dC_B = kt$$

$$\frac{100}{C_{Ao}^2} C_B = kt$$

Resolviendo para C_B :

$$C_B = \frac{kt C_{Ao}^2}{100}$$



Sustituyendo valores:

$$C_B = \frac{(977 \frac{L}{mol \cdot min})(0.882389 \text{ min})(0.01043968 \frac{mol}{L})^2}{100}$$

$$C_B = 9.3956974 \times 10^{-4} \frac{mol}{L}$$

1.9.13 Suponga que se quiere conocer ahora C_B a:

- a. $X = 0.6$
- b. $X = 0.25$
- c. $X = 0.8$

Solución:

Si $X = 0.6$ entonces $C_A = 0.4 C_{Ao}$ y $\frac{1}{(0.4)^2} = 6.25$

Si $X = 0.25$ entonces $C_A = 0.75 C_{Ao}$ y $\frac{1}{(0.75)^2} = 1.77777$

Si $X = 0.8$ entonces $C_A = 0.2 C_{Ao}$ y $\frac{1}{(0.2)^2} = 25$

Sustituyendo en (g):

$$\int_{C_B=0}^{C_B} \frac{dC_B}{C_A^2} = k \int_{t=0}^t dt$$

$$\int_{C_B=0}^{C_B} \frac{dC_B}{(0.4 C_{Ao})^2} = kt \quad ; \quad \frac{6.25}{C_{Ao}^2} \int_{C_B=0}^{C_B} dC_B = kt \quad ; \quad \frac{6.25}{C_{Ao}^2} C_B = kt \quad ; \quad C_B = \frac{k t C_{Ao}^2}{6.25}$$

$$\int_{C_B=0}^{C_B} \frac{dC_B}{(0.75 C_{Ao})^2} = kt \quad ; \quad \frac{1.77777}{C_{Ao}^2} \int_{C_B=0}^{C_B} dC_B = kt \quad ; \quad \frac{1.77777}{C_{Ao}^2} C_B = kt \quad ; \quad C_B = \frac{k t C_{Ao}^2}{1.77777}$$

$$\int_{C_B=0}^{C_B} \frac{dC_B}{(0.2 C_{Ao})^2} = kt \quad ; \quad \frac{25}{C_{Ao}^2} \int_{C_B=0}^{C_B} dC_B = kt \quad ; \quad \frac{25}{C_{Ao}^2} C_B = kt \quad ; \quad C_B = \frac{k t C_{Ao}^2}{25}$$



Los resultados son:

$$@ X= 0.6 \quad C_B = \frac{(977)(0.14706506)(0.01043968)^2}{6.25} \quad C_B = 2.505523 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$@ X= 0.25 \quad C_B = \frac{(977)(0.03268112)(0.01043968)^2}{1.77777} \quad C_B = 1.957448 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$@ X= 0.8 \quad C_B = \frac{(977)(0.39217349)(0.01043968)^2}{25} \quad C_B = 1.670348 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

1.10 DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN DE K PARA UNA REACCIÓN DE 2º ORDEN DEL TIPO A + B → PRODUCTOS.

· Si A = B, entonces:

$$2A \rightarrow \text{productos} \Rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2 \Rightarrow k = \frac{\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}}}{t} \quad (\text{ecuación 1-57})$$

· Si A ≠ B, entonces:

Definiendo la cantidad de reactivo que ha desaparecido como:

$$\left. \begin{array}{l} C_A = C_{A_0} - \delta \\ C_B = C_{B_0} - \delta \end{array} \right\} @ T > 0$$

Donde:

C_A = la concentración final a determinado tiempo

C_{A_0} = concentración inicial

δ = lo que ha desaparecido de reactivo A

Entonces la ecuación de velocidad de reacción queda en función de la conversión:

$$\frac{d\delta}{dt} = k(C_{A_0} - \delta)(C_{B_0} - \delta)$$



No lleva signo negativo porque la desaparición de A aumenta con el tiempo, por lo tanto:

$$\int \frac{d\delta}{(C_{Ao} - \delta)(C_{Bo} - \delta)} = k \int dt \quad \text{Ésta integral se resuelve por fracciones parciales.}$$

$$\int \frac{d\delta}{(C_{Ao} - \delta)(C_{Bo} - \delta)} = \int \frac{Ad\delta}{C_{Ao} - \delta} + \int \frac{Bd\delta}{C_{Bo} - \delta}$$

$$\frac{1}{(C_{Ao} - \delta)(C_{Bo} - \delta)} = \frac{A}{C_{Ao} - \delta} + \frac{B}{C_{Bo} - \delta}$$

$$1 = A(C_{Bo} - \delta) + B(C_{Ao} - \delta)$$

$$1 = AC_{Bo} - A\delta + BC_{Ao} - B\delta$$

$$1 = -A\delta - B\delta + AC_{Bo} + BC_{Ao}$$

$$1 = (-A - B)\delta + AC_{Bo} + BC_{Ao}$$

Según la igualdad: $-A - B = 0 \quad \therefore \quad A = -B$

Entonces: $1 = AC_{Bo} + BC_{Ao}$ y sustituyendo $A = -B$ en ésta última ecuación:

$$1 = -BC_{Bo} + BC_{Ao} \quad \text{Factorizamos:}$$

$$1 = (C_{Ao} - C_{Bo})B \quad \text{Resolviendo para } B \text{ queda:}$$

$$B = \frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \quad \text{Entonces el valor de } A \text{ es:}$$

$$A = -\frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}}$$

Ahora sustituimos en nuestra integral original:

$$\int \frac{d\delta}{(C_{Ao} - \delta)(C_{Bo} - \delta)} = k \int dt$$

$$\int \frac{Ad\delta}{C_{Ao} - \delta} + \int \frac{Bd\delta}{C_{Bo} - \delta} = k \int dt$$

$$\int \left(\frac{-1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \right) \frac{d\delta}{C_{Ao} - \delta} + \int \left(\frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \right) \frac{d\delta}{C_{Bo} - \delta} = kt + I$$



Donde C_{Ao} y C_{Bo} son constantes, por lo tanto:

$$-\frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \int \frac{d\delta}{C_{Ao} - \delta} + \frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \int \frac{d\delta}{C_{Bo} - \delta} = kt + I$$

Integrando:

$$-\frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} (-\ln(C_{Ao} - \delta)) + \frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} (-\ln(C_{Bo} - \delta)) = kt + I$$

Factorizando:

$$\frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} (\ln(C_{Ao} - \delta) - \ln(C_{Bo} - \delta)) = kt + I$$

Aplicando propiedades de logaritmos:

$$\frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \ln \frac{C_{Ao} - \delta}{C_{Bo} - \delta} = kt + I \dots\dots\dots(I)$$

Para conocer la constante de integración I se evalúa cuando $t=0$ y $\delta=0$, por lo tanto tenemos:

$$\frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \ln \frac{C_{Ao}}{C_{Bo}} = I \dots\dots\dots(II)$$

Sustituyendo (II) en (I) y ordenando términos:

$$\frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \ln \frac{C_{Ao} - \delta}{C_{Bo} - \delta} - \frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \ln \frac{C_{Ao}}{C_{Bo}} = kt$$

Factorizando:

$$\frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \left(\ln \frac{C_{Ao} - \delta}{C_{Bo} - \delta} - \ln \frac{C_{Ao}}{C_{Bo}} \right) = kt$$



Por propiedades de logaritmos:

$$\frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \ln \frac{\frac{C_{Ao} - \delta}{C_{Bo} - \delta}}{\frac{C_{Ao}}{C_{Bo}}} = kt$$

Rearreglando:

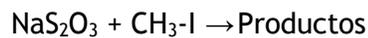
$$\frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \ln \frac{C_{Bo} (C_{Ao} - \delta)}{C_{Ao} (C_{Bo} - \delta)} = kt$$

Resolviendo para k

$$k = \frac{\frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \ln \frac{C_{Bo} (C_{Ao} - \delta)}{C_{Ao} (C_{Bo} - \delta)}}{t} \quad (1-88A)$$

1.10.1 EJERCICIOS

En la tabla siguiente se presenta los datos cinéticos de la reacción entre el tiosulfato de sodio y el yoduro de metilo a 25°C, donde las concentraciones se expresan en unidades arbitrarias. La ecuación de la reacción química es la siguiente:



t (min)	Conc. (A)(Na ₂ S ₂ O ₃)	Conc.(B) (CH ₃ -I)
0.0	35.35 C_{Ao}	18.25 C_{Bo}
4.75	30.5 $C_{Ao} - \delta$	13.4 $C_{Bo} - \delta$
10.0	27.0	9.9
20.0	23.2	6.1
35.0	20.3	3.2
55.0	18.6	1.5
∞	17.1	0.0

a) Calcule la constante k .

Solución:

Esta reacción es del tipo $A + B \rightarrow \text{productos}$



ECUACIÓN (1-88A)

$$k = \frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \ln \frac{C_{Bo}(C_{Ao} - \delta)}{C_{Ao}(C_{Bo} - \delta)}$$

@ t = 4.75

$$k_1 = \frac{1}{35.35 - 18.25} \ln \frac{18.25 (30.5)}{35.35 (13.4)} = 1.986317 \times 10^{-3}$$

@ t= 10.0

$$k_2 = \frac{1}{35.35 - 18.25} \ln \frac{18.25 (27)}{35.35 (9.9)} = 2.000987 \times 10^{-3}$$

@ t= 20.0

$$k_3 = \frac{1}{35.35 - 18.25} \ln \frac{18.25 (23.2)}{35.35 (6.1)} = 1.972895 \times 10^{-3}$$

@ t= 35.0

$$k_4 = \frac{1}{35.35 - 18.25} \ln \frac{18.25 (20.3)}{35.35 (3.2)} = 1.982183 \times 10^{-3}$$

@ t= 55.0

$$k_4 = \frac{1}{35.35 - 18.25} \ln \frac{18.25 (18.6)}{35.35 (1.5)} = 1.974017 \times 10^{-3}$$

Realizamos un promedio:

$$\bar{k} = 1.983279 \times 10^{-3} \text{ L/mol-min}$$

Si los valores de las k 's no son más o menos constantes entonces no se hubiera podido hacer un promedio de ellas.



b) ¿Qué concentración se tiene a:

- $t = 8.3$ min
- $t = 25$ min
- $t = 40$

Solución.

Partimos de:

$$kt = \frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \ln \frac{C_{Bo}(C_{Ao} - \delta)}{C_{Ao}(C_{Bo} - \delta)}$$

Nuestro interés es resolver para δ , reareglando:

$$kt(C_{Ao} - C_{Bo}) = \ln \frac{C_{Bo}(C_{Ao} - \delta)}{C_{Ao}(C_{Bo} - \delta)}$$

Obtenemos exponencial en ambos lados para eliminar el logaritmo:

$$e^{kt(C_{Ao} - C_{Bo})} = \frac{C_{Bo}(C_{Ao} - \delta)}{C_{Ao}(C_{Bo} - \delta)}$$

Rearreglamos:

$$\frac{C_{Ao} - \delta}{C_{Bo} - \delta} = \frac{C_{Ao}}{C_{Bo}} e^{kt(C_{Ao} - C_{Bo})}$$

Sustituimos para:

$$\cdot t = 8.3$$

$$\frac{C_{Ao} - \delta}{C_{Bo} - \delta} = \frac{35.35}{18.25} e^{1.983279 \times 10^{-3} (8.3)(35.35 - 18.25)}$$

Haciendo operaciones del lado derecho:

$$\frac{C_{Ao} - \delta}{C_{Bo} - \delta} = 2.566697$$

Resolvemos para δ :

$$C_{Ao} - \delta = 2.566697(C_{Bo} - \delta)$$

$$C_{Ao} - \delta = 2.566697C_{Bo} - 2.566697\delta$$

$$2.566697\delta - \delta = 2.566697C_{Bo} - C_{Ao}$$

$$1.566697\delta = 2.566697C_{Bo} - C_{Ao}$$



Finalmente:

$$\delta = \frac{2.566697C_{Bo} - C_{Ao}}{1.566697}$$

$$\delta = \frac{2.566697(18.25) - 35.35}{1.566697}$$

$$\delta = 7.335317$$

Por lo tanto:

$$C_{Ao} - \delta = 35.35 - 7.335317 = 28.014683$$

$$C_{Bo} - \delta = 18.25 - 7.335317 = 10.914683$$

$$\cdot t = 25$$

$$\frac{C_{Ao} - \delta}{C_{Bo} - \delta} = \frac{35.35}{18.25} e^{1.983279 \times 10^{-3} (25)(35.35 - 18.25)}$$

$$\frac{C_{Ao} - \delta}{C_{Bo} - \delta} = 4.522138$$

Precedemos como el caso anterior:

$$C_{Ao} - \delta = 4.522138(C_{Bo} - \delta)$$

$$C_{Ao} - \delta = 4.522138C_{Bo} - 4.522138\delta$$

$$4.522138\delta - \delta = 4.522138C_{Bo} - C_{Ao}$$

$$3.522138\delta = 4.522138C_{Bo} - C_{Ao}$$

Y resolviendo para δ

$$\delta = \frac{4.522138C_{Bo} - C_{Ao}}{3.522138}$$

$$\delta = \frac{4.522138(18.25) - 35.35}{3.522138}$$

$$\delta = 13.394994$$



Por lo que:

$$C_{Ao} - \delta = 35.35 - 13.394994 = 21.955006$$

$$C_{Bo} - \delta = 18.25 - 13.394994 = 4.855006$$

Procediendo de la misma manera para:

· $t = 40$ se obtiene:

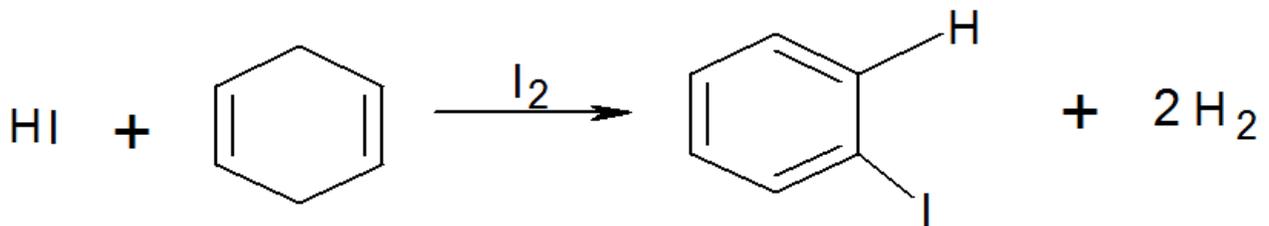
$$\delta = 15.627695$$

Y,

$$C_{Ao} - \delta = 35.35 - 15.627695 = 19.722304$$

$$C_{Bo} - \delta = 18.25 - 15.627695 = 2.622305$$

1.10.2 Para la siguiente reacción:



Se tienen los siguientes datos cinéticos:

	A	B
t(s)	$C_{\text{HI}}(\text{Kgmol}/\text{m}^3)$	$C_{1,4 \text{ ciclo hexadieno}}(\text{Kgmol}/\text{m}^3)$
0	0.106	0.123
150	0.099	0.116
480	0.087	0.104
870	0.076	0.093
1500	0.062	0.079
2280	0.05	0.067



Determinar k , la concentración de C_{HI} (C_A) y $C_{1,4}$ ciclohexadieno (C_B) y la conversión δ para cuando los tiempos son:

1. 150 s
2. 480 s
3. 870 s
4. 1 500 s
5. 2 280 s

Solución:

$$C_{Ao} = 0.106 \quad k = \frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \ln \frac{C_{Bo}(C_{Ao} - \delta)}{C_{Ao}(C_{Bo} - \delta)} \quad (\text{ecuación 1-88A})$$

$$C_{Bo} = 0.123$$

Sustituyendo:

@ t = 150

$$k_1 = \frac{1}{0.106 - 0.123} \ln \frac{0.123 (0.099)}{0.106 (0.116)} \quad k_1 = 3.813756 \times 10^{-3}$$

@ t = 480

$$k_2 = \frac{1}{0.106 - 0.123} \ln \frac{0.123 (0.087)}{0.106 (0.104)} \quad k_2 = 3.644303 \times 10^{-3}$$

@ t = 870

$$k_3 = \frac{1}{0.106 - 0.123} \ln \frac{0.123 (0.076)}{0.106 (0.093)} \quad k_3 = 3.591676 \times 10^{-3}$$

@ t = 1 500

$$k_4 = \frac{1}{0.106 - 0.123} \ln \frac{0.123 (0.062)}{0.106 (0.079)} \quad k_4 = 3.669341 \times 10^{-3}$$



@ t = 2 280

$$k_5 = \frac{1}{0.106 - 0.123} \ln \frac{0.123 (0.050)}{0.106 (0.067)}$$

$$k_5 = 3.713218 \times 10^{-3}$$

$$\bar{k} = 3.686459 \times 10^{-3}$$

Para las conversiones partimos de

$$\frac{C_{Ao} - \delta}{C_{Bo} - \delta} = \frac{C_{Ao}}{C_{Bo}} e^{kt(C_{Ao} - C_{Bo})}$$

Y sustituyendo valores:

$$\frac{0.106 - \delta}{0.123 - \delta} = \frac{0.106}{0.123} e^{3.686459 \times 10^{-3} (t)(0.106 - 0.123)}$$

Simplificando:

$$\frac{0.106 - \delta}{0.123 - \delta} = 0.861788617 e^{-6.266903 \times 10^{-5} t}$$

Sustituimos para los diferentes valores de t:

@ t = 120

$$\frac{0.106 - \delta}{0.123 - \delta} = 0.85533195$$

Resolviendo para δ :

$$0.106 - \delta = (0.85533195)(0.123 - \delta)$$

$$0.106 - \delta = 0.105205829 - 0.85533195\delta$$

$$0.85533195\delta - \delta = 0.105205829 - 0.106$$

$$-0.14466805\delta = -7.94171 \times 10^{-4}$$

$$\delta = \frac{-7.94171 \times 10^{-4}}{-0.14466805}$$



Finalmente:

$$\delta = 5.489608798\delta^{-3}$$

Y las concentraciones son:

$$C_A = C_{Ao} - \delta = 0.106 - 5.489608798 \times 10^{-3} = 0.10051039$$

$$C_B = C_{Bo} - \delta = 0.123 - 5.489608798 \times 10^{-3} = 0.117510391$$

Procediendo de la misma forma para los otros tiempos se obtiene:

@ t = 500

$$\frac{0.106 - \delta}{0.123 - \delta} = 0.835203255$$

La cual, resolviendo para δ :

$$\delta = 1.9842624 \times 10^{-2}$$

y las concentraciones:

$$C_A = C_{Ao} - \delta = 0.106 - 1.9842624 \times 10^{-2} = 0.0861573$$

$$C_B = C_{Bo} - \delta = 0.123 - 1.9842624 \times 10^{-2} = 0.1031573$$

@ t = 1 000

$$\frac{0.106 - \delta}{0.123 - \delta} = 0.809438027$$

$$\delta = 3.3790178 \times 10^{-2}$$

Y las concentraciones son:

$$C_A = C_{Ao} - \delta = 0.106 - 3.3790178 \times 10^{-2} = 0.0722098$$

$$C_B = C_{Bo} - \delta = 0.123 - 3.3790178 \times 10^{-2} = 0.0892098$$

@ t = 1 900

$$\frac{0.106 - \delta}{0.123 - \delta} = 0.765047092$$

$$\delta = 5.0645076 \times 10^{-2}$$

$$C_A = C_{Ao} - \delta = 0.106 - 5.0645076 \times 10^{-2} = 0.0553549$$

$$C_B = C_{Bo} - \delta = 0.123 - 5.0645076 \times 10^{-2} = 0.0723549$$



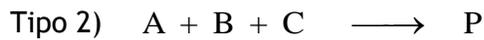
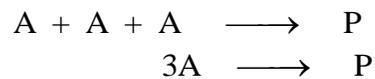
1.11 DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN DE K PARA UNA REACCIÓN DE 3° ORDEN DEL TIPO $A + B + C \longrightarrow P$.

Para el caso de una reacción de 3° orden se puede tener dos tipos:



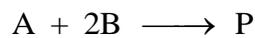
Si las concentraciones son iguales entonces:

$$C_{A_0} = C_{B_0} = C_{C_0} \quad k = \frac{\frac{1}{C_{A^2}} - \frac{1}{C_{A_0^2}}}{2t} \quad (1-78)$$



Pero ahora las concentraciones ya no son iguales, es decir:

$C_{A_0} \neq C_{B_0} \neq C_{C_0}$ Y nuestro interés es encontrar una ecuación para k eso puede implicar que:



Sabemos que:

$$C_A = C_{A_0} - \delta$$

$$C_B = C_{B_0} - \delta$$

Podríamos escribir una ecuación para la variación de la descomposición con respecto al tiempo.

$$\frac{d\delta}{dt} = k C_A C_B^2$$

y en función de δ :

$$\frac{d\delta}{dt} = k(C_{A_0} - \delta)(C_{B_0} - \delta)^2$$



Separamos variables para poder integrar:

$$\int \frac{d\delta}{(C_{Ao} - \delta)(C_{Bo} - \delta)^2} = k \int dt$$

Descomponemos en tres:

$$\int \frac{d\delta}{(C_{Ao} - \delta)(C_{Bo} - \delta)^2} = \int \frac{Ad\delta}{(C_{Ao} - \delta)} + \int \frac{Bd\delta}{(C_{Bo} - \delta)^2} + \int \frac{Cd\delta}{(C_{Bo} - \delta)}$$

De aquí nos dice que:

$$\frac{1}{(C_{Ao} - \delta)(C_{Bo} - \delta)^2} = \frac{A}{(C_{Ao} - \delta)} + \frac{B}{(C_{Bo} - \delta)^2} + \frac{C}{(C_{Bo} - \delta)}$$

Multiplicando por $(C_{Ao} - X)(C_{Bo} - X)^2$

$$1 = A(C_{Bo} - \delta)^2 + B(C_{Ao} - \delta) + C(C_{Ao} - \delta)(C_{Bo} - \delta)$$

$$1 = A(C_{Bo}^2 - 2C_{Bo}\delta + \delta^2) + BC_{Ao} - B\delta + C(C_{Ao}C_{Bo} - C_{Ao}\delta - C_{Bo}\delta + \delta^2)$$

$$1 = AC_{Bo}^2 - 2AC_{Bo}\delta + A\delta^2 + BC_{Ao} - B\delta + CC_{Ao}C_{Bo} - CC_{Ao}\delta - CC_{Bo}\delta + C\delta^2$$

Reordenando:

$$1 = A\delta^2 + C\delta^2 - 2AC_{Bo}\delta - B\delta - CC_{Ao}\delta - CC_{Bo}\delta + AC_{Bo}^2 + BC_{Ao} + CC_{Ao}C_{Bo}$$

Factorizando:

$$1 = (A + C)\delta^2 - (2AC_{Bo} + B + CC_{Ao} + CC_{Bo})\delta + AC_{Bo}^2 + BC_{Ao} + CC_{Ao}C_{Bo} \dots\dots\dots(i)$$

Puesto que no hay términos en δ^2 entonces:

$$A + C = 0 \text{ de ahí que:}$$

$$A = -C \quad (ii)$$



Y también:

$$2AC_{Bo} + B + CC_{Ao} + CC_{Bo} = 0$$

Y usando la igualdad anterior:

$$2AC_{Bo} + B - AC_{Ao} - AC_{Bo} = 0$$

Simplificando:

$$AC_{Bo} - AC_{Ao} + B = 0$$

Factorizando:

$$A(C_{Bo} - C_{Ao}) + B = 0$$

$$\therefore B = -A(C_{Bo} - C_{Ao}) \quad (iii)$$

Ahora, la última parte de la ecuación (i) se iguala a uno, es decir:

$$1 = AC_{Bo}^2 + BC_{Ao} + CC_{Ao}C_{Bo}$$

Se sustituye (ii) y (iii) en ésta última:

$$1 = AC_{Bo}^2 - A(C_{Bo} - C_{Ao})C_{Ao} - AC_{Ao}C_{Bo}$$

Suprimiendo el paréntesis:

$$1 = AC_{Bo}^2 - AC_{Ao}C_{Bo} + AC_{Ao}^2 - AC_{Ao}C_{Bo}$$

Resolvemos para A

$$1 = AC_{Bo}^2 - 2AC_{Ao}C_{Bo} + AC_{Ao}^2$$

$$1 = A(C_{Bo}^2 - 2C_{Ao}C_{Bo} + C_{Ao}^2)$$

$$1 = A(C_{Bo} - C_{Ao})^2$$



Finalmente:

$$A = \frac{1}{(C_{Bo} - C_{Ao})^2} \quad B = -\frac{1}{C_{Bo} - C_{Ao}} \quad C = -\frac{1}{(C_{Bo} - C_{Ao})^2}$$

Sustituyendo el valor de éstas constantes en:

$$\int \frac{Ad\delta}{C_{Ao} - \delta} + \int \frac{Bd\delta}{(C_{Bo} - \delta)^2} + \int \frac{Cd\delta}{(C_{Bo} - \delta)} = kt + I$$

Pero como A, B y C son constantes, salen de las integrales:

$$\frac{1}{(C_{Bo} - C_{Ao})^2} \int \frac{d\delta}{C_{Ao} - \delta} - \frac{1}{C_{Bo} - C_{Ao}} \int \frac{d\delta}{(C_{Bo} - \delta)^2} - \frac{1}{(C_{Bo} - \delta)^2} \int \frac{d\delta}{(C_{Bo} - \delta)} = kt + I$$

Se hace que:

$$\int \frac{d\delta}{(C_{Bo} - \delta)^2} = - \int -\frac{d\delta}{(C_{Bo} - \delta)^2} = - \int \frac{du}{u^2} = - \int u^{-2} du = \frac{1}{u} = \frac{1}{C_{Bo} - \delta}$$

Con: $u = C_{Bo} - \delta$
 $du = -d\delta$

Y ahora:

$$\frac{1}{(C_{Bo} - C_{Ao})^2} [-\ln(C_{Ao} - \delta)] - \frac{1}{C_{Bo} - C_{Ao}} \left(\frac{1}{C_{Bo} - \delta} \right) + \frac{1}{(C_{Bo} - C_{Ao})^2} [\ln(C_{Bo} - \delta)] = kt + I$$

Agrupando:

$$\frac{1}{(C_{Bo} - C_{Ao})^2} [\ln(C_{Bo} - \delta) - \ln(C_{Ao} - \delta)] - \frac{1}{C_{Bo} - C_{Ao}} \left(\frac{1}{C_{Bo} - \delta} \right) = kt + I$$



Por las reglas de los logaritmos:

$$\frac{1}{(C_{Bo} - C_{Ao})^2} \left[\ln \frac{(C_{Bo} - \delta)}{(C_{Ao} - \delta)} \right] - \frac{1}{C_{Bo} - C_{Ao}} \left(\frac{1}{C_{Bo} - \delta} \right) = kt + I \quad (1-89)$$

Para evaluar la constante I se hace $t=0$ lo cual implica que $X=0$, entonces:

$$\frac{1}{(C_{Bo} - C_{Ao})^2} \left[\ln \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} \right] - \frac{1}{C_{Bo} - C_{Ao}} \left[\frac{1}{C_{Bo}} \right] = I$$

Ahora se sustituye I en (1-89):

$$\frac{1}{(C_{Bo} - C_{Ao})^2} \left[\ln \frac{(C_{Bo} - \delta)}{(C_{Ao} - \delta)} \right] - \frac{1}{C_{Bo} - C_{Ao}} \left(\frac{1}{C_{Bo} - \delta} \right) = kt + \frac{1}{(C_{Bo} - C_{Ao})^2} \left[\ln \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} \right] - \frac{1}{C_{Bo} - C_{Ao}} \left(\frac{1}{C_{Bo}} \right)$$

Se agrupa y resuelve para k :

$$\frac{1}{(C_{Bo} - C_{Ao})^2} \left[\ln \frac{(C_{Bo} - \delta)}{(C_{Ao} - \delta)} \right] - \frac{1}{(C_{Bo} - C_{Ao})^2} \left[\ln \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} \right] - \frac{1}{C_{Bo} - C_{Ao}} \left(\frac{1}{C_{Bo} - \delta} \right) + \frac{1}{C_{Bo} - C_{Ao}} \left(\frac{1}{C_{Bo}} \right) = kt$$

Factorizando:

$$\frac{1}{(C_{Bo} - C_{Ao})^2} \left[\ln \frac{C_{Bo} - \delta}{C_{Ao} - \delta} - \ln \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} \right] - \frac{1}{C_{Bo} - C_{Ao}} \left(\frac{1}{C_{Bo} - \delta} - \frac{1}{C_{Bo}} \right) = kt$$

Aplicando reglas de los logaritmos y acomodando el segundo paréntesis:

$$\frac{1}{(C_{Bo} - C_{Ao})^2} \left[\ln \frac{C_{Ao}(C_{Bo} - \delta)}{C_{Bo}(C_{Ao} - \delta)} \right] - \frac{1}{C_{Bo} - C_{Ao}} \left(\frac{\delta}{C_{Bo}(C_{Bo} - \delta)} \right) = kt$$



Y finalmente:

$$k = \frac{1}{t(C_{Bo} - C_{Ao})^2} \left[\ln \frac{C_{Ao}(C_{Bo} - \delta)}{C_{Bo}(C_{Ao} - \delta)} \right] - \frac{1}{t(C_{Bo} - C_{Ao})} \left(\frac{\delta}{C_{Bo}(C_{Bo} - \delta)} \right) \quad (1-90)$$

1.12 AVANCE DE REACCIÓN.

Se había dicho que para una reacción de 2° orden se puede tener 3 tipos:



$$C_A = C_{Ao} - \delta \quad \text{y} \quad C_B = C_{Bo} - \delta$$

y eso implicaba:

$$k = \frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \frac{\ln \frac{C_{Bo}(C_{Ao} - \delta)}{C_{Ao}(C_{Bo} - \delta)}}{t}$$



En este caso, la estequiometría no concuerda con el orden es decir, ésta reacción es de 2° orden pero reaccionan a moles de A y b moles de B, y además a y $b \neq 1$

Cuando $t=0$ $n_A = n_{Ao}$ y $n_B = n_{Bo}$ y la concentración $C_i = \frac{n_i}{V}$

¿Cómo se encuentra el número de moles a otro tiempo?



Se introduce el **avance de reacción** ε el cual es una medida de cuanto reactivo se ha transformado en producto

A cualquier tiempo t :

$$n_A = n_{A_0} - a\varepsilon \quad \text{y} \quad n_B = n_{B_0} - b\varepsilon \quad (1-91)$$

Dividiendo entre el volumen V :

$$C_A = C_{A_0} - \frac{a}{V}\varepsilon \quad \text{y} \quad C_B = C_{B_0} - \frac{b}{V}\varepsilon \quad (1-92)$$

Se tiene un modelo:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B \quad (\text{Ecuación 1-50})$$

Sustituyendo (1-92) en (1-50)

$$-\frac{dC_A}{dt} = k\left(C_{A_0} - \frac{a}{V}\varepsilon\right)\left(C_{B_0} - \frac{b}{V}\varepsilon\right) \quad (1-93)$$

Pero de (1-92) C_{A_0} es constante, por lo tanto:

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{a}{V} \frac{d\varepsilon}{dt} \Rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = \frac{a}{V} \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (1-94)$$

Sustituyendo (1-94) en (1-93)

$$\frac{a}{V} \frac{d\varepsilon}{dt} = k\left(C_{A_0} - \frac{a}{V}\varepsilon\right)\left(C_{B_0} - \frac{b}{V}\varepsilon\right)$$

Separando variables e integrando:

$$\int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon} \frac{a}{V} \frac{d\varepsilon}{\left(C_{A_0} - \frac{a}{V}\varepsilon\right)\left(C_{B_0} - \frac{b}{V}\varepsilon\right)} = k \int_{t=0}^t dt$$



Se llega finalmente a:

$$k = \frac{\left(\frac{1}{C_{Bo} - \frac{b}{a} C_{Ao}} \right) \left(\ln \frac{C_B}{C_A} - \ln \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} \right)}{t}$$

(1-95)

Recuerde que teníamos para una reacción de 2º orden:

Tipo 2) $A + B \rightarrow P \Rightarrow k_1 = \frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \ln \frac{C_{Bo}(C_{Ao} - \delta)}{C_{Ao}(C_{Bo} - \delta)}$

Tipo 3) $aA + bB \rightarrow P \Rightarrow k_2 = \frac{\left(\frac{1}{C_{Bo} - \frac{b}{a} C_{Ao}} \right) \left(\ln \frac{C_B}{C_A} - \ln \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} \right)}{t}$

Para que $k_1 = k_2$ entonces $a = b = 1$

Demostración:

Si $a = b = 1$ entonces:

$$k = \frac{\left(\frac{1}{C_{Bo} - C_{Ao}} \right) \left(\ln \frac{C_B}{C_A} - \ln \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} \right)}{t}$$

Si $C_A = C_{Ao} - \delta$ y $C_B = C_{Bo} - \delta$, entonces:

$$k = \frac{\left(\frac{1}{C_{Bo} - C_{Ao}} \right) \left(\ln \frac{C_{Bo} - \delta}{C_{Ao} - \delta} - \ln \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} \right)}{t}$$

$$k = \frac{-\left(\frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \right) \left(-\left[\ln \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} - \ln \frac{(C_{Bo} - \delta)}{(C_{Ao} - \delta)} \right] \right)}{t}$$



$$k = \frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \ln \frac{\frac{C_{Bo}}{C_{Ao} - \delta}}{\frac{C_{Bo} - \delta}{C_{Ao} - \delta}}$$

$$k = \frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \ln \frac{C_{Bo}(C_{Ao} - \delta)}{C_{Ao}(C_{Bo} - \delta)}$$

Y ésto es lo que se quiere demostrar

La ecuación está en función de C_A y C_B , se deja sólo en función de una. C_A y C_B se relacionan por la ecuación (1-92), de ésta se obtiene:

$$\varepsilon = \frac{(C_{Ao} - C_A)V}{a} \quad \text{y} \quad \varepsilon = \frac{(C_{Bo} - C_B)V}{b}$$

Igualando:

$$\frac{(C_{Ao} - C_A)V}{a} = \frac{(C_{Bo} - C_B)V}{b}$$

Despejando C_B

$$C_B = C_{Bo} - \frac{b}{a}(C_{Ao} - C_A)$$

Sustituyendo en (1-95)

$$k = \frac{\left(\frac{1}{C_{Bo} - \frac{b}{a}C_{Ao}} \right) \left(\ln \left[\frac{C_{Bo} - \frac{b}{a}(C_{Ao} - C_A)}{C_A} \right] - \ln \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} \right)}{t}$$

El término que contiene los logaritmos queda:

$$\ln \frac{\frac{C_{Bo} - \frac{b}{a}(C_{Ao} - C_A)}{C_A}}{\frac{C_{Bo}}{C_{Ao}}} \quad \rightarrow \quad \ln \frac{C_{Ao} \left(C_{Bo} - \frac{b}{a}(C_{Ao} - C_A) \right)}{C_{Bo} C_A}$$



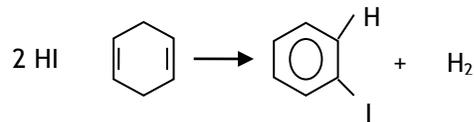
Entonces la expresión se reduce a:

$$k = \frac{\left(\frac{1}{C_{Bo} - \frac{b}{a} C_{Ao}} \right) \left(\ln \frac{C_{Ao} \left[C_{Bo} - \frac{b}{a} (C_{Ao} - C_A) \right]}{C_{Bo} C_A} \right)}{t} \quad (1-96)$$

O en términos de "δ" ya que $C_A = C_{Ao} - \delta$

$$k = \frac{\frac{1}{C_{Bo} - \frac{b}{a} C_{Ao}} \left(\ln \frac{C_{Ao} \left[C_{Bo} - \frac{b}{a} \delta \right]}{(C_{Ao} - \delta) C_{Bo}} \right)}{t} \quad (1-97)$$

Si se tuviese una relación entre C_A y C_B , por ejemplo consideremos la reacción:



¿Se elige una reacción del tipo 1) o tipo 2)? Y ¿por qué?

Teniendo:

2º orden tipo 3) $\bar{k} =$

Y 3º orden tipo 2) $\bar{k} =$

Calculadas las \bar{k} promedio de cada tipo, se elige la que no tiene mucha variación.

Para el caso en el que C_{Ao} y C_{Bo} se relacionan como:

$$\frac{C_{Ao}}{a} = \frac{C_{Bo}}{b} \quad (1-98)$$



Se despeja alguna:

$$C_{Bo} = \frac{b}{a} C_{Ao} \quad (1-99)$$

Y sustituir (1-99) en (1-93)

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \left(C_{Ao} - \frac{a}{V} \varepsilon \right) \left(\frac{b}{a} C_{Ao} - \frac{b}{V} \varepsilon \right)$$

Tomando como factor comun $\frac{b}{a}$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \left(C_{Ao} - \frac{a}{V} \varepsilon \right) \left(C_{Ao} - \frac{a}{V} \varepsilon \right) \frac{b}{a}$$

Rearreglando:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{b}{a} \left(C_{Ao} - \frac{a}{V} \varepsilon \right)^2$$

Ésta es igual a:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{b}{a} K C_A^2$$

Separando variables

$$-\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \frac{b}{a} k \int_{t=0}^t dt$$

Integrando:

$$-\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = -\int C_A^{-2} dC_A$$

Resolviendo la integral de la forma

$$\int U^n dU = \frac{U^{n+1}}{n+1}$$



Entonces

$$-\left[\frac{C_A}{-1}\right]_{C_{A_0}}^{C_A} = \left[\frac{1}{C_A}\right]_{C_{A_0}}^{C_A}$$

Aplicando los límites:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}}$$

Como:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = \frac{b}{a}$$

Entonces:

$$\frac{b}{a} K = \frac{\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}}}{t}$$

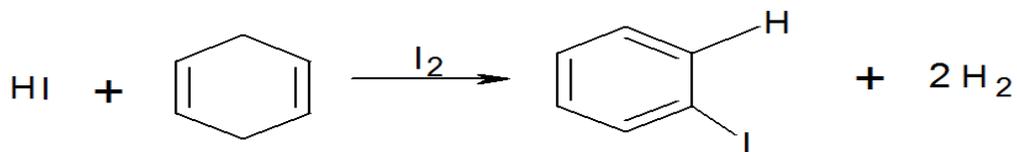
Finalmente:

$$K = \frac{b}{a} \left(\frac{\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}}}{t} \right)$$

(1-100)

1.12.1 EJERCICIOS AVANCE DE REACCION.

Para la siguiente reacción:





Se tienen los siguientes datos cinéticos:

	A	B
t(s)	$C_{HI}(\text{Kgmol}/\text{m}^3)$	$C_{1,4 \text{ ciclo hexadieno}}(\text{Kgmol}/\text{m}^3)$
0	0.106	0.123
150	0.099	0.116
480	0.087	0.104
870	0.076	0.093
1500	0.062	0.079
2280	0.05	0.067

De terminar K de reaccion usando el metodo diferencial.

$$C_{A_0} = 0.106 \quad \bar{C}_A = \frac{C_{A_1} - C_{A_2}}{2} \quad \bar{C}_B = \frac{C_{B_1} - C_{B_2}}{2} \quad \varepsilon_{HI} = \frac{\eta_{HI_0} - \eta_{HI}}{1}$$

$$C_{B_0} = 0.123$$

Resolviendo para:

@ t = 150

$$\varepsilon_{HI} = \frac{0.106}{1} \quad \varepsilon_{HI} = 0.007$$

$$\Delta\varepsilon = 0.007 - 0 \quad \Delta\varepsilon = 0.007$$

$$\Delta t = 150 - 0 \quad \Delta t = 150$$

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} = \frac{0.007}{150} \quad \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} = 4.6667 \times 10^{-5}$$

$$\bar{C}_A = \frac{0.106 - 0.099}{2} \quad \bar{C}_A = 0.1025$$

$$\bar{C}_B = \frac{0.123 - 0.116}{2} \quad \bar{C}_B = 0.1195$$

$$\bar{C}_A * \bar{C}_B = 0.1025(0.1195) \quad \bar{C}_A * \bar{C}_B = 0.0122$$

$$\frac{\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}}{\bar{C}_A * \bar{C}_B} = \frac{4.6667 \times 10^{-5}}{0.0122} \quad \frac{\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}}{\bar{C}_A * \bar{C}_B} = 3.8252 \times 10^{-3}$$



TABLA 1.13.1 RESULTADOS PARA DETERMINAR K DE REACCION USANDO EL METODO DIFERENCIAL.

$C_{HI}(\text{Kgmol}/\text{m}^3)$	$C_{1,4 \text{ ciclo hexadieno}}(\text{Kgmol}/\text{m}^3)$	ε	$\Delta\varepsilon$	Δt	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$	\overline{C}_A	\overline{C}_B	$\overline{C}_A * \overline{C}_B$	$K = \frac{\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}}{\overline{C}_A * \overline{C}_B}$
0.106	0.123	0	0	0	0	-----	-----	-----	-----
0.099	0.116	0.007	0.007	150	4.667E-05	0.1025	0.1195	0.0122	3.810E-03
0.087	0.104	0.019	0.012	330	3.636E-05	0.0930	0.1100	0.0102	3.555E-03
0.076	0.093	0.03	0.011	390	2.821E-05	0.0815	0.0985	0.0080	3.513E-03
0.062	0.079	0.044	0.014	630	2.222E-05	0.0690	0.0860	0.0059	3.745E-03
0.05	0.067	0.056	0.012	780	1.538E-05	0.0560	0.0730	0.0041	3.763E-03



1.13 RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD.

El rendimiento de un producto específico es la fracción de reactante que se ha transformado en dicho producto.

Rendimiento y selectividad $\left\{ \begin{array}{l} \text{Selectividad de punto} \\ \text{Selectividad total} \end{array} \right.$

1.13.1 SELECTIVIDAD DE PUNTO:

Es la relación de la velocidad de formación de un producto respecto a la de otro.

1.13.2 SELECTIVIDAD TOTAL:

Relación de cantidad formada de producto respecto a la del otro.
R y S se relacionan por la conversión total.

Conversión total de A = fracción de A convertida en B + fracción de A convertida en C

$$X_T = X_B + X_C$$

$$\text{Rendimiento de B} = X_B$$

$$\text{Rendimiento de C} = X_C$$

La cantidad formada de producto es proporcional al rendimiento y a la concentración.

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = \frac{X}{C_{A_0}(1-X)}$$

Se obtiene:

t	2244	3894	7920
x	28,27	40,37	58,72
fracción de x	0,2827	0,4037	0,5872

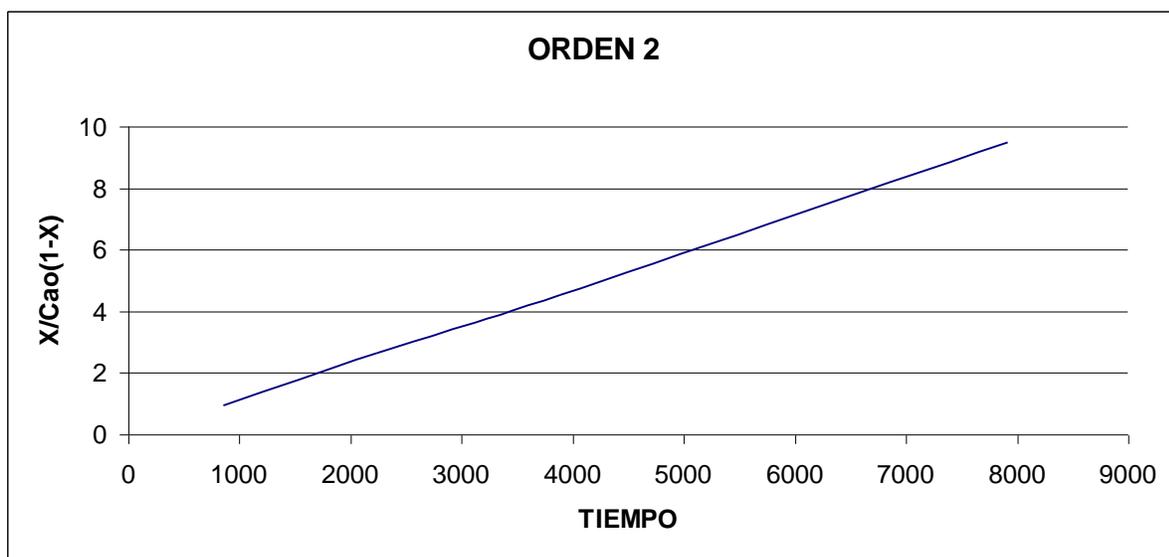
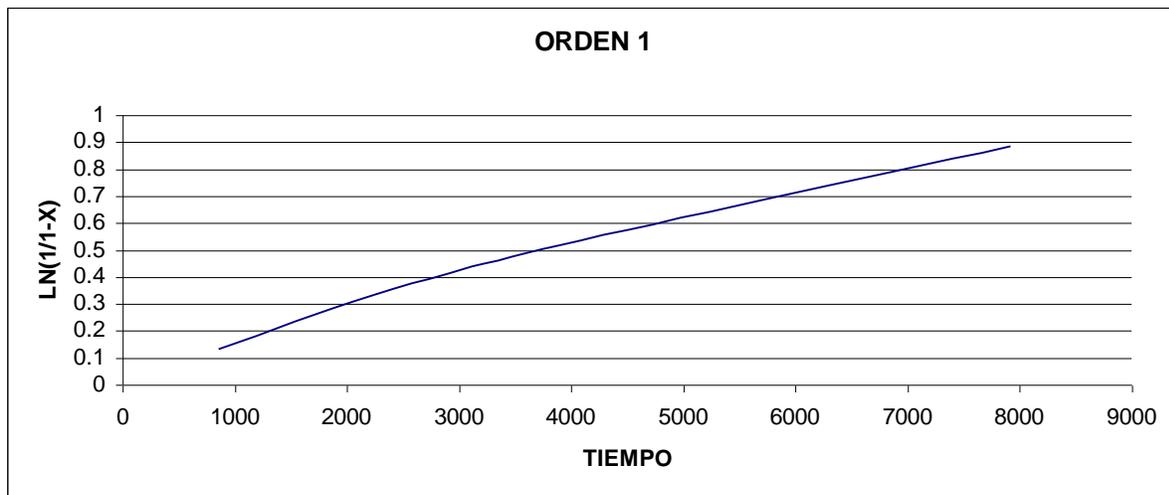


$$C_A = C_B = 0.15$$

$$A=B= 1$$

n=1	n=2
$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right)$	$\frac{X}{(C_A(1-X))}$
0,131476	0,936739
0,332261	2,627445
0,517011	4,513388
0,884792	9,483204

Graficas 1 y 2. Orden 1 y orden 2



Es de orden 2 ya que la pendiente de la línea trazada en la grafica de orden dos corresponde a la de una recta.

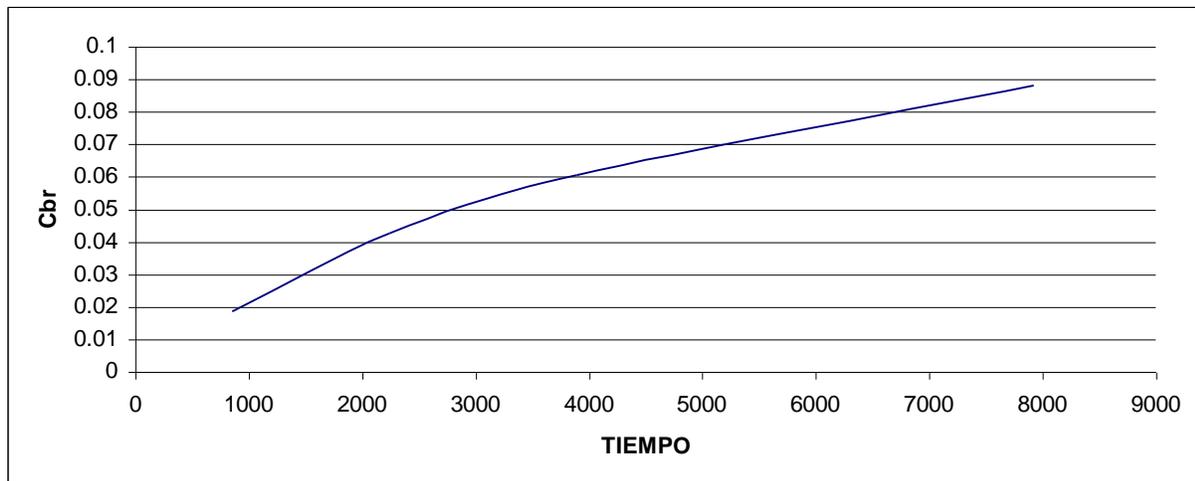


METODO DIFERENCIAL

Teniendo los siguientes datos:

t	X	Cbr = CaoX
858	0,1232	0,01848
2244	0,2827	0,042405
3894	0,4037	0,060555
7920	0,5872	0,08808

Grafica 3. Cbr vs. Tiempo



$$r = \frac{dCb}{dt}$$

Cbr	Ca	r	log r	log Ca	K (n=1)	K (n=2)
0	0,15	0	0	-0,824	1,8*10 ⁻⁴	1,28*10 ⁻³
0,01	0,14	2,05*10 ⁻⁵	-4,6	-0,854	1,53*10 ⁻⁴	1,18*10 ⁻³
0,02	0,13	2,0*10 ⁻⁵	-4,7	-0,886	1,52*10 ⁻⁴	1,26*10 ⁻³
0,03	0,12	1,82*10 ⁻⁵	-4,74	-0,921	1,41*10 ⁻⁴	1,28*10 ⁻³
0,04	0,11	1,54*10 ⁻⁵	-4,81	-0,959	1,26*10 ⁻⁴	1,26*10 ⁻³
0,05	0,1	1,25*10 ⁻⁵	-4,9	-1	1,12*10 ⁻⁴	1,26*10 ⁻³
0,06	0,09	1,01*10 ⁻⁵	-5	-1,05	1,039*10 ⁻⁴	1,30*10 ⁻³
0,07	0,08	8,33*10 ⁻⁵	-5,08	-1,097	1,011*10 ⁻⁴	1,45*10 ⁻³
0,08	0,07	7,14*10 ⁻⁵	-5,15	-1,155	1,34*10 ⁻⁴	1,28*10 ⁻³

Un método gráfico muy adecuado para determinar el orden de una reacción es graficar las formas logarítmicas las ecuaciones de velocidad,



UNIDAD 2

REACTORES QUIMICOS

2.1 REACTOR QUÍMICO

Un reactor es un aparato o equipo industrial en el que se realiza la transformación química en la mejor forma posible, es decir, con el mejor rendimiento y en el mínimo tiempo, siendo el equipo tan reducido y de tan poco costo como sea posible, además de que consuma el mínimo de energía.

2.2 TIPOS DE REACTORES QUÍMICOS

Los reactores químicos pueden tener una gran variedad de tamaños, formas y condiciones de operación. Entre los utilizados en diversos procesos industriales existen en gran variedad de diseños que no siempre tienen alguna relación específica con la clase de reacción o el tipo de operación. Con frecuencia se emplean equipos de diferentes diseños para la misma reacción. Uno de los más comunes es el pequeño matraz o vaso que se usa en el laboratorio químico para las reacciones en la fase líquida. El otro extremo en cuanto a tamaño lo constituyen los grandes recipientes cilíndricos empleados en la industria del petróleo, por ejemplo, en el cracking de hidrocarburos.

Los reactores químicos se han clasificado de una manera general en las dos formas siguientes:

- en base a su tipo de **operación**, y
- en base a sus características de **diseño** (la forma del reactor)

La **primera clasificación** se asocia principalmente con las reacciones homogéneas y divide a los reactores en los siguientes tipos:

- Reactor Batch, por lotes o intermitente
- Reactor continuo
- Reactor semicontinuo

2.2.1 REACTOR BATCH, POR LOTES O INTERMITENTE

En este tipo de reactor todos los reactivos se le introducen al principio y los procesa según un curso determinado de reacción durante el cual no se alimenta o se extrae algún material, es decir, el producto no se descarga hasta que concluye el proceso, lo que representa un procedimiento de estado no estacionario en lo que respecta a la composición de la mezcla reaccionante, o sea que, existe una variación en el grado de reacción y en las propiedades de la mezcla reaccionante con el transcurso del tiempo. Generalmente el reactor tiene la forma de un tanque con o sin agitación, y se utiliza principalmente en la producción a pequeña escala. La mayor parte de los datos cinéticos básicos para el diseño de reactores se obtienen en este tipo de equipo.

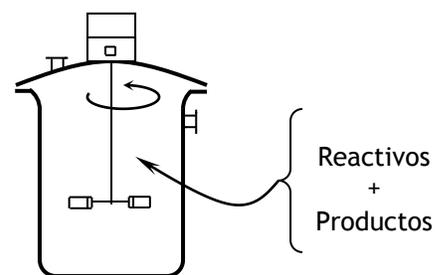


Fig a) Reactor BATCH



Un ejemplo de este tipo de reactor es el matraz de laboratorio en el cual se agrega una carga de reactantes que se lleva hasta la temperatura de reacción, se mantiene a esas condiciones durante un determinado lapso de tiempo, y después se extrae el producto de la reacción.

2.2.2 REACTOR CONTINUO

En este tipo de reactor los reactivos se introducen y los productos se extraen simultáneamente y de manera continua. La forma de este tipo de reactor puede ser de tanque, de una estructura tubular o de una torre, y tiene multitud de aplicaciones en plantas a gran escala con el propósito de reducir los costos de operación y facilitar el control de la calidad del producto.

2.2.3 REACTOR SEMICONTINUO

Es el tipo de reactor cuyo funcionamiento no se ajusta por completo al de tipo Batch ni al continuo, es decir, no opera en estado estable. En uno de los casos, algunos de los reactivos se cargan al principio, en tanto que los restantes se dosifican conforme se desarrolla la reacción. Otro tipo es similar al reactor intermitente con la variación de que uno o más reactivos se extraen en forma continua, como en la eliminación de agua, mediante ebullición, en las reacciones de esterificación por ejemplo.

La **segunda clasificación** de los reactores, es decir, en base a las características de su diseño, divide a los reactores en los siguientes tipos:

- Reactor tanque
- Reactor tubular
- Reactor de lecho fijo
- Reactor de lecho fluidizado
- Reactor en torre
- Reactor para fases dispersas

2.2.4 REACTOR TANQUE

Este tipo de reactor es probablemente el de empleo más común en la industria química. En la mayor parte de los casos, está equipado con algún mecanismo de agitación (centrifugación, oscilación o sacudidas), así como con elementos de transferencia de calor (por ejemplo, intercambiadores de calor de cubierta, externo e interno). Este tipo de reactor se puede operar tanto de manera intermitente (figura a) como continua (figura b) en amplias gamas de temperaturas y presiones, produciendo un mezclado casi perfecto (retro mezclado) con excepción de fluidos muy viscosos.

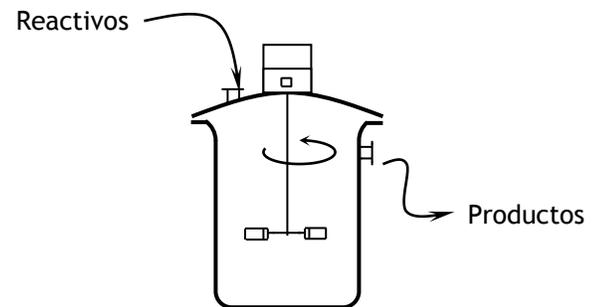


Fig b) Reactor Continuo de Tanque Agitado (R.C.T.A)

Varios reactores de este tipo se pueden conectar en serie en una operación continua (figura c). También existen recipientes unitarios de reacción de funcionamiento continuo divididos en cierta cantidad de compartimientos, cada uno de los cuales equivale a un tanque con agitación (figuras d y e). Un diseño especial de los reactores



mezcladores de tanque es el mezclador de aspa helicoidal (figura f) que se utiliza en las reacciones de polimerización.

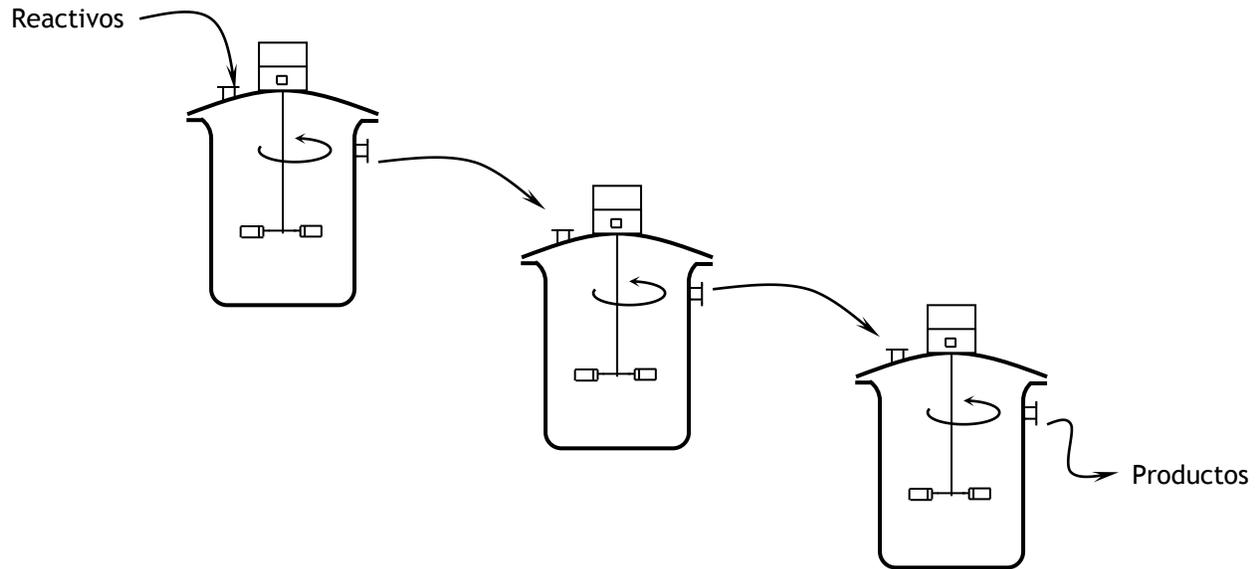


Fig c) Reactores continuos de tanque agitado en serie

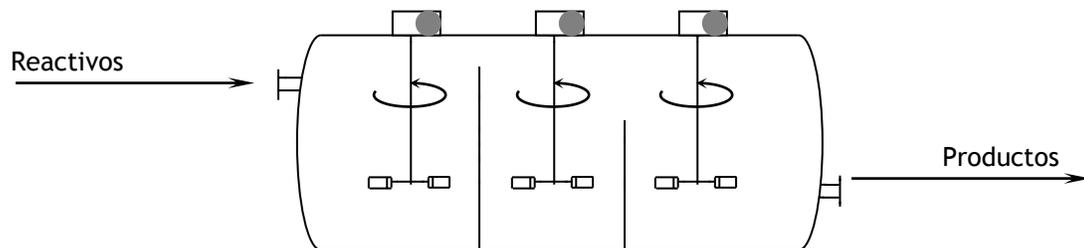


Fig d) Reactor continuo por etapas tipo horizontal



En el reactor de tanque con agitación existe una uniformidad de propiedades debido a un buen mezclado. Por ejemplo, si el recipiente de laboratorio está equipado con un agitador eficiente, la composición y la temperatura de la masa reaccionante tenderán a ser iguales en todas las zonas del reactor.

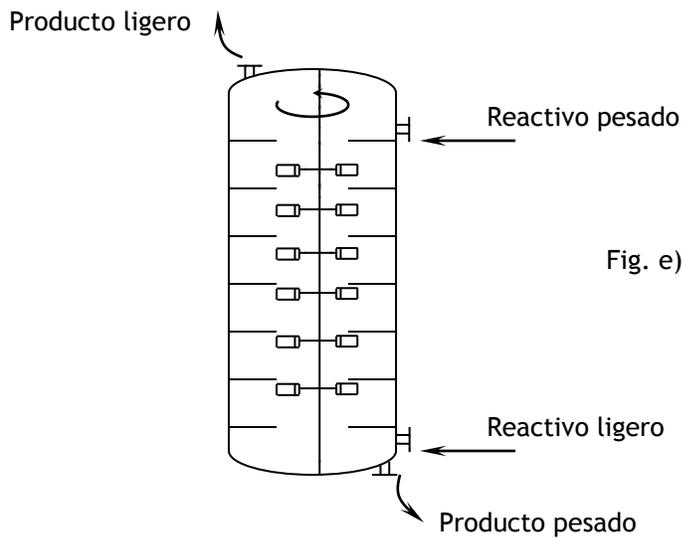


Fig. e) Reactor continuo por etapas tipo vertical

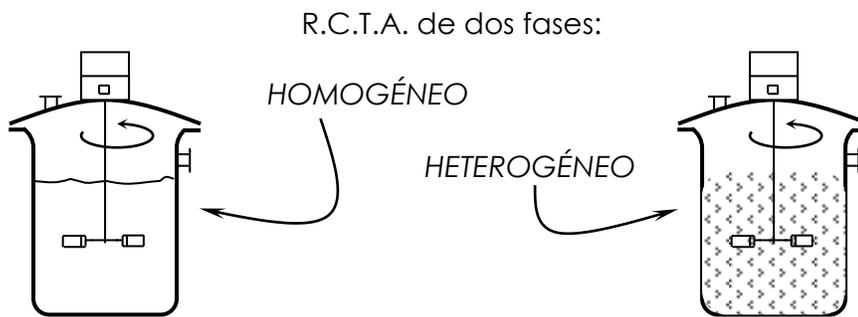


Fig. f) Reactor de tanque con agitación de un sistema homogéneo.

Fig. g) Reactor de tanque con agitación de un sistema de dos fases (suspensión).

Figuras f)-g) Reactores continuos de tanque agitado



2.2.5 REACTOR TUBULAR

Este tipo de reactor está constituido por un solo tubo continuo (figura h) o por varios tubos en paralelo (figura i). Los reactivos ingresan al reactor por un extremo y el producto se obtiene por el otro, con una variación continua en la composición de la mezcla de reacción entre estos dos puntos. El grado de la reacción puede variar con respecto a la posición del reactor, pero no en función del tiempo.

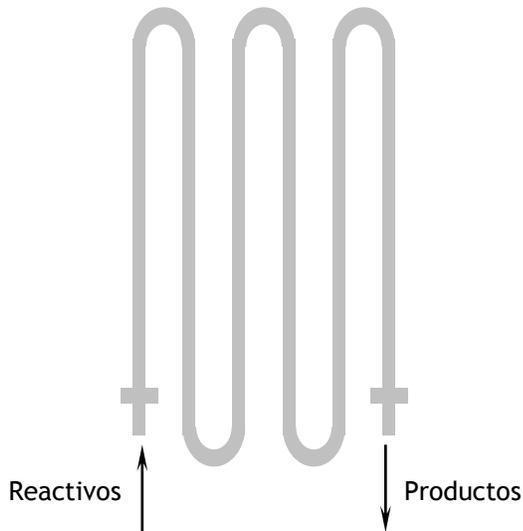


Fig. h) Reactor tubular de serpentín simple

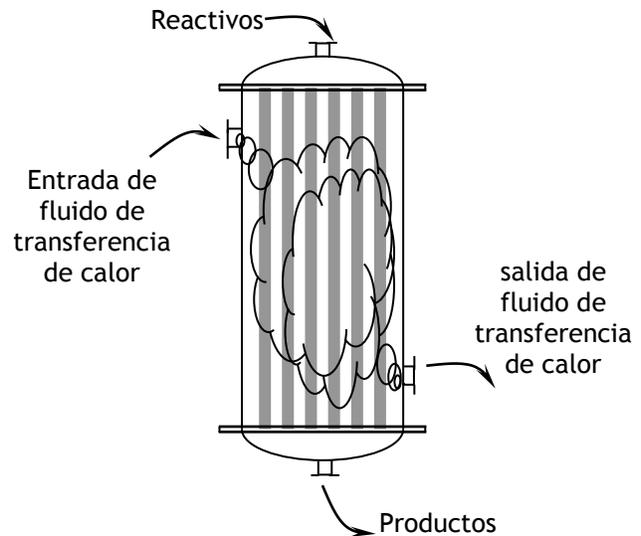


Fig. i) Reactor multitubular

Figuras h) e i) Reactores tubulares

La transferencia de calor hacia el reactor o desde éste, se logra por medio de una camisa o diseño de tubos y carcasa (figura i). Los tubos del reactor pueden estar empacados con gránulos de catalizador o sólidos inertes. El reactor tubular tiene aplicación en casos en los que es indeseable el retromezclado de la mezcla reaccionante en la dirección del flujo. Las reacciones gaseosas a gran escala, como el cracking (desintegración) de hidrocarburos, el cual opera de forma continua con un flujo estable tanto de entrada de reactivos como de salida de productos, la conversión de aire en NO y la oxidación de NO en NO₂, son ejemplos de aplicación de este tipo de reactores.

El reactor ideal de flujo tubular o de flujo en pistón es en el que la masa reaccionante consiste de elementos de flujo que son independientes entre sí, teniendo cada uno diferente composición, temperatura, etc.

Se puede lograr una gran aproximación a una buena condición de mezclado, usando un reactor tubular con recirculación (como se muestra en la figura j). La operación puede ser continua como lo ilustra la figura o, por lotes, cerrando las líneas de alimentación y de producto.

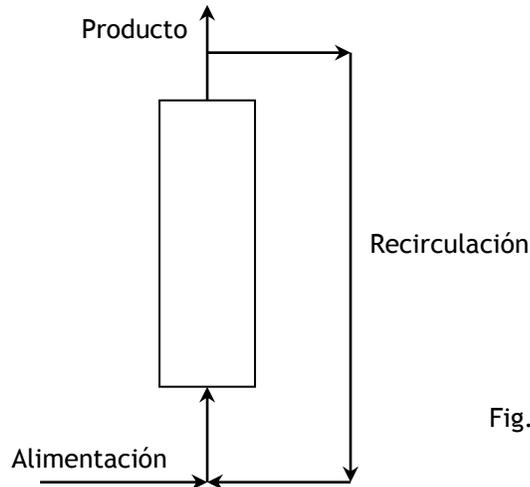


Fig. j) Reactor tubular con recirculación

Las dos clasificaciones, por lote o continuo, y de tanque o tubo, no están necesariamente interrelacionadas. De esta forma, el reactor de matraz de laboratorio se describe como un sistema intermitente, pero puede transformarse en un aparato de flujo continuo. Esto se logra adaptando tubos para la adición continua de los reactantes y la extracción continua de los productos. Además un reactor tubular también puede operarse por lotes. Esto no se lleva a cabo introduciendo un agitador, pues es difícil lograr una concentración uniforme en un tubo largo por medio de una agitación. Sin embargo, es posible obtener los mismos resultados recirculando la mezcla reaccionante a altas velocidades a través del tubo, por medio de un circuito cerrado. A este sistema se le llama reactor intermitente con recirculación.

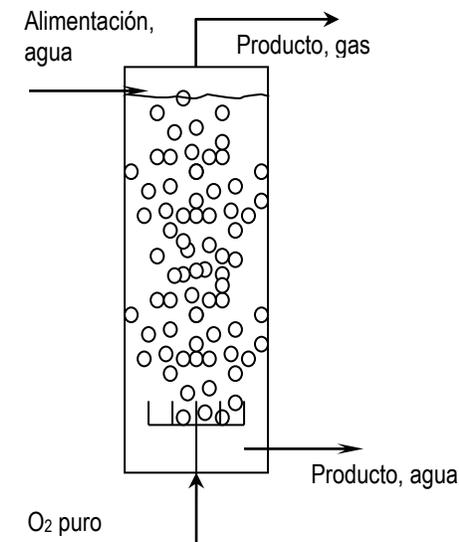


Fig. k) Reactor de burbujeo gas-líquido para la oxidación de los contaminantes del agua

Reactores de flujo tubular

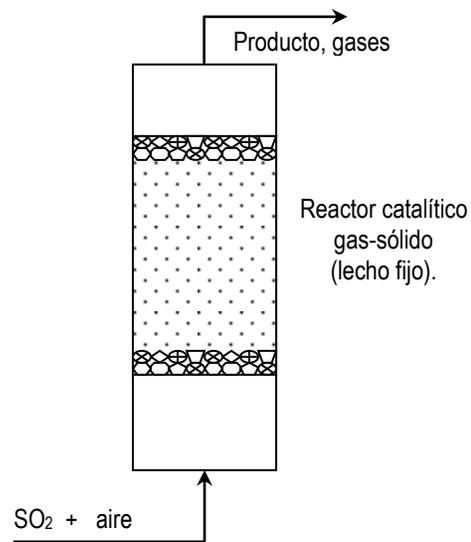


Fig. l) Reactor catalítico gas-sólido (lecho fijo) para la oxidación del SO_2



Otra clasificación se refiere al **número de fases en el sistema reaccionante**, considere por ejemplo los reactores descritos por las figuras f) y g) y los ilustrados por las figuras k) y l). Esta clasificación es importante porque afecta al número y a las etapas de transferencia de masa y energía que tienen que incluirse en el problema de diseño. Las reacciones entre un gas y un líquido pueden verificarse en reactores de tanque o de flujo tubular.

2.2.6 REACTOR DE LECHO FIJO

Este es un reactor catalítico gas-sólido de tipo de flujo tubular. Este reactor es un sistema heterogéneo muy común, en el cual el fluido reaccionante fluye a través de un lecho de partículas catalíticas relativamente grandes (del orden de un centímetro) que se mantiene en posición estacionaria, de lo que surge el nombre de reactor de lecho fijo (figura l), un ejemplo de este caso es la oxidación del SO_2 con partículas de V_2O_5 .

2.2.7 REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

Este tipo de reactor consta de un depósito cilíndrico vertical que contiene partículas sólidas finas que son catalizadores o reactivos. La corriente del fluido reactivo se introduce en la base del reactor a una velocidad tal que los sólidos flotan en la corriente del fluido sin salir del sistema. En estas condiciones, el lecho de partículas se comporta como un líquido en ebullición que tiende a igualar la composición de la mezcla de reacción y la temperatura a lo largo del lecho, es decir, se crea cierto grado de retromezclado. Generalmente se considera que esta es una de las ventajas específicas del reactor de lecho fluidizado. Una de las desventajas del mismo es la trituración del catalizador con el arrastre del material fino resultante. Se ha aplicado extensamente a reacciones sólido-fluido como la desintegración catalítica (cracking) de los hidrocarburos del petróleo, la conversión de óxidos de uranio en fluoruros de uranio, la reducción de algunos minerales metálicos y la gasificación del carbón.

En las reacciones catalíticas heterogéneas, el catalizador suele perder su actividad con el tiempo de operación. Si esta disminución es rápida y severa, es aconsejable regenerar el catalizador en forma continua sin suspender la operación. El sistema de lecho fluidizado de la fig. m), proporciona un método efectivo para lograr este objetivo. Los reactantes entran y salen del reactor que contiene un lecho fluidificado de partículas catalíticas pequeñas (entre 100 y 200 mallas). Parte del catalizador se extrae de manera continua enviándolo hacia otro recipiente tubular que constituye la unidad regeneradora. Es este equipo, las partículas catalíticas se regeneran y regresan al reactor.

El cracking catalítico de las fracciones del petróleo se lleva a cabo de esta manera. El catalizador pierde actividad debido a la deposición de carbón proveniente del cracking completo. El carbón se quema con aire en el regenerador para separarlo del catalizador. La actividad de este catalizador regenerado es tan alta, que gran parte del cracking puede verificarse en línea de retorno del catalizador regenerado al reactor. A este proceso se le llama cracking en la línea de transferencia.

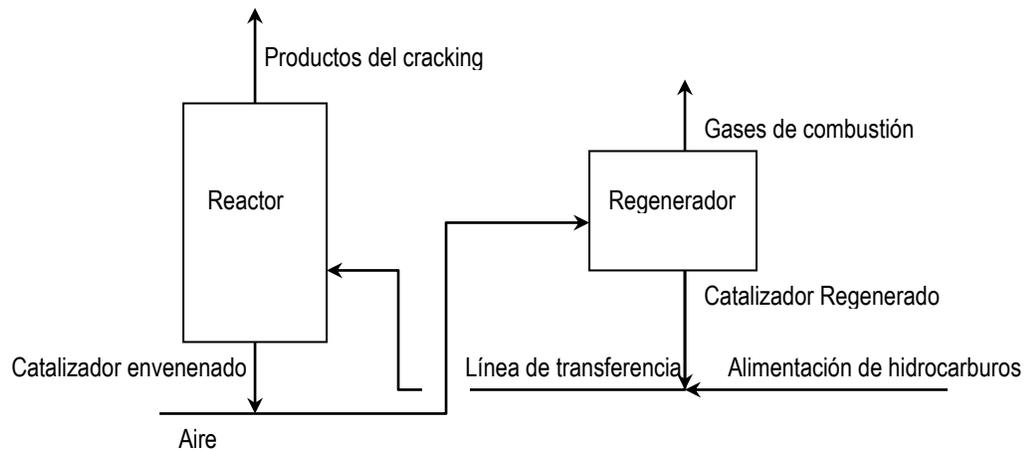


Fig. m) Sistema de reactor de lecho fluidizado y regenerador para el cracking catalítico de fracciones del petróleo

Los requerimientos de transferencia de calor pueden influir tanto a la forma como al tipo de reactor. Existen algunas relaciones generales entre la naturaleza física de la mezcla reaccionante y el tipo de reactor que se utiliza en la práctica. De esta forma, las reacciones homogéneas en fase gaseosa generalmente se llevan a cabo en reactores de flujo tubular en vez de tipo tanque por lotes o de flujo. Para las reacciones heterogéneas en fase líquida o líquido-sólido, se emplean reactores tanto de tanque como de flujo tubular. Los reactores de tanque en operación por lotes se usan con frecuencia para producción a pequeña escala y cuando se requiere flexibilidad en las condiciones de operación (temperatura y presión). Estos sistemas generalmente se utilizan para reactantes y productos costosos, como es el caso en la industria farmacéutica.

2.2.8 REACTOR EN TORRE

Este tipo de reactor se caracteriza por su estructura cilíndrica vertical con una relación grande entre la altura y el diámetro. Puede tener desviadores o rellenos sólidos (reactivos, catalizadores o inertes), o bien, quizá se alimente sencillamente a una torre vacía y se utiliza para procesos continuos de reacciones heterogéneas. Como ejemplo de este reactor están el horno de cal y las unidades de absorción de gases para reacciones gas-líquido, incluyendo torres empacadas de platos y de rocío (figura n).

Otro tipo de reactor heterogéneo es la modificación para **tres fases**, figuras n) y o), en la que los reactantes gaseoso y líquido entran en contacto con partículas de catalizador sólido. El efecto de los procesos físicos sobre la operación del reactor resulta más complejo que en el caso de los sistemas de dos fases, pues la velocidad intrínseca debe acoplarse con los efectos interfaciales de transporte tanto gas-líquido como líquido-sólido.

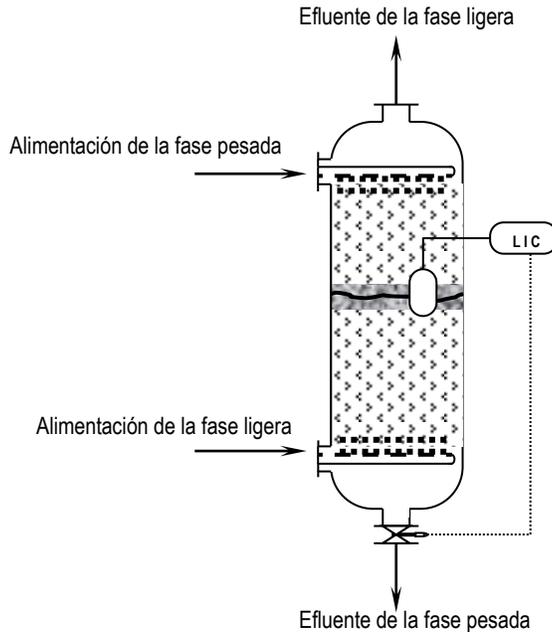


Fig. n) Torre de rocío con ambas fases dispersas

2.2.9 REACTOR PARA FASES DISPERSAS

Este tipo de reactor se caracteriza por una columna vertical que contiene partículas muy finas de catalizador suspendidas en un medio líquido (por ejemplo aceite), que puede ser uno de los reactivos. El reactivo gaseoso que se burbujea por la suspensión se disuelve en el medio líquido en donde se producen las reacciones catalizadas. Esta técnica facilita el control de la temperatura debido a la gran capacidad calorífica y a las características favorables de transferencia de calor del líquido. Una aplicación de este tipo de reactor está en la hidrodeseintegración de aceites combustibles residuales. El reactor de lecho en ebullición (cuyo nombre comercial es reactor de Carbón-H), desarrollado por Hydrocarbon Research Inc. Puede clasificarse como un reactor de este tipo y se utiliza en el desarrollo de los procesos de licuefacción del carbón. El sistema reaccionante consta de partículas de carbón y catalizador, aceite e hidrógeno gaseoso.

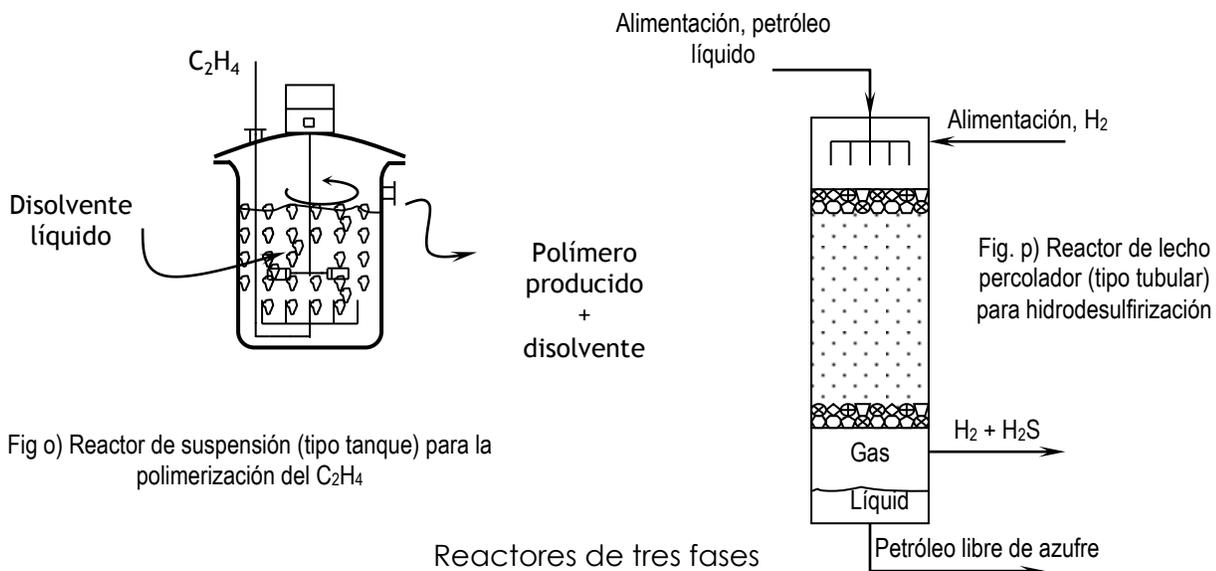


Fig o) Reactor de suspensión (tipo tanque) para la polimerización del C_2H_4

Fig. p) Reactor de lecho percolador (tipo tubular) para hidrodeseintegración

Reactores de tres fases



En resumen, las tres clasificaciones de reactores que revisten importancia para el diseño son:

- por lotes o continuos
- de tanque o tubulares, y
- homogéneos o heterogéneos

2.2.10 BIOREACTORES

Un biorreactor puede ser también un dispositivo o sistema empleado para hacer crecer células o tejidos en operaciones de cultivo. Estos dispositivos se encuentran en desarrollo para su uso en ingeniería de tejidos. En términos generales, un biorreactor busca mantener ciertas condiciones ambientales propicias (pH, temperatura, concentración de oxígeno, etcétera) al organismo o sustancia química que se cultiva. El diseño de los biorreactores es una tarea de ingeniería relativamente compleja y difícil. Los microorganismos o células son capaces de realizar su función deseada con gran eficiencia bajo condiciones óptimas. Las condiciones ambientales de un biorreactor tales como flujo de gases (por ejemplo, oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, etc.), temperatura, pH, oxígeno disuelto y velocidad de agitación o circulación, deben ser cuidadosamente monitoreadas y controladas.

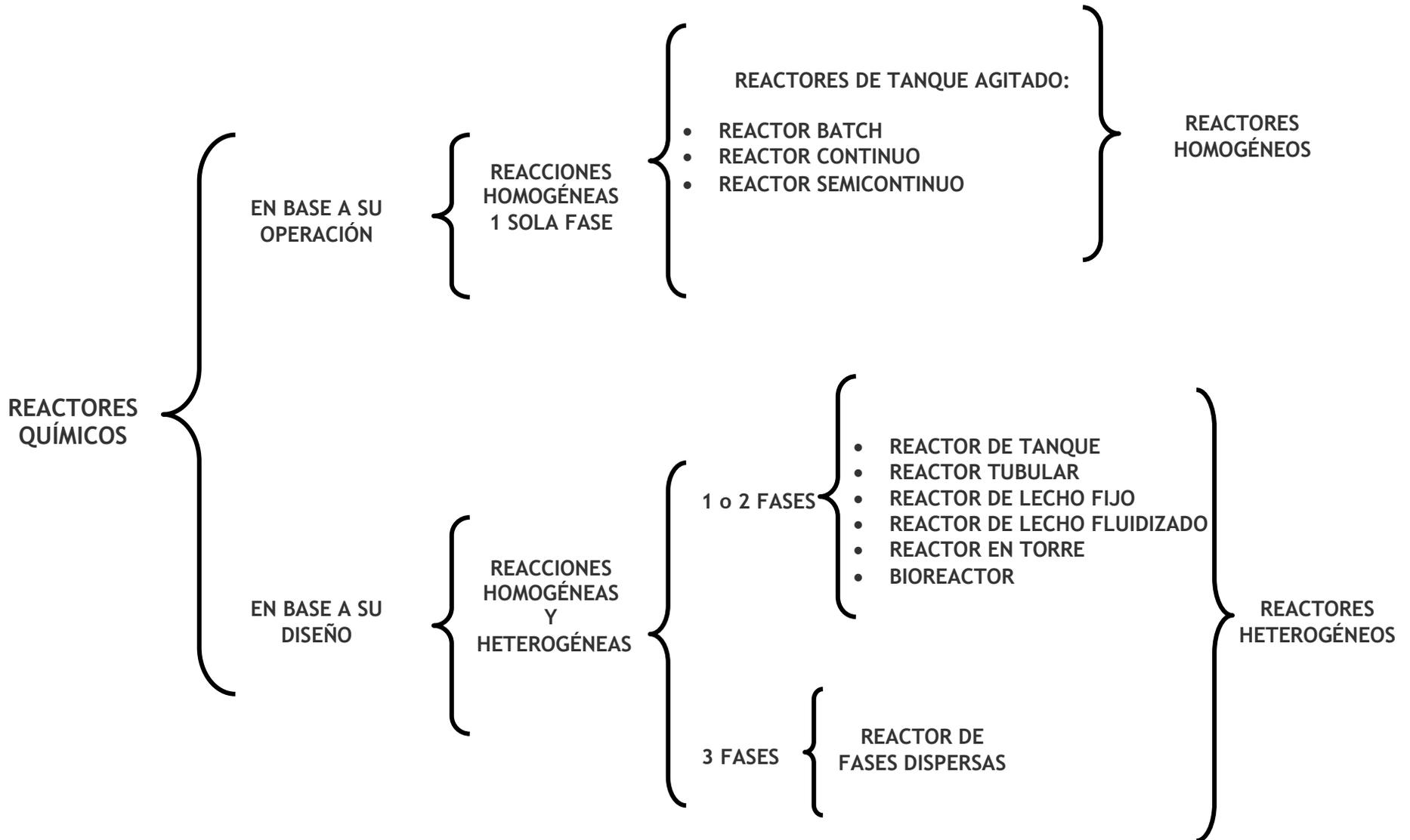
La mayoría de los fabricantes de biorreactores usan recipientes, sensores, controladores y un sistema de control interconectados para su funcionamiento en el sistema de biorreacción. Se requiere de un intercambiador de calor para mantener el bioproceso a temperatura constante. La fermentación biológica es una fuente importante de calor, por lo que en la mayor parte de los casos, los biorreactores requieren de agua de enfriamiento. Pueden ser refrigerados con una chaqueta externa o, para recipientes sumamente grandes, con serpentines internos.

En un proceso de aeróbico, la transferencia óptima de oxígeno es tal vez la tarea más difícil de lograr. El oxígeno se disuelve poco en agua (y aún menos en caldos fermentados) y es relativamente escaso en el aire (20,8 %). La transferencia de oxígeno usualmente se facilita por la agitación que se requiere también para mezclar los nutrientes y mantener la fermentación homogénea. Sin embargo, existen límites para la velocidad de agitación, debido tanto al alto consumo de energía (que es proporcional al cubo de la velocidad del motor) como al daño ocasionado a los organismos debido a un esfuerzo de corte excesivo.

Los biorreactores industriales usualmente emplean bacterias u otros organismos simples que pueden resistir la fuerza de agitación. También son fáciles de mantener ya que requieren sólo soluciones simples de nutrientes y pueden crecer a grandes velocidades.



2.3 CLASIFICACIÓN DE LOS REACTORES QUÍMICOS





2.4 CLASIFICACIÓN DE LOS REACTORES QUÍMICOS EN BASE A SU MODO OPERATIVO

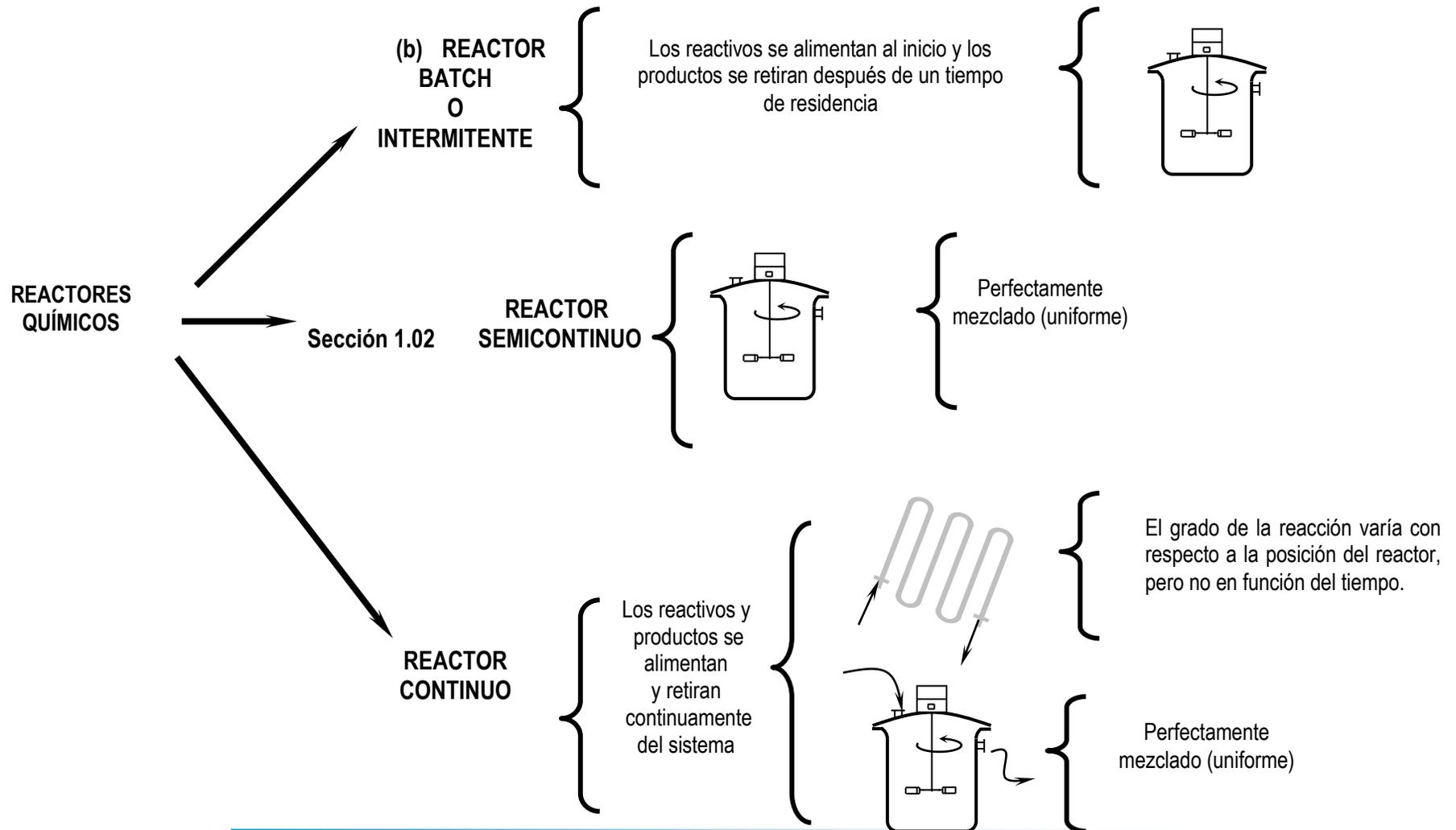




TABLA 2.1 CARACTERÍSTICA DE LOS PRINCIPALES TIPOS DE REACTORES

TIPO	CARACTERÍSTICAS	VENTAJAS	DESVENTAJAS	USOS
BATCH O INTERMITENTE	<ul style="list-style-type: none">• Sistema cerrado• Estado no estacionario• Se cargan los reactivos al inicio, se retiran los productos al final	<ul style="list-style-type: none">• Operación sencilla• Bajo costo inicial		<ul style="list-style-type: none">• Reacciones en fase líquida• Estudios de laboratorio• Tiempos de residencia altos• Productos de alta pureza
PFR O TUBULAR	<ul style="list-style-type: none">• Sistema abierto• Operación continua• Estado estacionario• La temperatura y la conversión son función de la longitud		<ul style="list-style-type: none">• Bajos tiempos de residencia• Para cada flujo hay un tiempo de residencia diferente	<ul style="list-style-type: none">• Gases y vapores• Alta producción• Intercambio de calor• Reactores heterogéneos catalíticos
CSTR O TIPO TANQUE	<ul style="list-style-type: none">• Sistema abierto• Estado estacionario• Reactivos y productos entran y salen continuamente	<ul style="list-style-type: none">• Bajo costo de operación• Continuo• Fácil control• Temperatura constante	<ul style="list-style-type: none">• No permite altos tiempos de residencia• Poco eficiente respecto a un PFR	<ul style="list-style-type: none">• Reacciones en fase líquida• Estudios de laboratorio• Tiempos de residencia altos• Productos de alta pureza
SEMIBATCH O SEMICONTÍNUO		<ul style="list-style-type: none">• Semicontínuo• Buen control de temperatura• Puede mantener baja la concentración de un reactivo	<ul style="list-style-type: none">• Baja producción• Alto costo de operación	<ul style="list-style-type: none">• Reacciones en fase líquida• Reacciones altamente exotérmicas• Retirar productos gaseosos• Baja concentración de un reactivo



2.5. COMPARACIÓN DE REACTORES DE TANQUE CON AGITACIÓN Y FLUJO TUBULAR

El reactor de tanque con agitación tiene ciertas ventajas debido a la uniformidad de temperatura, presión y composición que se logra como resultado del mezclado. Tal como se ha mencionado, conviene recordar que es posible operar estos reactores en condiciones isotérmicas, aun cuando el calor de reacción sea alto (cosa imposible en los reactores largos de tipo tubular). Cuando se desea operar con intervalos estrechos de temperatura, por ejemplo, para reducir al mínimo las reacciones secundarias o evitar velocidades desfavorables, la posibilidad de operar isotérmicamente a una temperatura óptima representa una ventaja importante. Los reactores de tanque con agitación, gracias a sus considerables volúmenes (y, por tanto, altos valores de V/F) proporcionan un tiempo de residencia largo. Esto, combinado con la naturaleza isotérmica del reactor, permite operar a una temperatura óptima con un tiempo de reacción largo. Para ciertos tipos de ecuaciones de velocidad, la selectividad en sistemas de reacciones múltiples puede ser mayor en los reactores de tanque que en los de flujo tubular con tiempos de residencia iguales. Para otras formas de ecuaciones de velocidad sucede lo contrario.

Para reacciones a alta presión, por lo general es necesario, debido a las consideraciones de costo, usar reactores tubulares de diámetro pequeño en vez de los de tanque. Para operaciones a presiones elevadas los reactores de tanque requieren de espesores de pared considerables, así como de sistemas complejos de sellado en la flecha del agitador, lo cual aumenta tanto el costo inicial como los gastos de mantenimiento. El funcionamiento de tanque con agitación puede lograrse con un reactor de flujo tubular que cuente con un dispositivo de recirculación. Para operaciones a alta presión, el diámetro puede reducirse al mínimo construyendo el reactor en forma de un tubo de circuito cerrado con conexiones de entrada y salida y una bomba de recirculación en el circuito.

La velocidad de transferencia de calor por unidad de masa de mezcla reaccionante es, en general, menor en los tipos convencionales de tanque que en los reactores tubulares de diámetro pequeño, debido principalmente a una menor relación del área superficial (disponible para la transferencia de calor), al volumen en los reactores de tanque y a los valores más bajos de los coeficientes de transferencia de calor. En ocasiones, cuando el calor de la reacción es alto, puede ser deseable, debido a esta razón, usar un reactor tubular. Por ejemplo, en el cracking térmico de los hidrocarburos, es necesario aplicar cantidades significativas de energía térmica a un nivel elevado de temperatura. Esto sería difícil de lograr en un reactor de gran diámetro a causa de la superficie externa de transferencia de calor limitada (por unidad de masa de la mezcla reaccionante) y a los bajos coeficientes de transferencia de calor del petróleo en el tanque a la pared del mismo. En los reactores tubulares (estufas de tubos) usados en la industria, el coeficiente de transferencia de calor puede aumentarse forzando el petróleo a velocidad alta a través de los tubos. También es evidente que se presentarían serias dificultades al intentar mantener una eficiente agitación en las condiciones de la reacción (800 a 1 200 °F, 300 a 800 lb/plg² abs). El reactor de circuito tubular operado con velocidades de circulación elevadas, puede proporcionar un mezclado eficiente con un tubo de diámetro pequeño y altas velocidades de transferencia de calor. Introduciendo pequeñas partículas sólidas que pueden moverse libremente, se obtiene un tipo de reactor con un mezclado bastante bueno. Estos reactores de lecho fluidificado también proporcionan altos coeficientes de transferencia de calor entre el fluido y la pared.



En general, los reactores de tanque con agitación se usan primordialmente para sistemas reaccionantes en fase líquida a presiones bajas o medias. Pueden usarse cuando el calor de reacción es alto, pero sólo si el nivel de temperatura obtenido en la operación isotérmica es satisfactorio desde otros puntos de vista. En general, si las reacciones involucradas son endotérmicas y se requiere una alta temperatura, los reactores tubulares son los más indicados. Por otra parte, los reactores en forma de tanque pueden emplearse para reacciones altamente exotérmicas. Por ejemplo, la producción de la hexametilentramina mediante la reacción del amoníaco y el formaldehído (en solución acuosa) es bastante exotérmica, pero la velocidad de la reacción es rápida y es posible obtener un 100% de conversión con un intervalo de temperatura de cuando menos 80 a 100 °C. Por tanto, ajustando la velocidad de la alimentación y el volumen del reactor, es posible añadir la alimentación a 20 °C y eliminar suficiente calor para mantener la mezcla reaccionante debajo de los 100 °C.

En los equipos con tanque de agitación, la reacción se verifica a una velocidad determinada por la composición de la corriente de salida del reactor, puesto que la velocidad casi siempre disminuye con el grado de conversión, el reactor de tanque opera a su punto más bajo en el intervalo entre la alta velocidad que corresponde a la composición de la alimentación al reactor y la baja velocidad de la composición de salida. En el tipo tubular se utiliza al máximo la ventaja de las altas velocidades que corresponden a las bajas conversiones de la primera parte del reactor. Esto significa que el reactor de tanque debe tener un volumen mayor para una velocidad determinada de flujo de alimentación (es decir, un valor de V/F más elevado). Claro está que este razonamiento no toma en cuenta los efectos de las reacciones secundarias o las variaciones de temperatura; estos factores pueden contrarrestar esta desventaja del reactor de tanque. Además, el volumen total requerido en un reactor continuo de tanque puede reducirse empleando varias unidades pequeñas en serie.

2.6 DISEÑO DE REACTORES QUÍMICOS

En general, todos los procesos químicos giran en torno al reactor químico, por tanto uno de los factores más importantes para determinar la economía general del proceso, es el diseño del reactor. Contrariamente a lo que sucede con el equipo de procesos de transferencia de calor o de masa, no existe ningún método directo para diseñar equipos en los que se pueda desarrollar una reacción química. Esto implica que los reactores deben diseñarse para cubrir los diferentes requerimientos de los sistemas reaccionantes específicos.

Al iniciarse la tarea de diseño deberá contarse con la siguiente información:

- el tipo de reacción (simple o compleja)
- la necesidad de un catalizador
- las fases comprendidas
- la modalidad de control de temperatura y presión (isotérmico, adiabático u otro: la necesidad de presión, vacío, etc.)
- la capacidad de producción
- las expresiones de velocidad química y la variación de los parámetros de velocidad en función de la temperatura, presión, etc.,
- las características de transferencia de calor y masa
- las propiedades físicas y químicas (por ejemplo, el calor de reacción, la constante de equilibrio, etc.) de todos los componentes que participan en la reacción, y
- las características de corrosión-erosión del sistema reaccionante y cualquier riesgo potencial relacionado con dicho sistema



Una vez recabada toda la información y los datos antes citados, se procede a una selección preeliminar y determinación del tamaño del reactor.

El procedimiento de diseño para reactores homogéneos y heterogéneos es en esencia el mismo y consiste en las siguientes etapas:

- formulación de las ecuaciones de conservación para el tipo específico de reactor considerado
- introducción de las expresiones apropiadas para las velocidades de transferencia de masa y energía pertinentes al sistema
- introducción de las expresiones apropiadas para la ecuación de la velocidad de reacción, y
- resolución de las ecuaciones de conservación resultantes.

Con el diseño de un reactor se conocen los siguientes aspectos:

- el tipo y tamaño de equipo que se necesita para lograr el grado deseado de verificación de la reacción
- las condiciones de operación (temperaturas, presiones, velocidades de flujo) requeridas
- los dispositivos que son necesarios para intercambiar la energía (generalmente en forma de calor) con los alrededores.

Un análisis de costos para determinar el diseño más provechoso, introduce más problemas con respecto a materiales de construcción, corrosión, requerimientos de agua y energía, y mantenimiento. Para lograr un máximo de utilidades es necesario determinar la instrumentación y los métodos de control (que pueden ir desde un sistema manual hasta una computadora de circuito cerrado) para una operación óptima. El diseño óptimo depende también, indirectamente, de las estimaciones de las condiciones del mercado, tales como las relaciones precio-volumen de los reactantes y los productos.

En el procedimiento para combinar las velocidades de los procesos químicos y físicos para diseñar un reactor, la característica básica consiste en establecer las ecuaciones de conservación de la masa y de la energía para el tipo de reactor seleccionado. La resolución de estas ecuaciones, que puede ser algebraica o diferencial, permite obtener el grado de verificación de la reacción y las condiciones de operación. En las ecuaciones de la conservación aparecen dos clases de términos:

- términos que expresan procesos físicos, esto es, velocidades de transferencia de energía y de masa de especies químicas específicas, y
- términos que expresan velocidades de conversión de una especie química en otra.

Esta última cantidad se refiere a procesos químicos y para cada reacción involucrada, se le llama velocidad intrínseca de dicha reacción.

La forma de las ecuaciones de conservación depende del tipo de reactor pero no de las reacciones químicas específicas involucradas.



Aunque es necesario obtener velocidades intrínsecas de reacción a partir de datos experimentales, dichas velocidades no siempre pueden determinarse con este tipo de datos. Esto se debe a que las concentraciones y las temperaturas que pueden medirse con facilidad pueden no ser iguales a las que existen en el lugar donde se verifica la reacción. Esto puede ser más probable cuando existe más de una fase en el reactor.

El análisis de los reactores químicos consta de dos partes:

- la interpretación de los datos de un reactor a pequeña escala para obtener una ECUACIÓN DE VELOCIDAD,
- el problema de DISEÑO para predecir el funcionamiento del reactor una vez que se conoce la expresión de la velocidad.

La primera parte de este análisis constituye el primer paso en el procedimiento lógico para el diseño de un reactor, el cual consiste en obtener una expresión adecuada de la velocidad de los procesos de reacciones químicas y esto requiere de la obtención de datos experimentales, lo cual puede hacerse de las siguientes formas:

- a partir de un reactor a escala de laboratorio, diseñado para operar a temperatura prácticamente constante.
- A partir de un reactor a pequeña escala (planta piloto) en el cual se puede variar la composición, la temperatura y la presión.
- A partir de un reactor a escala comercial que se pueda utilizar para este propósito.

El ingeniero químico necesita una ecuación numérica para la velocidad intrínseca y poder diseñar un reactor a escala comercial. Por lo general, la información disponible son los datos a escala de laboratorio de concentraciones en función del tiempo. A partir de esta información es necesario determinar la expresión de la ecuación:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$$

Que mejor concuerde con los datos disponibles. Esto casi siempre requiere de un procedimiento de prueba y error, comparando diversas ecuaciones de velocidad propuestas con los datos. Todo lo que el Ingeniero químico requiere es una ecuación de velocidad que sea exacta en el intervalo de condiciones que se espera prevalecerá en el reactor a escala comercial.

El Ingeniero químico depende de la información suministrada por el químico de laboratorio, la planta piloto o el reactor a gran escala, para desarrollar sus tareas de diseño. Tal como ya se dijo, de esta información necesita extraer, entre otras cosas, las velocidades de las reacciones químicas involucradas, es decir, la cinética química del sistema. Para lograr esto debe separar los efectos de los procesos físicos de los datos observados, obteniendo así información de velocidades concernientes exclusivamente a la etapa de transformación química. Después de esto se puede reintroducir la influencia de las etapas físicas para el tipo de reactor y las condiciones de operación seleccionadas para la planta comercial. La interrelación de las etapas físicas y químicas deben considerarse dos veces: primero para obtener las expresiones de velocidad de reacción a partir de los datos de laboratorio y de la planta piloto, y nuevamente usar estas ecuaciones de velocidad de reacción para diseñar el reactor a escala comercial.



En la segunda parte del análisis, las primeras decisiones que se deben de hacer en el diseño se refieren a la selección del tipo de reactor y del método de operación. El siguiente paso consiste en evaluar el funcionamiento del reactor, esto es, su tamaño, la composición de la corriente del producto y las condiciones de operación requeridas. Entre estas últimas se incluyen las temperaturas, las presiones y las composiciones dentro del reactor. Las primeras decisiones son imposibles si no se llevan a cabo cálculos de funcionamiento para diversos tipos de reactores. En última instancia, la selección del reactor puede tener que hacerse en base a utilidades, grado de seguridad y factores ambientales. El tipo de sistema reaccionante puede ser un factor primario en la determinación del tipo de reactor y del método de operación. Por ejemplo, los reactores de tanque operados por lotes, no son comunes para reacciones en fase gaseosa debido a que los rendimientos de productividad serían económicamente muy bajos. En contraste, estos reactores son muy adecuados para reacciones en fase líquida con materiales costosos (por ejemplo, en la industria farmacéutica) o en operaciones en las que el control preciso de las condiciones es de más importancia que los costos de mano de obra.

Los datos disponibles suelen consistir de la temperatura, presión y composición de las corrientes de alimentación, además de sus velocidades de flujo (o bien la carga inicial para un reactor por lotes). Esta información, junto con la productividad requerida para el producto deseado, constituye las condiciones de diseño. Con estos datos y el tipo de reactor propuesto y el método de operación, es posible evaluar el funcionamiento del reactor. Para los reactores ideales que se contemplan en este curso la evaluación sólo requiere resolver las ecuaciones de conservación de la materia.

Pueden existir muchas combinaciones de tamaño y condiciones de operación para un tipo específico de reactor que satisfaga las condiciones de diseño. El diseño óptimo desde el punto de vista de las utilidades financieras depende de las materias primas, de los costos de inversión y de operación y del valor de los productos finales en el mercado. Primero es necesario establecer el método de cálculo para el funcionamiento del reactor para después aplicar una técnica de optimización que determine el diseño más provechoso.

Generalmente, algunas de las condiciones, tales como la composición de la alimentación, cambian con el tiempo. Estos cambios pueden ser abruptos, tal como el que resultaría al sustituir un tanque de alimentación por otro en el que el material almacenado tuviera una composición diferente, o pueden ser cambios ligeros de tipo cíclico. El problema del control del reactor consiste en determinar la forma en que se deben variar las condiciones de operación, de tal manera que el reactor regrese a sus condiciones de funcionamiento óptimo en el menor tiempo posible. La primera decisión radica en cuales son las condiciones de operación que deberán usarse como puntos de control; después de esto se establece una política o estrategia para reducir las fluctuaciones, llevando las utilidades al máximo. El procedimiento de control resultante puede ser manual. Por otra parte, puede ser un método semicomputarizado, en el cual se utiliza la computadora para obtener rápidamente el valor de la función que determina las utilidades, pero los cambios indicados con respecto a las condiciones de operación se llevan a cabo manualmente. También puede ser un procedimiento digital directo o de circuito cerrado, en el cual los ajustes de las condiciones de operación se efectúan automáticamente en respuesta a la señal de la computadora. Para que sean satisfactorios, todos los procedimientos de control requieren un conocimiento de la forma en que se diseña el reactor para un conjunto de condiciones constantes de diseño.

El diseño óptimo requiere un trabajo numérico repetitivo; por tanto, la programación simplifica notablemente la tarea de optimización.



2.6 DISEÑO DE UN REACTOR

Si se lograra encontrar un modelo ideal de catalizador-reacción, la tecnología para poner en marcha el proceso sería sencilla o poco complicada. Dado que es imposible que el catalizador sea ideal y que la reacción sea simple, las propiedades del modelo catalizador-reacción imponen un diseño del reactor considerablemente complicado.

El punto de partida para el diseño de un reactor es un balance de materia referido a determinado reactante (o producto), que se realiza sobre determinado volumen de control.

$$\left(\begin{array}{l} \text{entrada de} \\ \text{reactante al} \\ \text{volumen de} \\ \text{control} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{salida de} \\ \text{reactante} \\ \text{del volumen} \\ \text{de control} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{desaparición} \\ \text{de reactante} \\ \text{por reacción} \\ \text{química} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{acumulación} \\ \text{de reactante} \\ \text{en el volumen} \\ \text{de control} \end{array} \right)$$

Los equipos en los que se efectúan reacciones homogéneas pueden ser de tres tipos generales: discontinuos (batch), continuos de flujo estacionario, y semicontinuos de flujo no estacionario. Los reactores discontinuos son sencillos de operar e industrialmente se utilizan cuando se han de tratar pequeñas cantidades de sustancias. Los reactores continuos son ideales para fines industriales cuando han de tratarse grandes cantidades de sustancia y permiten obtener un buen control de la calidad del producto. Los reactores semicontinuos son sistemas más flexibles pero de más difícil análisis y operación que los anteriores; en ellos la velocidad de la reacción puede controlarse con una buena estrategia de agregado de los reactantes.

En las operaciones no isotérmicas debe agregarse también el balance de energía, que está relacionado con el anterior por el término de reacción química, ya que el calor generado o absorbido es proporcional a la extensión de la reacción. No obstante para el presente curso estos aspectos no serán tomados en consideración, asumiéndose que se trabaja en condiciones isotérmicas.

Ecuación de diseño de un reactor determinado

Principio de conservación de materia en reactores ideales

$$C_i = \frac{n_i}{v} = \text{concentración de } i \quad (2-1)$$

$$Q_i = \frac{v}{t} = \text{flujo volumétrico de } i \quad (2-2)$$

$$F_i = \frac{n_i}{t} = \text{flujo molar} = Q_i C_i = \left(\frac{v}{t} \right) \left(\frac{n}{t} \right) = \frac{n}{t} \quad (2-3)$$

$$X_i = f(n_i) \Rightarrow X_i = \frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0}} \quad (2-4)$$



$$X_i = f(n_i) \Rightarrow X_i = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}} \quad (2-5)$$

$$X_i = f(Q_i) \Rightarrow X_i = \frac{(Q_i C_i)_e - (Q_i C_i)_s}{(Q_i C_i)_e} \quad (2-6)$$

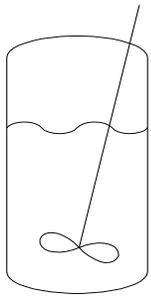
$$X_i = f(F_i) \Rightarrow X_i = \frac{F_{i0} - F_i}{F_{i0}} \quad (2-7)$$

Para cualquier reactor el principio de conservación de la materia para la especie i en un volumen de reactor Δv exige que se cumpla lo siguiente:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Velocidad de} & & \text{Velocidad de} & & \text{Velocidad de} & & \text{Velocidad de} \\ \text{entrada de } i & - & \text{salida de } i & + & \text{producción de } i & = & \text{acomulación de } i \\ \text{en } \Delta V & & \Delta V & & \text{en } \Delta V & & \text{en } \Delta V \end{array}$$

2.7.1 REACTOR BATCH

En un reactor discontinuo ideal no hay entrada ni salida de reactante. Se supone además que el reactor está perfectamente agitado, esto es, que la composición es la misma en todos los puntos del reactor para un instante de tiempo dado. Como la entrada y la salida son nulas el balance de materia queda:



$$\begin{array}{ccccccc} \text{Velocidad de} & & \text{Velocidad de} & & \text{Velocidad de} & & \text{Velocidad de} \\ \text{entrada} & - & \text{salida} & + & \text{producción} & = & \text{acomulación} \\ \nearrow 0 & & \nearrow 0 & & & & \end{array}$$

$$r_i \cancel{V} = \frac{d(C_i \cancel{V})}{dt}$$

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad (2-8)$$

$$r_i = f(X_i) \quad (2-9)$$



$$X_i = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}} = \frac{(C_i V)_e - (C_i V)_s}{(C_i V)_e} \quad (2-10)$$

$$(C_i V)_e X_i = \cancel{(C_i V)_e}^0 - (C_i V)_s \quad (2-11)$$

$$C = \frac{n}{V} \therefore n = CV$$

Diferenciando:

$$(C_i V)_e \frac{dX_i}{dt} = \frac{-d(C_i V)}{dt} \quad (2-12)$$

Considerando que $V = \text{cte}$, entonces:

$$(C_i V)_e \frac{dX_i}{dt} = -V \frac{dC_i}{dt} \quad (2-13)$$

Sustituyendo la ecuación (2-8) en (2-13)

$$(C_i V)_e \frac{dX_i}{dt} = -V r_i \quad (2-14)$$

Rearreglando la ecuación (2-14)

$$dt = -\frac{(C_i V)_e}{V} \frac{dX_i}{r_i} \quad (2-15)$$

Si se integra de $t=0$ a t
 $X_a=0$ a X_a

$$\int_{t=0}^t dt = -C_{ie} \int_{X_i=0}^{X_i} \frac{dX_i}{r_i} \quad (2-16)$$

$$t = -C_{ie} \int_{X_i=0}^{X_i} \frac{dX_i}{r_i}$$

**Ecuación de diseño
para un reactor Batch**

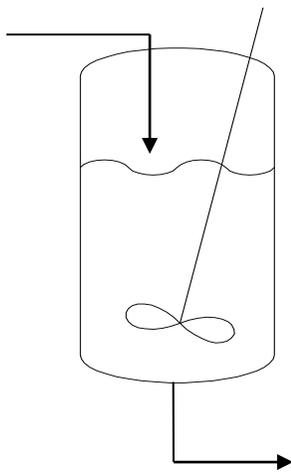
(2-17)



2.7.2 R. C. T. A. REACTOR DE TIPO TANQUE CON AGITACIÓN CONTINÚA

El reactor de tipo tanque con agitación continua (RCTA) o reactor de mezcla completa supone un flujo de alimentación y salida uniformes y una agitación perfecta, esto es, en todos los puntos del reactor la composición y propiedades físicas del fluido son iguales. Por esta misma razón la corriente de salida tiene la misma composición y propiedades que el fluido que se encuentra en el interior del reactor. La operación del RCTA se realiza en condiciones de estado estacionario, esto es, no hay acumulación dentro del reactor. En esas condiciones desaparece el término de dependencia con la variable tiempo. Lógicamente, en el arranque del reactor o cuando suceden perturbaciones que modifican las condiciones de trabajo, es necesario tener en cuenta ese término y entonces se habla de estado transitorio.

Como todos los puntos del reactor tienen igual composición y propiedades el volumen de control para realizar el balance de masa es todo el reactor; en estado estacionario queda entonces:



$$\text{Velocidad de entrada} - \text{Velocidad de salida} + \text{Velocidad de producción} = \text{Velocidad de acumulación}$$

0

$$(Q_i C_i)_e - (Q_i C_i)_s + r_i v = 0 \quad (2-18)$$

Despejando $r_i v$

$$(Q_i C_i)_e - (Q_i C_i)_s = -r_i v \quad (2-19)$$

$$C_{ie} - C_{is} = -r_i \frac{V}{Q_i} \quad Q = \text{cte} \quad (2-20)$$

$$C_{ie} - C_{is} = -r_i \theta \quad (2-21)$$

θ = Tiempo de residencia promedio de i



Rearreglando

$$C_{is} - C_{ie} = r_1 \theta \quad (2-22)$$

$$r_1 = \frac{C_{is} - C_{ie}}{\theta} \quad (2-23)$$

$$r_1 = f(X_1) \quad (\text{Ecuación 2-9}) \quad X_1 = \frac{(Q_i C_i)_e - (Q_i C_i)_s}{(Q_i C_i)_e} \quad (\text{Ecuación 2-6})$$

Rearreglando:

$$(Q_i C_i)_e X_1 = (Q_i C_i)_e - (Q_i C_i)_s \quad (2-24)$$

Sustituyendo (2-19) en (2-24)

$$(Q_i C_i)_e X_1 = -r_1 V \quad (2-25)$$

Rearreglando:

$$\frac{V}{Q_i C_{ie}} = -\frac{X_1}{r_1} \quad (2-26)$$

$$\frac{V}{F_{i0}} = -\frac{X_1}{r_1}$$

Ecuación de diseño para un reactor R.C.T.A. (2-27)



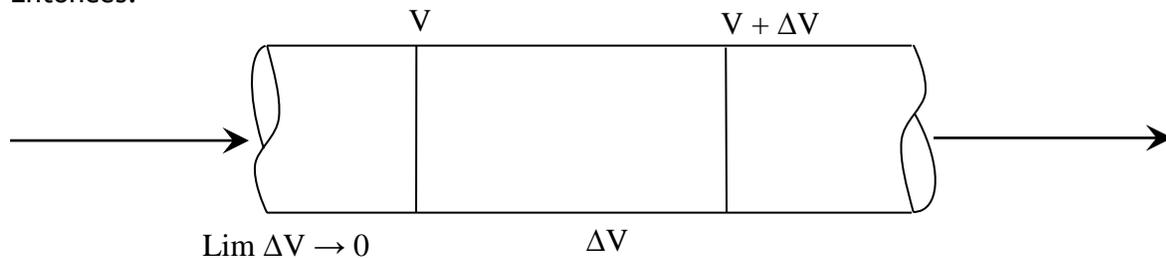
2.7.3 R. T. F. P. REACTOR TUBULAR FLUJO PISTON

El reactor tubular de flujo en pistón (RTFP) se caracteriza porque el flujo de fluido a su través es ordenado, sin que ningún elemento del mismo sobrepase o se mezcle con cualquier otro elemento situado antes o después de aquel, esto es, no hay mezcla en la dirección de flujo (dirección axial). Como consecuencia, todos los elementos de fluido tienen el mismo tiempo de residencia dentro del reactor.

Como en el caso anterior estudiaremos este reactor en estado estacionario, o sea que el término de acumulación desaparece en el balance. Como la composición del fluido varía a lo largo del reactor el balance de materia debe realizarse en un elemento diferencial de volumen transversal a la dirección de flujo.

$$\text{Velocidad de entrada} - \text{Velocidad del sistema} + \text{Velocidad de producción} = \text{Velocidad de acumulación}$$

Entonces:



$$(C_i Q_i)_V - (Q_i C_i)_V + \Delta V + r_i \Delta V = 0 \quad (2-28)$$

$$\frac{-d(C_i Q_i)}{dV} = -r_i \quad (2-29)$$

Multiplicando todo por -1 nos queda:

$$\frac{d(C_i Q_i)}{dV} = r_i \quad (2-30)$$

$$r_i = f(X_i) \quad (\text{Ecuación 2-9})$$

$$X_i = \frac{(C_i Q_i)_e - (C_i Q_i)_s}{(C_i Q_i)_e} \quad (\text{Ecuación 2-6})$$

$$(C_i Q_i)_e X_i = (C_i Q_i)_e - (C_i Q_i)_s \quad (\text{Ecuación 2-24})$$



$$(C_i Q_i)_e \frac{dX_i}{dv} = \frac{-d(C_i Q_i)}{dv} \quad (2-31)$$

Sustituyendo (2-30) en (2-31) queda

$$(C_i Q_i)_e = \frac{dX_i}{dr} = -r_i \quad (2-32)$$

Rearreglando queda:

$$\frac{dv}{(C_i Q_i)_e} = \frac{-dX_i}{r_i} \Rightarrow \frac{dv}{F_{i0}} = \frac{-dX_i}{r_i} \quad (2-33)$$

$$\frac{1}{F_{i0}} dV = \frac{-dX_i}{r_i} \quad (2-34)$$

Integrando desde $V @ V = 0$
 $X_A @ X_A = 0$

$$\frac{1}{F_{i0}} \int_{V=0}^V dv = - \int_{X_{i=0}}^{X_i} \frac{dX_i}{r_i} \quad (2-35)$$

$$\frac{1}{F_{i0}} V = - \int_{X_{i=0}}^{X_i} \frac{dX_i}{r_i} = \int_{X_{i=0}}^{X_i} \frac{dX_i}{r_i}$$

Ecuación de diseño para un reactor R.T.F.P.

(2-36)



2.7.4 EJERCICIOS. DISEÑO DE UN REACTOR.

EJERCICIO 2.7.4.1

Se desea producir acetato de butilo en un reactor intermitente operando a 100 °C, con ácido sulfúrico como catalizador. La alimentación será de 5 moles de butanol / mol de ácido acético y la concentración será de 0.032 % en peso de ácido sulfúrico.

Se encontró que la ecuación de velocidad que relaciona los datos al usar un exceso de butanol es la siguiente:

$$r_A = -KC_A^2$$

Donde:

C_A = Concentración del ácido acético en gmol/mL.

r_A = Es la velocidad de reacción en: gmol de ácido que desaparece ÷ mL.

Para una reacción de butanol a ácido de 5 mol y una concentración de ácido sulfúrico de 0.032 en peso, la constante de velocidad de reacción es $r = 17.4 \text{ cm}^3/\text{gmol} \cdot \text{min}$. Las densidades de las mezclas de ácido acético, butanol y acetato de butilo no se conocen pero los valores reportados para los tres componentes a 100 °C son:

Ácido acético	0.958 g/cm ³
Butanol	0.742 g/cm ³
Acetato de butilo	0.796 g/cm ³

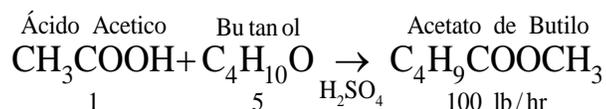
Si bien la densidad varía con la conversión el exceso de butanol reducirá la magnitud del cambio, como una aproximación la densidad de la mezcla se supondrá constante igual a 0.75 g/cm³

A) Calcule el tiempo requerido para obtener una conversión del 50 %

B) Determine el tamaño del reactor y la masa original de reactantes que deben cargarse al reactor para producir a una velocidad promedio de 100 lb/h del éster.

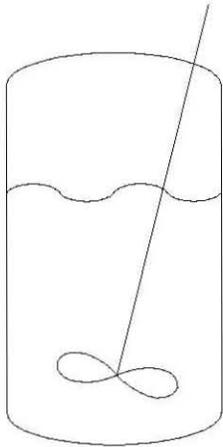
Solamente se usará un reactor y esta unidad debe permanecer inactiva durante 30 minutos entre cada 2 lotes para extraer el producto, limpiar el equipo y volver a iniciar la operación.

Suponga que la mezcla reaccionante está bien agitada.





Para un reactor batch



$$r_A = -KC_A^2 \quad (\text{Ecuación 1-49})$$

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) \quad (\text{Ecuación 1-40A})$$

Sustituyendo la ecuación (1-40A) en (1-49) queda:

$$r_A = -KC_{A0}^2(1 - X_A)^2 \quad (2-37)$$

Sustituyendo la ecuación (2-37) en (2-16) queda:

$$t = -C_{A0} \int_{X_A=0}^{X_A} \frac{dX_A}{-KC_{A0}^2(1 - X_A)^2} = \frac{1}{KC_{A0}} \int_{X_A=0}^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^2}$$

Resolviendo la integral por cambio de variables

$$\int_{X_A=0}^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^2} = \int \frac{du}{u^2} \quad \begin{array}{l} u = 1 - X_A \\ du = -dX_A \Rightarrow dX_A = -du \end{array}$$

$$\int -\frac{du}{u^2} = \int -u^{-2} = \frac{-u^{-1}}{-1} = u^{-1} = \frac{1}{u} = \frac{1}{1 - X_A}$$

$$t = \frac{1}{KC_{A0}} * \frac{1}{1 - X_A} \Big|_{X_A=0}^{X_A=0.5}$$

$$t = \frac{1}{KC_{A0}} \left(\frac{1}{1-0.5} - \frac{1}{1-0} \right) \quad \therefore \quad t = \frac{1}{KC_{A0}}$$

$$\text{Butanol} = 5 \cancel{\text{mol}} * \left(\frac{74\text{g}}{1 \cancel{\text{mol Butanol}}} \right) = 370\text{g butanol}$$



$$\text{Ácido} = 1 \cancel{\text{mol}} * \left(\frac{60\text{g}}{1 \cancel{\text{mol}} \text{ Bu tan ol}} \right) = 60\text{g bu tan ol}$$

masa de mezcla = 470gramos

$$C_{A0} = \frac{\text{mol}}{\text{vol}} = \frac{1\text{mol} (0.75\text{g mezcla} / \text{cm}^3)}{430\text{g mezcla}} = 1.7442\text{E}^{-3} \text{mol} / \text{cm}^3$$

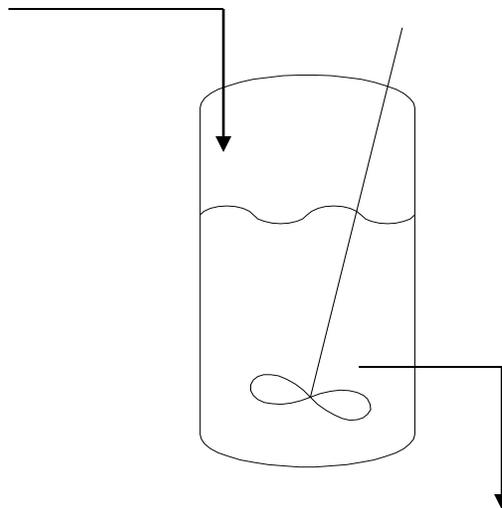
$$t = \frac{1}{17.4 \cancel{\text{cm}^3} / \cancel{\text{gmol}} * \min (1.7442\text{E}^{-3} \cancel{\text{mol}} / \cancel{\text{cm}^3})} = 32.9502 \text{ min}$$

$$t = 32.9502 \cancel{\text{min}} \left(\frac{1\text{hr}}{60 \cancel{\text{min}}} \right) = 0.5492\text{hr}$$

$$t = \underline{\underline{0.5492\text{hr}}}$$

B) VOLUMEN DEL REACTOR

Para el siguiente reactor:





Considere:

$$\frac{\text{lb ácido}}{\text{g acetato}} = \frac{\text{lb ácido}}{\text{g ácido}} (X) \Rightarrow \text{lb acetato} = \left(\frac{\text{lb ácido}}{\text{g ácido}} \right) \text{g acetato} (X)$$

$$\frac{100 \text{ lb acetato}}{\text{hr}} = \left(\frac{(\text{lb ácido} / \text{g ácido}) \text{g acetato} (X)}{\text{hr}} \right)$$

$$\frac{100 \text{ lb acetato}}{\text{hr}} = \frac{(\text{lb ácido} / \text{g ácido}) \text{g acetato} (X)}{\underbrace{2}_{\substack{\text{número} \\ \text{de} \\ \text{moles}}} \underbrace{(0.5292 \text{ hr})}_{\substack{\text{tiempo} \\ \text{de} \\ \text{reacción}}} + \underbrace{0.5 \text{ hr}}_{\substack{\text{tiempo} \\ \text{muerto}}}}$$

$$\text{lb ácido} = \frac{100 \text{ lb/hr} \{ [2 * (0.5492)] + 0.5 \text{ hr} \} \text{g ácido}}{\text{g acetato} (X)}$$

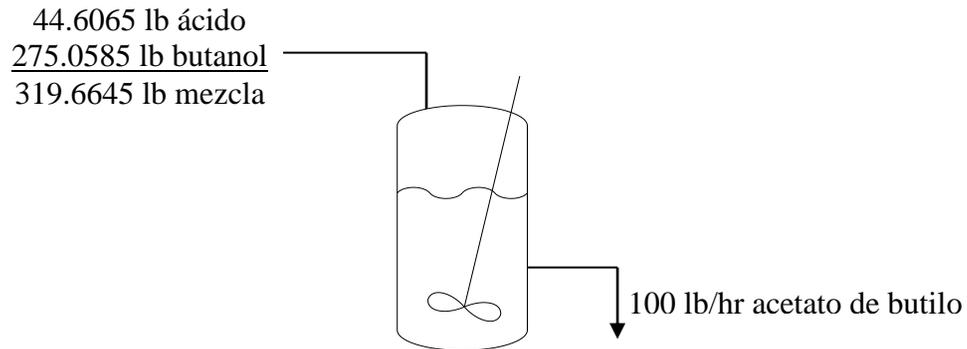
$$\text{lb ácido} = \frac{100 \text{ lb/hr} (1.5984 \text{ hr}) (60 \text{ g})}{430 \text{ g} (0.5)} = 44.6065 \text{ lb ácido}$$

$$\frac{44.6064 \text{ lb ácido}}{60 \text{ lb/mol ácido}} = 0.7434 \text{ mol ácido}$$

lb ácido \longrightarrow n ácido

1 mol ácido \longrightarrow 5 mol Butanol
 0.7434 mol ácido \longrightarrow X mol Butanol
 \longrightarrow 3.7170 mol Butanol

$$3.7170 \text{ mol butanol} (74 \text{ lb/mol}) = 275.0580 \text{ lb butanol}$$



$$\frac{319.6645}{2 \text{ lotes}} = 159.8323 \text{ lb mezcla}$$

$$\rho = \frac{m}{v} \Rightarrow v = \frac{m \text{ mezcla}}{\rho \text{ mezcla}}$$

$$\rho \text{ mezcla} = 0.75 \text{ g/cm}^3 \left(\frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} \right) = 7.5 \text{E}^{-4} \text{ Kg/cm}^3$$

$$159.8323 \text{ lb} \left(\frac{0.4536 \text{ Kg}}{1 \text{ lb}} \right) = 72.4999 \text{ Kg mezcla}$$

$$V = \frac{72.4999 \text{ Kg}}{7.5 \text{E}^{-4} \text{ Kg/cm}^3} = 96666.5333 \text{ cm}^3$$

$$V = 96666.5333 \text{ cm}^3 \left(\frac{0.0010 \text{ L}}{1 \text{ cm}^3} \right) = \underline{\underline{96.6665 \text{ L}}} \quad ; \text{ Se considera un un sobre espacio de 3 lts.}$$

$$t = \frac{1}{K C_{A0}} \left(\left(\frac{1}{1 - X_A} \right) \right)_{X_A=0}^{X_A=0.3}$$

$$t = \frac{1}{K C_{A0}} \left(\frac{1}{1-0.3} - \frac{1}{1-0} \right)$$

$$t = \frac{1}{K C_{A0}} (0.4286) = \frac{0.4286}{K C_{A0}}$$



$$t = \frac{0.4286}{17.4 \text{ cm}^3 / \text{gmol} * \text{min} (1.7442\text{E}^{-3} \text{ mol} / \text{cm}^3)} = \underline{\underline{14.1223 \text{ min}}}$$
$$= \underline{\underline{0.2354 \text{ horas}}}$$

PARA X= 0.6

$$\frac{1}{\text{KC}_{A0}} \left(\left(\frac{1}{1-X_A} \right) \right)_{X_A=0}^{X_A=0.6}$$

$$t = \frac{1}{\text{KC}_{A0}} \left(\frac{1}{1-0.6} - \frac{1}{1-0} \right)$$

$$t = \frac{1}{\text{KC}_{A0}} (1.5) = \frac{1.5}{\text{KC}_{A0}}$$

$$t = \frac{1.5}{17.4 \text{ cm}^3 / \text{gmol} * \text{min} (1.7442\text{E}^{-3} \text{ mol} / \text{cm}^3)} = \underline{\underline{49.4249 \text{ min}}}$$
$$= \underline{\underline{0.8237 \text{ horas}}}$$

PARA X= 0.75

$$\frac{1}{\text{KC}_{A0}} \left(\left(\frac{1}{1-X_A} \right) \right)_{X_A=0}^{X_A=0.75}$$

$$t = \frac{1}{\text{KC}_{A0}} \left(\frac{1}{1-0.75} - \frac{1}{1-0} \right)$$

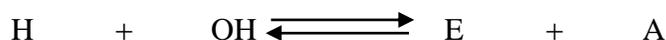
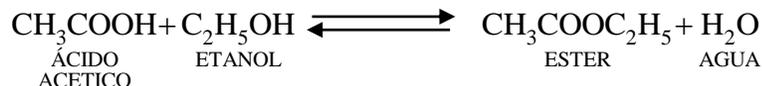
$$t = \frac{1}{\text{KC}_{A0}} (3) = \frac{3}{\text{KC}_{A0}}$$

$$t = \frac{3}{17.4 \text{ cm}^3 / \text{gmol} * \text{min} (1.7442\text{E}^{-3} \text{ mol} / \text{cm}^3)} = \underline{\underline{98.8498 \text{ min}}}$$
$$= \underline{\underline{1.6475 \text{ horas}}}$$



EJERCICIO 2.7.4.2

Para la siguiente reacción:



En presencia de H_2O y HCl como catalizador, la velocidad de esterificación en $\text{gmol/l}\cdot\text{min}$ del CH_3COOH y alcohol etílico a 100°C esta dada por la ecuación siguiente:

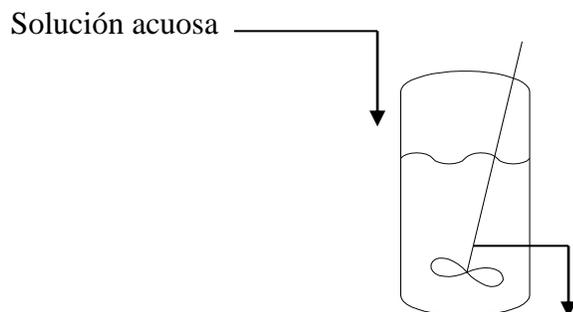
$$r = K C_{\text{H}} C_{\text{OH}} \quad K = 4.76 \text{ E}^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

la velocidad de reacción contra área o sea la hidrolisis del ester con la misma concentración del catalizador es la siguiente:

$$r' = K' C_{\text{E}} C_{\text{A}} \quad K = 1.63 \text{ E}^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

A) Un reactor batch se carga con 100 galones de una solución acuosa que contiene 200 libras de ácido acético, 400 lb $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y la misma concentración de HCl que es usa para tener las constantes de velocidad de reacción. ¿Cuál será la conversión de CH_3COOH a $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ después de 120 minutos de tiempo de reacción? La densidad se puede suponer acuosa igual a 8.7 lb / gal .

B) ¿Cuál será la conversión en el equilibrio?



$$t = -C_{\text{A}0} \int \frac{dx}{r_{\text{A}}} \quad \text{Ecuación (2-16)}$$

$$t = -C_{\text{A}0} \int_{X=0}^X \frac{dx}{r_{\text{A}}} = C_{\text{H}0} \int \frac{dx}{r_{\text{E}}} \quad (2-2-1)$$

$$r_{\text{E}} = r - r'$$



$$r_E = KC_H C_{OH} - K' C_E C_A \quad (2-2-2)$$

$$C_H = C_{H0}(1-X) \quad C_H = C_{H0} - C_{H0}X \quad C_{H0} - C_H = C_{H0}X \quad (2-2-3)$$

$$C_{H0} = C_{OH0} - (C_{H0} - C_H) = C_{OH0} - C_{H0}X \quad (2-2-4)$$

$$C_E = C_{E0} + (C_{H0} - C_H) = \overset{\text{al inicio } = 0}{C_{E0}} + C_{H0}X \quad (2-2-5)$$

$$C_A = C_{A0} + (C_{H0} - C_H) = C_{A0} + C_{H0}X \quad (2-2-6)$$

$$100 \text{ Galones de solución acuosa} \quad 200\text{lb}(\text{H}) \left(\frac{453.6\text{g}}{1 \text{ lb}} \right) \left(\frac{1\text{molH}}{60\text{g}} \right) = 1512\text{mol H}$$

$$100 \text{ Galones de solución acuosa} \quad 400\text{lb}(\text{OH}) \left(\frac{453.6\text{g}}{1 \text{ lb}} \right) \left(\frac{1\text{molOH}}{46\text{g}} \right) = 3944.3478\text{mol OH}$$

$$100 \text{ galones solución} (8.7\text{lb/gal}) = 870 \text{ lb de solución}$$

$$\text{lb}(\text{A}) = 870 \text{ lb} - 200 \text{ lb} - 400 \text{ lb} = 270 \text{ lb}$$

$$270 \text{ lb}(\text{A}) \left(\frac{453.6\text{g}}{1 \text{ lb}} \right) \left(\frac{1 \text{ molA}}{18\text{g}} \right) = 6804 \text{ mol A}$$

$$100 \text{ galones solución} \left(\frac{3.7854 \text{ lt}}{1 \text{ gal}} \right) = 378.54 \text{ lt solución}$$

$$C_{H0} = \frac{1512 \text{ mol H}}{378.54 \text{ lt}} = 3.9943 \text{ mol/lt}$$

$$C_{OH0} = \frac{3944.3478 \text{ mol OH}}{378.54 \text{ lt}} = 10.4199 \text{ mol/lt}$$

$$C_{A0} = \frac{6804 \text{ mol A}}{378.54 \text{ lt}} = 17.9743 \text{ mol/lt}$$



De la ecuación (2-2-3) a la (2-2-6), tenemos

$$C = 3.9943(1 - X) \quad (2-2-7)$$

$$C_{OH} = 10.4199 - 3.9943 X \quad (2-2-8)$$

$$C_E = 3.9943 X \quad (2-2-9)$$

$$C_A = 17.9743 - 3.9943 X \quad (2-2-10)$$

Sustituyendo de la ecuación (2-2-7) a la (2-2-10) en (2-2-2), tenemos:

$$r_E = 4.76E^{-4} [3.9943(1 - X)(10.4199 - 3.9943X)] - 1.63E^{-4} [3.9943X(17.9743 + 3.9943X)]$$

$$r_E = 4.76E^{-4} [(3.9943 - 3.9943X)(10.4199 - 3.9943X)] - 1.63E^{-4} [3.9943X(17.9743 + 3.9943X)]$$

$$r_E = 4.76E^{-4} [41.6202 - 15.9544X - 41.6202X + 15.9544X^2] - 1.63E^{-4} [71.7947X + 15.9544X^2]$$

$$r_E = 4.76E^{-4} [15.9544X^2 - 57.5746X + 41.6202] - 1.63E^{-4} [15.9544X^2 + 71.7947X]$$

$$r_E = 0.0076X^2 - 0.02274X + 0.0198 - 0.0026X^2 - 0.0117X$$

$$r_E = 0.0050X^2 - 0.0391X + 0.0198 \quad (2-2-11)$$

Sustituyendo (2-2-11) en (2-2-1)

$$t = C_{H0} \int \frac{dx}{r_E} = 3.9943 \int_{X=0}^X \frac{dx}{0.5E^{-2}X^2 - 3.91E^{-2}X + 1.98E^{-2}}$$

Resolviendo la integral por medio de la ecuación siguiente

$$\int_0^X \frac{dx}{ax^2 + bx + c} = \frac{1}{a(p-q)} \ln \left(\frac{q}{p} \frac{x-p}{x-q} \right)$$



$$p, q = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$\int_0^X \frac{dx}{0.5E^{-2}X^2 - 3.91E^{-2}X + 1.98E^{-2}}$$

$$p = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{3.91^{-2} + \sqrt{(3.91^{-2})^2 - 4(0.5^{-2})(1.98^{-2})}}{2(0.5^{-2})}$$

$$p = 7.2757$$

$$q = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{3.91^{-2} - \sqrt{(3.91^{-2})^2 - 4(0.5^{-2})(1.98^{-2})}}{2(0.5^{-2})}$$

$$q = 0.5443$$

$$\int_0^X \frac{dx}{0.5^{-2}X^2 - 3.91^{-2}x + 1.98^{-2}} = \frac{1}{0.5^{-2}(7.2757 - 0.5443)} \ln\left(\frac{0.5443}{7.2757} \frac{X - 7.2757}{X - 0.5443}\right)$$

$$= 29.7115 \ln\left(0.0748 \frac{X - 7.2757}{X - 0.5443}\right) \quad (2-2-12)$$

$$t = 3.9943(29.7115) \ln\left(0.0748 \frac{X - 7.2757}{X - 0.5443}\right)$$

Sustituyendo $t = 120$ min.

$$120 = 118.6766 \ln\left(0.0748 \frac{X - 7.2757}{X - 0.5443}\right) \Rightarrow \frac{120}{118.6766} = \ln\left(0.0748 \frac{X - 7.2757}{X - 0.5443}\right)$$

$$1.0112 = \ln\left(0.0748 \frac{X - 7.2757}{X - 0.5443}\right) \Rightarrow e^{1.0112} = 0.0748 \frac{X - 7.2757}{X - 0.5443}$$

$$2.7489 = 0.0748 \frac{X - 7.2757}{X - 0.5443} \Rightarrow \frac{2.7489}{0.0748} = \frac{X - 7.2757}{X - 0.5443}$$



$$36.75 = \frac{X - 7.2757}{X - 0.5443} \Rightarrow 36.75(X - 0.5443) = X - 7.2757$$

$$36.75X - 20.003 = X - 7.2757 \Rightarrow 36.75X - X = 20.03 - 7.2757$$

$$36.75X = 12.7273 \Rightarrow X = \frac{12.7273}{35.75}$$

$$X = 0.3560 \Rightarrow X = 35.60 \%$$

En el equilibrio $r = 0$

$$r_E = 0.5E^{-2} - 3.91E^{-2}X + 1.98E^{-2} = 0$$

Solución:

$$X_{eq} = 0.5443 \Rightarrow X_{eq} = 54.43 \%$$

C) Para 75 galones bajo las mismas condiciones en 2.5 hr cual sera la conversión

D) Cuanto tiempo se tarda en alcanzar el 45 % de conversión

E) Cuanta conversión se logra en 1 hr y 1.5 hrs

INCISO C

75 gal.

$t = 2.5 \text{ hr} \Rightarrow 150 \text{ min}$

$$75 \text{ galones} \left(8.7 \frac{\text{lb}}{\text{gal}} \right) = 652.5 \text{ lb de solución}$$

$$\text{lb(A)} = 652.5 \text{ lb} - 200 \text{ lb} - 400 \text{ lb} = 52.5 \text{ lb(A)}$$

$$52.5 \text{ lb(A)} \left(\frac{453.6 \text{ g}}{1 \text{ lb}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol(A)}}{18 \text{ g}} \right) = 1323 \text{ mol(A)}$$



$$75 \text{ gal solución} \left(\frac{3.7854 \text{ lts}}{1 \text{ gal}} \right) = 283.9050 \text{ lts de solución}$$

$$C_{H_0} = \frac{1512 \text{ mol}}{283.9050 \text{ lts}} = 5.3257 \text{ mol/lit}$$

$$C_{OH_0} = \frac{3944.3478 \text{ mol}}{283.9050 \text{ lts}} = 13.8932 \text{ mol/lit}$$

$$C_{A_0} = \frac{1323 \text{ mol}}{283.9050 \text{ lts}} = 4.66 \text{ mol/lit}$$

$$C_H = 5.3257(1 - X) = 5.3257 - 5.3257X$$

$$C_{OH} = 13.8932 - 5.3257X$$

$$C_E = 5.3257X$$

$$C_A = 4.66 + 5.3257X$$

$$r_E = 4.76^{-4} [(5.3257 - 5.3257X)(13.8932 - 5.3257X)] - 1.63^{-4} [5.3257X(4.66 + 5.3257X)]$$

$$r_E = 4.76^{-4} [73.9910 - 28.3631X - 73.9910X + 28.3631X^2] - 1.63^{-4} [24.8178X + 28.3631X^2]$$

$$r_E = 4.76^{-4} [28.3631X^2 - 102.3541X + 73.9910] - 1.63^{-4} [28.3631X^2 + 24.8178X]$$

$$r_E = 0.0135X^2 - 0.0487X + 0.0352 - 0.0046X^2 - 0.0040X$$

$$r_E = 0.0089X^2 - 0.0527X + 0.0352$$

$$t = 5.3257 \int_0^X \frac{dx}{0.89E^{-2}X^2 - 5.27E^{-2}X + 3.52E^{-2}}$$



Utilizando la siguiente ecuación, resolver la integral:

$$\int_0^x \frac{dx}{ax^2 + bx + c} = \frac{1}{a(p-q)} \ln \left(\frac{q}{p} \frac{x-p}{x-q} \right)$$

$$p, q = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$p = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{5.27^{-2} + \sqrt{(5.27^{-2})^2 - 4(0.89^{-2})(3.52^{-2})}}{2(0.89^{-2})}$$

$$\underline{\underline{p = 5.1540}}$$

$$q = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{5.27^{-2} - \sqrt{(5.27^{-2})^2 - 4(0.89^{-2})(3.52^{-2})}}{2(0.89^{-2})}$$

$$\underline{\underline{q = 0.7674}}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{0.89^{-2}X^2 - 5.27^{-2}X + 3.52^{-2}} = \frac{1}{0.89^{-2}(5.1540 - 0.7674)} \ln \left(\frac{0.7674}{5.1540} \frac{X - 5.1540}{X - 0.7674} \right)$$

$$= 25.6143 \ln \left(0.1489 \frac{X - 5.1540}{X - 0.7674} \right)$$

$$t = 5.3257(25.6143) \ln \left(0.1489 \frac{X - 5.1540}{X - 0.7674} \right)$$

$$\frac{150}{136.4141} = \ln \left(0.1489 \frac{X - 5.1540}{X - 0.7674} \right)$$



$$1.0996 = \ln\left(0.1489 \frac{X-5.1540}{X-0.7674}\right) \Rightarrow e^{1.0996} = 0.1489 \frac{X-5.1540}{X-0.7674}$$

$$\frac{3.0030}{0.1489} = \frac{X-5.1540}{X-0.7674} \Rightarrow 20.1679(X-0.7674) = X-5.1540$$

$$20.1679X - 15.4768 = X - 5.1540 \Rightarrow 20.1679X - X = 15.4768 - 5.1540$$

$$19.1679X = 10.3228 \Rightarrow X = \frac{10.3228}{19.1679}$$

$$\underline{\underline{X = 0.5385}} \Rightarrow \underline{\underline{X = 53.85 \%}}$$

Inciso d)

$$X = 0.45$$

$$t = ?$$

Para 100 galones

$$t = 118.6766 \ln\left(0.0748 \frac{X-7.2757}{X-0.5443}\right)$$

$$t = 118.6766 \ln\left(0.0748 \frac{0.45-7.2757}{0.45-0.5443}\right)$$

$$t = 200.4485 \text{ min.} \Rightarrow t = 200.4485 \cancel{\text{min.}} \left(\frac{1 \text{ hr}}{60 \cancel{\text{min.}}}\right) = 3.3408 \text{ hrs}$$

$$\underline{\underline{t = 3.3408 \text{ hrs}}}$$

Para 75 galones

$$t = 136.4141 \ln\left(0.1489 \frac{X-5.1540}{X-0.7674}\right)$$



$$t = 136.4141 \ln \left(0.1489 \frac{0.45 - 5.1540}{0.45 - 0.7674} \right)$$

$$t = 107.9752 \text{ min.} \Rightarrow t = 107.9752 \text{ min.} \left(\frac{1 \text{ hr}}{60 \text{ min.}} \right) = 1.7996 \text{ hrs}$$

$$\underline{\underline{t = 1.7996 \text{ hrs}}}$$

Inciso e)

$$t = 1 \text{ hr} \Rightarrow 60 \text{ min.}$$

$$t = 1.5 \text{ hrs} \Rightarrow 90 \text{ min.}$$

$$X = ?$$

100 galones

$$t = 118.6766 \ln \left(0.0748 \frac{X - 7.2757}{X - 0.5443} \right)$$

$$60 = 118.6766 \ln \left(0.0748 \frac{X - 7.2757}{X - 0.5443} \right)$$

$$X = 0.2263 \Rightarrow X = 22.63 \%$$

$$t = 118.6766 \ln \left(0.0748 \frac{X - 7.2757}{X - 0.5443} \right)$$

$$90 = 118.6766 \ln \left(0.0748 \frac{X - 7.2757}{X - 0.5443} \right)$$

$$X = 0.2999 \Rightarrow X = 29.99 \%$$



75 galones

$$t = 136.4141 \ln \left(0.1489 \frac{X - 5.1540}{X - 0.7674} \right)$$

$$60 = 136.4141 \ln \left(0.1489 \frac{X - 5.1540}{X - 0.7674} \right)$$

$$\underline{\underline{X = 0.3020 \quad \Rightarrow \quad X = 30.20 \%}}$$

$$t = 136.4141 \ln \left(0.1489 \frac{X - 5.1540}{X - 0.7674} \right)$$

$$90 = 136.4141 \ln \left(0.1489 \frac{X - 5.1540}{X - 0.7674} \right)$$

$$\underline{\underline{X = 0.4016 \quad \Rightarrow \quad X = 40.16 \%}}$$

EJERCICIO 2.7.4.3

La reacción de saponificación de sosa más acetato de etilo, que produce acetato de sodio y alcohol etílico es irreversible y de 2^{do} orden. Inicialmente se cargan a un reactor intermitente con concentraciones iguales de 0.1 molar y después de 15 minutos se logró una conversión del 18 %.

- A) Calcule el tiempo necesario para que se logre una conversión del 30 % si se cargan A y B al 0.2 molar.
- B) Calcule el volumen del reactor necesario para producir 50 Kg de acetato de sodio (CH₃COONa)
- C) Sí se cuenta con un reactor de 8 L ¿Qué se tiene que hacer para conservar los 50 Kg de acetato de sodio?

Las ecuaciones que se utilizan son:

$$t = -C_{A0} \int_0^X \frac{dx}{r_A} \quad \text{Ecuación (2-16)} \quad r = -KC_A^2 \quad \text{(Ecuación 1-49)}$$

$$C_A = C_{A0}(1-X) \quad \text{(Ecuación 1-40A)}$$

$$r = -KC_{A0}^2(1-X)^2 \quad \text{(Ecuación 2-37)}$$



Resolviendo el ejercicio y sustituyendo ecuaciones:

$$t = -C_{A0} \int_0^X \frac{dx}{-KC_{A0}^2(1-X)^2} = \frac{1}{KC_{A0}} \int_0^X \frac{dx}{(1-X)^2}$$

$$K = \frac{1}{t C_{A0}} \left(\frac{1}{1-X} - 1 \right) \quad \text{Cuando: } \begin{array}{l} t = 15 \text{ min} \\ X = 0.18 \\ C_{A0} = 0.1 \end{array}$$

$$K = \frac{1}{15(0.1)} \left(\frac{1}{1-0.18} - 1 \right) = 0.1463 \text{ cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{min.}$$

Respuesta inciso a)

$$t = \frac{\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}}{K} \quad C_A = C_{A0}(1-X) \quad \text{Cuando: } \begin{array}{l} X = 0.3 \\ C_{A0} = 0.2 \end{array}$$

$$C_A = 0.2(1-0.3) = 0.14$$

$$t = \frac{\frac{1}{0.14} - \frac{1}{0.2}}{0.1463} = 14.6470 \text{ min.}$$

$$14.6470 \text{ min.} \left(\frac{1 \text{ hr}}{60 \text{ min.}} \right) = 0.2441 \text{ hrs}$$

$$\underline{\underline{t = 0.2441 \text{ hrs}}}$$

Respuesta inciso b)

$$\begin{array}{l} m = 50 \text{ Kg} \\ P.M = 82 \text{ Kg/mol} \end{array}$$



$$n = m \cdot PM = 50 \text{ Kg} \left(\frac{1 \text{ mol}}{82 \text{ Kg}} \right) = 0.6098 \text{ moles}$$

$$V = \frac{n}{C_C} \quad C_c = \overset{\text{al inicio es } 0}{\cancel{C_{C0}}} + C_{A0} X$$
$$C_C = C_{A0} X$$

$$V = \frac{n}{C_{A0} X} = \frac{0.6098 \text{ mol}}{0.2 \text{ mol/l} (0.3)} = 10.1633 \text{ lts}$$

Respuesta inciso c)

$$V = 8 \text{ lts}$$

$$C_C = C_{C0} + C_{A0} X \quad \text{al inicio } C_{C0} = 0$$

$$C_C = C_{A0} X \quad \Rightarrow \quad X = \frac{C_C}{C_{A0}}$$

$$C_C = \frac{n}{V} = \frac{0.6098 \text{ mol}}{8 \text{ lts}} = 0.0762 \text{ mol/l}$$

$$X = \frac{C_C}{C_{A0}} = \frac{0.0762 \text{ mol/l}}{0.2 \text{ mol/l}} = 0.3810$$

$$C_A = C_{A0} (1 - X) = 0.2 \text{ mol/l} (1 - 0.3810) = 0.1238 \text{ mol/l}$$

$$t = \frac{\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}}{K} = \frac{\frac{1}{0.1238} - \frac{1}{0.2}}{0.1463}$$

$$t = 21.0358 \text{ min.} \left(\frac{1 \text{ hr}}{60 \text{ min.}} \right) = 0.3506 \text{ hrs}$$

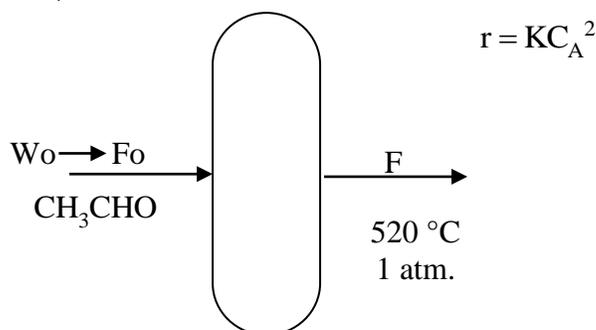
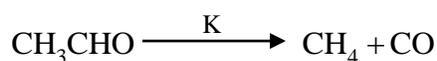
$$t = 0.3506 \text{ hrs}$$



EJERCICIO 2.7.4.4

Se requiere descomponer acetaldehído a 520 °C y 1 atm. En un reactor de tanque agitado de flujo continuo. La reacción es irreversible y de 2^{do} orden respecto al acetaldehído. La constante de velocidad a esta temperatura es de 0.43 m³/Kmol*seg. Y el flujo másico en la entrada es de 0.1 Kg/seg de acetaldehído puro.

- A) Calcular el volumen del reactor necesario para obtener un 35 % de descomposición.
B) Calcular el volumen para obtener un 90 % de descomposición.
C) Calcular el volumen para tener un 35 % y 90 %; para obtener una reacción de 1^{er} orden



Respuesta inciso a)

$$V @ X = 0.35$$

R.C.T.A.

$$C_{A0}Q_0 - C_A Q = rv \quad (2-38)$$

$$F_{A0} - F_A = rv \quad (2-39)$$

$$X = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} \quad (2-40)$$

De la ecuación (2-40) despejamos F_A

$$F_A = F_{A0} - F_{A0}X \quad (2-41)$$

Sustituir (2-41) en (2-39)



$$\cancel{F_{A0}} - \cancel{F_{A0}} + F_{A0}X = rv \quad \Rightarrow \quad F_{A0}X = rv \quad \Rightarrow \quad v = \frac{F_{A0}X}{r}$$

$$v = \frac{F_{A0}X}{XC_A^2} \quad (2-42)$$

$$C_A = \frac{P_A}{RT} = \frac{Y_A P_T}{RT} \quad (2-43)$$

$$\left. \begin{aligned} F_A &= F_{A0}(1-X) = F_{A0} - \cancel{F_{A0}X} \\ F_B &= \cancel{F_{B0}} + \cancel{F_{A0}X} \\ F_C &= \cancel{F_{C0}} + F_{A0}X \end{aligned} \right\} F_T = F_{A0} + F_{A0}X = F_{A0}(1+X)$$

$$Y_A = \frac{F_A}{F_T} = \frac{F_{A0}(1-X)}{F_{A0}(1+X)} = \frac{(1-X)}{(1+X)} \quad (2-44)$$

Sustituir (2-44) en (2-43)

$$C_A = \frac{(1-X)}{(1+X)} \frac{P_T}{RT} \quad \Rightarrow \quad C_A^2 = \left(\frac{1-X}{1+X} \frac{P_T}{RT} \right)^2 \quad (2-45)$$

Sustituir (2-45) en (2-42)

$$V = \frac{F_{A0}X}{K \left(\frac{1-X}{1+X} \frac{P_T}{RT} \right)^2}$$

$$F_{A0} = \frac{W_0}{PM}$$

$$F_{A0} = 0.1 \frac{\text{Kg}}{\text{seg}} \left(\frac{100\text{g}}{1 \text{ Kg}} \right) \left(\frac{1 \text{ g mol}}{44 \text{ g}} \right) = 2.2727 \text{ gmol/seg}$$

$$K = 0.43 \frac{\text{m}^3}{\text{Kmol} \cdot \text{seg}} \quad \Rightarrow \quad 0.43 \frac{\text{lt}}{\text{gmol} \cdot \text{seg}}$$



$$V = \frac{2.2727 \text{ gmol/seg}(0.35)}{0.43 \frac{\text{lt}}{\text{gmol}} \left(\frac{1-0.35}{1+0.35} \frac{1 \text{ atm}}{0.082 \text{ lt} \cdot \text{atm} / \text{gmol} \cdot \text{K}(793\text{K})} \right)^2}$$

$$V = 33740.8954 \text{ lts}$$

Respuesta inciso b)

V @ X = 0.90

$$V = \frac{2.2727 \text{ gmol/seg}(0.9)}{0.43 \frac{\text{lt}}{\text{gmol}} \left(\frac{1-0.9}{1+0.9} \frac{1 \text{ atm}}{0.082 \text{ lt} \cdot \text{atm} / \text{gmol} \cdot \text{K}(793\text{K})} \right)^2}$$

$$V = 7261016.8923 \text{ lts}$$

Respuesta inciso c)

V @ X = 0.35 y X = 0.90 para 1^{er} orden

$$V = \frac{F_{A0} X}{K \left(\frac{1-X}{1+X} \frac{P_T}{RT} \right)}$$

$$V = \frac{2.2727 \text{ gmol/seg}(0.35)}{0.43 \frac{\text{lt}}{\text{gmol}} \left(\frac{1-0.35}{1+0.35} \frac{1 \text{ atm}}{0.082 \text{ lt} \cdot \text{atm} / \text{gmol} \cdot \text{K}(793\text{K})} \right)}$$

$$V = 249.8326 \text{ lts}$$

$$V = \frac{2.2727 \text{ gmol/seg}(0.9)}{0.43 \frac{\text{lt}}{\text{gmol}} \left(\frac{1-0.9}{1+0.9} \frac{1 \text{ atm}}{0.082 \text{ lt} \cdot \text{atm} / \text{gmol} \cdot \text{K}(793\text{K})} \right)}$$

$$V = 5877.0151 \text{ lts}$$



EJERCICIO 2.7.4.5

Se efectúa la hidrólisis del anhídrido acético en un R.C.T.A. para un volumen de 1800 cm^3 a temperatura de $10 - 40 \text{ }^\circ\text{C}$. En la tabla siguiente se muestran las concentraciones de anhídrido a la entrada del reactor en mol/cm^3 y las respectivas velocidades volumétricas de flujo de alimentación.

Concentración del anhídrido a la entrada (mol/cm^3)	Q (cm^3/min)	T $^\circ\text{C}$
1.08 E^{-4}	555	10
1.08 E^{-4}	378	15
1.08 E^{-4}	582	25
1.08 E^{-4}	88.5	40

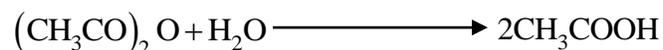
Las determinaciones de la velocidad de reacción se hicieron a partir de datos obtenidos en experimentos efectuados en reactores intermitentes, las cuales dieron como resultado las siguientes ecuaciones de 1^{er} orden para la velocidad de reacción.

$$r_{\text{gmol}/\text{cm}^3 \cdot \text{min.}} = \begin{cases} 0.0567 C_A @ 10^\circ\text{C} \\ 0.0806 C_A @ 15^\circ\text{C} \\ 0.1580 C_A @ 25^\circ\text{C} \\ 0.380 C_A @ 40^\circ\text{C} \end{cases}$$

Donde C_A es la concentración del anhídrido acético en gmol/cm^3

En todos los casos la temperatura de alimentación fue la misma en la mezcla reaccionante.

- A) Calcule el % de hidrólisis para cada corrida
- B) Calcule la concentración de C_A a la salida del reactor



Para un R.C.T.A.

$$C_{A0}Q_0 - C_A Q = rV \quad \text{donde} \quad Q = \text{cte.}$$

$$X = f(C_{A0}, C_A, Q)$$

$$C_{A0} - C_A = r \frac{V}{Q} \Rightarrow C_{A0} - C_A = r\theta \quad (2-46)$$



$$r = KC_A \quad (2-47)$$

$$C_A = C_{A0}(1-X) \quad (2-47A)$$

$$C_{A0} - C_A = C_{A0}X \quad (2-48)$$

Sustituir (2-47) en (2-46)

$$C_{A0} - C_A = KC_A\theta \quad \Rightarrow \quad C_{A0} = KC_A\theta + C_A \quad \Rightarrow \quad C_{A0} = (K\theta + 1)C_A$$

$$C_A = \frac{C_{A0}}{K\theta + 1} \quad (2-49)$$

Igualar la ecuación (2-47A) con la (2-49)

$$C_{A0}(1-X) = \frac{C_{A0}}{K\theta + 1} \quad \Rightarrow \quad 1-X = \frac{1}{K\theta + 1}$$

$$X = 1 - \frac{1}{K\theta + 1}$$

PARA 10 °C

$$Q = 555 \text{ cm}^3 / \text{min.}$$

$$K = 0.0567 \text{ gmol} / \text{cm}^3 \text{ min}$$

$$V = 1800 \text{ cm}^3$$

Respuesta inciso a) y b) para 10 °C

$$\theta = \frac{V}{Q} = \frac{1800 \text{ cm}^3}{555 \text{ cm}^3 / \text{min}} = 3.2432 \text{ min}$$

$$X = 1 - \frac{1}{0.0567(3.2432) + 1} = 0.1553 \quad \Rightarrow \quad 15.53\%$$

$$C_A = 1.08E^{-4}(1 - 0.1553) = 9.1228E^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

Respuesta inciso a) y b) para 15 °C

$$\theta = \frac{V}{Q} = \frac{1800 \text{ cm}^3}{378 \text{ cm}^3 / \text{min}} = 4.7619 \text{ min}$$



$$X = 1 - \frac{1}{0.0806(4.7619) + 1} = 0.2774 \Rightarrow 27.74\%$$

$$C_A = 2.1E^{-4}(1 - 0.2774) = 1.5175E^{-4} \text{ mol/cm}^3$$

Respuesta inciso a) y b) para 25 °C

$$\theta = \frac{V}{Q} = \frac{1800 \text{ cm}^3}{582 \text{ cm}^3/\text{min}} = 3.0928 \text{ min}$$

$$X = 1 - \frac{1}{0.1580(3.0928) + 1} = 0.3283 \Rightarrow 32.83\%$$

$$C_A = 1.4E^{-4}(1 - 0.3283) = 9.4038E^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

Respuesta inciso a) y b) para 40 °C

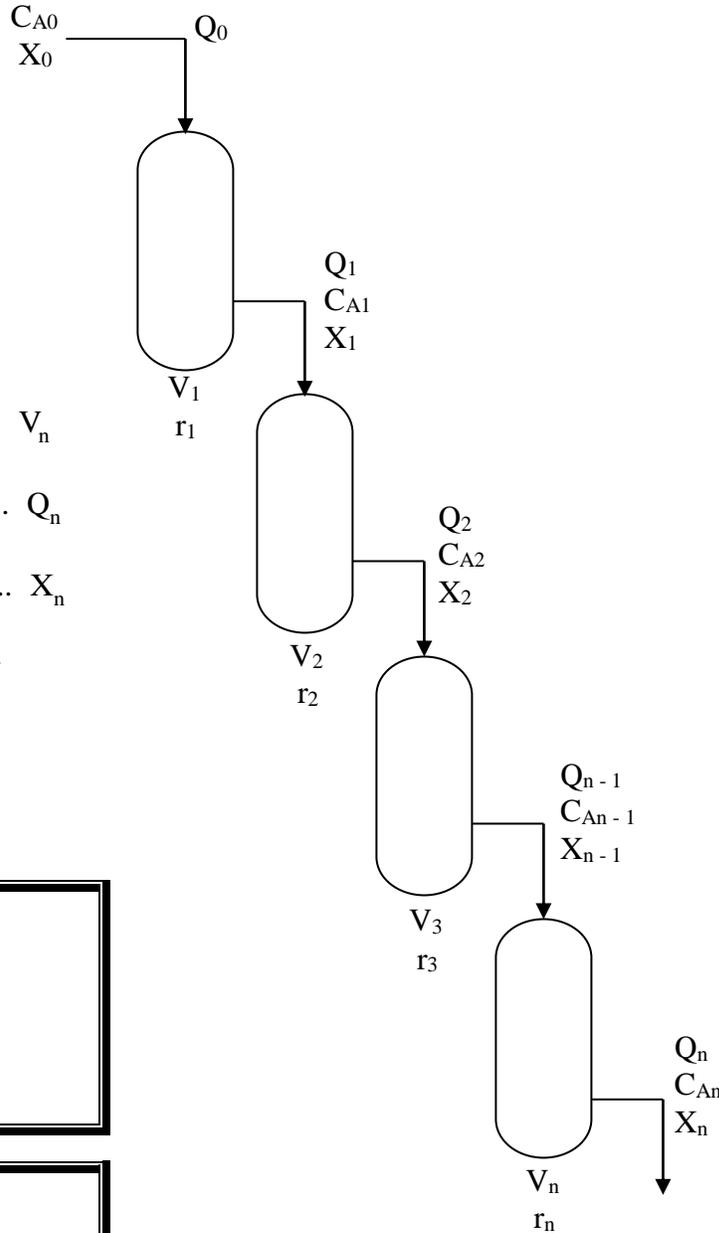
$$\theta = \frac{V}{Q} = \frac{1800 \text{ cm}^3}{88.5 \text{ cm}^3/\text{min}} = 20.3390 \text{ min}$$

$$X = 1 - \frac{1}{0.380(20.3390) + 1} = 0.8854 \Rightarrow 88.54\%$$

$$C_A = 2.02E^{-4}(1 - 0.8854) = 2.3149E^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

**R.C.T.A. (REACTOR DE TANQUE CON AGITACIÓN CONTINUA) EN CASCADA**

Se considera un R.C.T.A. en cascada como el siguiente:



$$V_1 = V_2 = V_3 = \dots V_n$$

$$Q_1 = Q_2 = Q_3 = \dots Q_n$$

$$X_1 = X_2 = X_3 = \dots X_n$$

$$C_{Ae}Q_e - C_AQ = rv$$

$$C_{Ae} - C_A = r\theta$$

$$C_{Ae}X = r\theta$$

$$\theta = \frac{C_{Ae}X_i}{r_i}$$

$$X_T = 1 - \frac{1}{(K\theta + 1)^n}$$

**EJERCICIO 2.7.4.6**

La reacción $A + B \longrightarrow$ productos se lleva a cabo en solución y es de 2^{do} orden e irreversible. Las concentraciones de A y B son iguales y no hay cambio de densidad; se requiere una conversión del 99% y en experimentos de laboratorio en un reactor intermitente mostrarán que esta se obtiene en 10 minutos.

¿Cuál es el tiempo de residencia necesario para:

- A) Un tanque continuo agitado
- B) Para dos tanques en serie de igual volumen

Respuesta inciso a)

$$C_{A0}Q_0 - C_A Q = rv \quad (\text{Ecuación 2-38})$$

$$C_{A0} - C_A = r\theta \quad (\text{Ecuación 2-21})$$

$$C_{A0}X = r\theta \quad \Rightarrow \quad \theta = \frac{C_{A0}X}{r} \quad (2-50)$$

$$r = KC_A^2 = KC_{A0}^2(1-X)^2 \quad (\text{Ecuación 2-37})$$

Sustituyendo las ecuaciones anteriores

$$\theta = \frac{C_{A0}X}{KC_{A0}^2(1-X)^2} = \frac{X}{KC_{A0}(1-X)^2}$$

$$K = \frac{\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}}{t} = \frac{\frac{1}{C_{A0}(1-X)} - \frac{1}{C_{A0}}}{t} = \frac{(1-X)^{-1} - 1}{C_{A0}t}$$

$$KC_{A0} = \frac{(1-X)^{-1} - 1}{t} = \frac{(1-0.99)^{-1} - 1}{10} = 9.9 \text{ lt/mol*min}$$

$$\theta = \frac{0.99}{9.9 \text{ lt/mol*min}(1-0.99)^2} = 1000 \text{ min.}$$



Respuesta inciso b)

$$\theta_1 = \frac{C_{A0}X_1}{r_1} \quad \theta_2 = \frac{C_{A0}X_2}{r_2}$$

$$r_1 = KC_{A1}^2 \quad r_2 = KC_{A2}^2$$

$$C_A = C_{A0}(1-X) \Rightarrow C_A = C_{A0} - C_{A0}X$$

$$C_{A1} = C_{A0} - C_{A0}X_1$$

$$C_{A1} = C_{A0} - C_{A0}X_1$$

$$C_{A2} = C_{A1} - C_{A0}X_2 \Rightarrow C_{A2} = C_{A0} - C_{A0}X_1 - C_{A0}X_2$$

$$C_{A2} = C_{A0}(1-X_1-X_2)$$

$$r_1 = KC_{A0}^2(1-X_1)^2 \quad r_2 = KC_{A0}^2(1-X_1-X_2)^2$$

$$\theta_1 = \frac{C_{A0}X_1}{KC_{A0}^2(1-X_1)^2} = \frac{X_1}{KC_{A0}(1-X_1)^2}$$

$$\theta_2 = \frac{C_{A0}X_2}{KC_{A0}^2(1-X_1-X_2)^2}$$

$$X_T = X_1 + X_2 = 0.99 \Rightarrow X_2 = 0.99 - X_1$$

$$\theta_2 = \frac{X_2}{KC_{A0}(1-X_1-X_2)^2} = \frac{0.99 - X_1}{KC_{A0}(1-0.99)^2}$$

Igualando θ_1 y θ_2

$$\frac{X_1}{KC_{A0}(1-X_1)^2} = \frac{0.99 - X_1}{KC_{A0}(1-0.99)^2}$$

$$\frac{X_1}{(1-X_1)^2} = \frac{0.99 - X_1}{(1-0.99)^2}$$



Despejando X_1

$$\frac{X_1}{(1-X_1)^2} = \frac{0.99-X_1}{0.0001} \Rightarrow 0.0001X_1 = (0.99-X_1)(1-X_1)^2$$

$$0.0001 X_1 = (0.99 - X_1)[(1 - X_1)(1 - X_1)]$$

$$0.0001 X_1 = (0.99 - X_1)[(1 - X_1 - X_1 + X_1^2)]$$

$$0.0001 X_1 = (0.99 - X_1)[(1 - 2X_1 + X_1^2)]$$

$$0.0001 X_1 = 0.99 - 1.98X_1 + 0.99X_1^2 - X_1 + 2X_1^2 - X_1^3$$

$$0.0001 X_1 = 0.99 - 2.98X_1 + 2.99X_1^2 - X_1^3$$

$$-X_1^3 + 2.99X_1^2 - 2.9801X_1 + 0.99 = 0$$

$$X_1 = 0.9508$$

$$X_2 = 0.99 - 0.9508 = 0.0392$$

$$\theta_1 = \frac{0.9508}{9.9(1-0.9508)^2} = 39.6756 \text{ min.}$$

$$\theta_2 = \frac{0.99-0.9508}{9.9(1-0.99)^2} = 39.5960 \text{ min.}$$



EJERCICIO 2.7.4.7

Se requiere producir 300 millones de libras de etileno por año en un reactor de flujo piston mediante el craquin de una corriente de alimentación de etano puro. La reacción es irreversible y elemental. Se desea alcanzar un 80 % de conversión de etano operando el reactor isotermicamente a 1100 K y una presión de 6 atm. La cte. de reacción se determina experimentalmente a 1000 K, obteniéndose un valor de $K = 0.072 \text{ seg}^{-1}$. La reacción tiene una energía de activación de 82 Kcal/gmol.

A) Determine el volumen del reactor

B) Determine el volumen del reactor que se requiere para producir 180 millones de libras de etileno por año con una conversión del 85 %

$$-r = 0.072 C_A$$



$$V = -F_{A0} \int_0^X \frac{dx}{r_A} \quad (\text{Ecuación 2-36}) \quad -r = KC_A \quad (\text{Ecuación 1-41})$$

$$F_A = Q_A C_A \quad \Rightarrow \quad C_A = \frac{F_A}{Q_A} \quad F_A = F_{A0} (1 - X_A) \quad (2-51)$$

$$F_{A0} = Q_{A0} C_{A0} \quad \Rightarrow \quad C_{A0} = \frac{F_{A0}}{Q_{A0}} \quad (2-52)$$

$$Q_A = Q_{A0} (1 + \xi X) \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad \text{Ecuación para calcular el flujo volumetrico de una reacción en fase gas} \quad (2-53)$$

$$Q_A = Q_{A0} (1 + \xi X) \quad (2-54)$$

$$C_A = \frac{F_A}{Q_A} = \frac{F_{A0} (1 - X_A)}{Q_{A0} (1 + \xi X)} = C_{A0} \frac{(1 - X_A)}{(1 + \xi X)} \quad (2-55)$$

$$\xi = \frac{n_P - n_R}{n_R} = \frac{2 - 1}{1} = 1$$



Sustituyendo la ecuación (2-55) en (1-41)

$$-r = KC_{A0} \frac{(1-X_A)}{(1+\xi X_A)} \quad (2-56)$$

Respuesta al inciso a)

$$V = F_{A0} \int \frac{dx}{KC_{A0} \frac{1-X_A}{1+\xi X_A}} = \frac{F_{A0}}{KC_{A0}} \int_0^X \frac{1+\xi X_A}{1-X_A} dx$$

$$= \frac{F_{A0}}{KC_{A0}} \left[(1+\xi) \ln \frac{1}{1-X} - \xi X \right]$$



Descomposición de A

$$F_A = F_{A0}(1-X_A) \quad \Rightarrow \quad F_A = F_{A0} - F_{A0}X \quad \Rightarrow \quad F_{A0}X = F_{A0} - F_A$$

$$F_B = 300,000,000 \text{ lb/año}$$

$$F_B = \cancel{F_{B0}} + F_{A0}X \quad \Rightarrow \quad F_{A0} = \frac{F_B}{X}$$

$$F_{A0} = \frac{300,000,000}{0.8} = 375,000,000 \text{ lb/año}$$

$$P.M._{C_2H_6} = 30 \frac{g}{mol} \left(\frac{1 \text{ lb}}{453.59237 \text{ g}} \right) = 0.0661 \text{ lb/mol.}$$

$$F_{A0} = 375,000,000 \frac{lb}{año} \left(\frac{1 \text{ mol.}}{0.0661 \text{ lb}} \right) \left(\frac{1 \text{ año}}{3.1556926E^{-7} \text{ seg.}} \right)$$



$$F_{A0} = 179.7774 \text{ mol/seg.}$$

$$C_{A0} = Y_{A0} \frac{P}{RT} = (1) \frac{6 \text{ atm.}}{0.082 \text{ lt} * \text{atm} / \text{mol} * \text{k} (1100 \text{ k})} = 0.0665 \text{ mol/lt}$$

$$K(T_2) = K(T_1) e^{E/R((1/T_1)-(1/T_2))}$$

$$E = 82 \frac{\text{Kcal.}}{\text{gmol.}} \left(\frac{1000 \text{ cal.}}{1 \text{ Kcal}} \right) = 82000 \frac{\text{cal}}{\text{gmol.}}$$

$$r = 1.9872 \frac{\text{cal.}}{\text{gmol} * \text{K}}$$

$$K(1100) = 0.072 \text{ seg}^{-1} e^{\left(\frac{82000 \text{ cal/gmol.}}{1.9872 \text{ cal/gmol} * \text{K}} \right) \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{1100} \right)}$$

$$K(1100) = 3.0654 \text{ seg}^{-1}$$

$$V = \frac{F_{A0}}{KC_{A0}} \left[(1 + \xi) \left(\ln \frac{1}{1 - X} \right) - \xi X \right]$$

$$V = \frac{179.7774 \text{ mol/seg}}{3.0654 \text{ seg}^{-1} (0.0665 \text{ mol/lt})} \left[(1+1) \left(\ln \frac{1}{1-0.8} \right) - (1*0.8) \right]$$

$$V = 2133.2407 \text{ lts.}$$

Respuesta inciso b)

$$F_B = 180,000,000 \text{ lb/año}$$

$$X = 0.85$$

$$F_{A0} = \frac{F_B}{X} = \frac{180,000,000 \text{ lb/año}}{0.85} = 211764705.882 \text{ lb/año}$$



$$F_{A0} = 211764705.882 \text{ mol/año} \left(\frac{1 \text{ mol}}{0.0661 \text{ mol}} \right) \left(\frac{1 \text{ año}}{3.1556926 \text{ E}^7 \text{ seg}} \right)$$

$$F_{A0} = 101.5214 \text{ mol/seg}$$

$$V = \frac{101.5214 \text{ mol/seg}}{3.0654 \text{ seg}^{-1} (0.0665 \text{ mol/lts})} \left[(1+1) \left(\ln \frac{1}{1-0.85} \right) - (1*0.85) \right]$$

$$V = 1466.2972 \text{ lts}$$

EJERCICIO 2.7.4.8

La descomposición de la fosfamida en fase gaseosa homogénea transcurre a 650 °C, según la reacción siguiente:



Con la Ecuación cinética de 1^{er} orden: $-r = 10 \text{ h}^{-1} C_{\text{PH}_3}$

A) Calcule el volumen del reactor de flujo con pistón si las condiciones de operación son 650 °C y 4.6 atm para una conversión del 80 % si la alimentación de PH₃ son de 1800 gmol/h

B) Calcule el volumen para 680 °C, 5 atm y 1600 gmol/h con una conversión del 65 %.

Respuesta inciso a)

$$T = 650 \text{ °C} = 923 \text{ K}$$

$$X = 0.8$$

$$-r = 10 \text{ h}^{-1} C_{\text{PH}_3}$$

$$P = 4.6 \text{ atm}$$

$$F_{A0} = 1800 \text{ gmol/hr}$$



Por analogía del problema anterior

$$C_{A0} = Y_{A0} \frac{P}{RT} = (1) \frac{(4.6 \text{ atm})}{0.082 \text{ atm} / \text{mol} * \text{K} (923 \text{ K})} = 0.0608 \text{ mol/lit}$$

$$\xi = \frac{n_P - n_R}{n_R} = \frac{7-4}{4} = 0.75$$

$$V = \frac{1800 \text{ mol} / \text{h}}{10 \text{ h}^{-1} (0.0608 \text{ mol} / \text{lit})} \left[(1+0.75) \left(\ln \frac{1}{1-0.8} \right) - (0.75 * 0.8) \right]$$

$$V = 6562.0550 \text{ lts.}$$

Respuesta inciso b)

$$T = 680^\circ\text{C} = 953 \text{ K}$$

$$P = 5 \text{ atm}$$

$$F_{A0} = 1600 \text{ gmol/h}$$

$$X = 0.65$$

$$C_{A0} = (1) \frac{5 \text{ atm}}{0.082 \text{ lit} * \text{atm} / \text{mol} * \text{K} (953 \text{ K})} = 0.064 \text{ mol/lit}$$

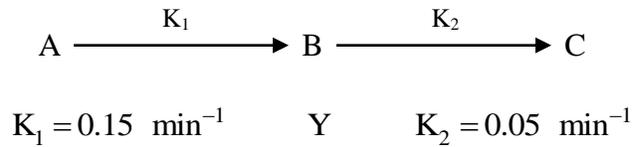
$$V = \frac{1600 \text{ gmol/h}}{10 \text{ h}^{-1} (0.0640 \text{ mol/lit})} \left[(1+0.75) \left(\ln \frac{1}{1-0.65} \right) - (0.75 * 0.65) \right]$$

$$V = 3374.2218 \text{ lts}$$



EJERCICIO 2.7.4.9

Las siguientes reacciones son irreversibles de 1^{er} orden ocurren a densidad constante



El sistema de reacción se analiza en reactores de flujo continuo con una alimentación de $5 \text{ ft}^3 / \text{min}$ y una concentración $C_A = C_{A0}$ Y $C_B = C_C = 0$

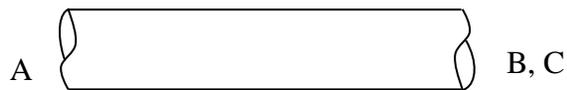
A) Calcular la producción de B como función de la concentración inicial de A para un reactor tubular de 10 ft^3 .

B) Calcular el volumen de un reactor tubular para lograr la máxima concentración de B.

Respuesta inciso a)

$$P = QC_B \quad (2-57)$$

$$C_B = f(C_{A0})$$



$$r_A = K_1 C_A$$
$$r_B = K_1 C_A - K_2 C_B$$

$$r_A dv = -QdC_A \quad (2-58)$$

$$r_B dv = QdC_B \quad (2-59)$$

NOTA:

$$C_A = f(C_{A0})$$

involucrar C_A en r_B

$$C_B = f(C_{A0})$$

De la ecuación (2-58)



$$dv = \frac{-Q}{r_A} dC_A \quad \Rightarrow \quad dv = \frac{-Q}{K_1} \frac{dC_A}{C_A}$$
$$\int_0^V dv = \frac{-Q}{K_1} \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} \quad \Rightarrow \quad v = \frac{Q}{K_1} [\ln C_A - \ln C_{A0}]$$

$$v = \frac{Q}{K_1} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} \quad \Rightarrow \quad \frac{K_1 V}{Q} = \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$$

$$e^{\frac{K_1 V}{Q}} = \frac{C_{A0}}{C_A} \quad \Rightarrow \quad C_A = \frac{C_{A0}}{e^{\frac{K_1 V}{Q}}}$$

$$C_A = C_{A0} e^{-\frac{K_1 V}{Q}} \quad (2-60)$$

Introducir la ecuación (2-60) en r_B

$$r_B = K_1 C_{A0} e^{-\frac{K_1 V}{Q}} - K_2 C_B \quad (2-61)$$

Sustituir la ecuación (2-61) en (2-59)

$$\left(K_1 C_{A0} e^{-\frac{K_1 V}{Q}} - K_2 C_B \right) dv = Q dC_B$$

$$\frac{K_1 C_{A0}}{Q} e^{-\frac{K_1 V}{Q}} - \frac{K_2}{Q} C_B = \frac{dC_B}{dv}$$

$$\frac{dC_B}{dv} + \frac{K_2}{Q} C_B = \frac{K_1 C_{A0}}{Q} e^{-\frac{K_1 V}{Q}}$$

$$f' + Pf = \phi(V) \quad \text{Ecuación diferencial lineal de 1er orden} \quad (2-62)$$

$$P = \frac{K_2}{Q} \quad \phi(V) = \frac{K_1 C_{A0}}{Q} e^{-\frac{K_1 V}{Q}}$$

$$C_B \frac{1}{\mu(V)} \left[\int \mu(V) \phi(V) dv + C \right]$$



$$\mu(V) = e^{\int P dv} = e^{\int \frac{K_2}{Q} dv} = e^{\frac{K_2}{Q} V}$$

$$C_B = \frac{1}{e^{\frac{K_2}{Q} V}} \left[\int e^{\frac{K_2}{Q} V} \frac{K_1 C_{A0}}{Q} e^{-\frac{K_1}{Q} V} dv + C \right]$$

$$C_B = e^{-\frac{K_2}{Q} V} \left[\frac{K_1 C_{A0}}{Q} \int e^{\frac{K_2}{Q} V} e^{-\frac{K_1}{Q} V} dv + C \right]$$

$$C_B = e^{-\frac{K_2}{Q} V} \left[\frac{K_1 C_{A0}}{Q} \int e^{\frac{V}{Q}(K_2 - K_1)} dv + C \right]$$

$$\int e^{f(X)} = \frac{1}{f'(X)} e^{f(X)} \quad \text{derivada } e^{\left(\frac{K_2 - K_1}{Q}\right)V}$$

$$\int e^{2X} = \frac{1}{2} e^{2X}$$

$$C_B = e^{-\frac{K_2}{Q} V} \left[\frac{K_1 C_{A0}}{Q} \left(\frac{1}{\frac{K_2 - K_1}{Q}} e^{\frac{V}{Q}(K_2 - K_1)} \right) + C \right]$$

$$C_B = e^{-\frac{K_2}{Q} V} \left[\frac{K_1 C_{A0}}{Q} \left(\frac{Q}{K_2 - K_1} e^{\frac{V}{Q}(K_2 - K_1)} \right) + C \right]$$

$$C_B = e^{-\frac{K_2}{Q} V} \left[\frac{K_1 C_{A0}}{K_2 - K_1} e^{\frac{V}{Q}(K_2 - K_1)} + C \right]$$

$$C_B = \frac{K_1 C_{A0}}{K_2 - K_1} e^{-\frac{K_2}{Q} V} e^{\frac{V}{Q}(K_2 - K_1)} + C e^{-\frac{K_2}{Q} V}$$

$$C_B = \frac{K_1 C_{A0}}{K_2 - K_1} e^{-\frac{K_1}{Q} V} + C e^{-\frac{K_2}{Q} V}$$

Para calcular C se evalúa la ecuación con $C_B = 0$ cuando $V = 0$

$$0 = \frac{K_1 C_{A0}}{K_2 - K_1} + C \quad \Rightarrow \quad C = - \frac{K_1 C_{A0}}{K_2 - K_1}$$



$$C_B = \frac{K_1 C_{A0}}{K_2 - K_1} e^{-\frac{K_1 V}{Q}} - \frac{K_1 C_{A0}}{K_2 - K_1} e^{-\frac{K_2 V}{Q}}$$

$$C_B = \frac{K_1 C_{A0}}{K_2 - K_1} \left[e^{-\frac{K_1 V}{Q}} - e^{-\frac{K_2 V}{Q}} \right]$$

$$C_B = \frac{0.15(C_{A0})}{0.05 - 0.15} \left[e^{-\frac{0.15(10)}{5}} - e^{-\frac{0.05(10)}{5}} \right]$$

$$C_B = -1.5(C_{A0}) [0.7408 - 0.9048]$$

$$C_B = 0.2460(C_{A0})$$

Respuesta inciso b)

Sustituir el valor de C_B en la ecuación (2-57)

$$P_B = 5(0.2460(C_{A0})) = 1.23(C_{A0})$$

$$P_B = \Psi C_{A0} \quad ; \quad \Psi = f(V, Q)$$

Para encontrar V_{\max} se sabe que:

$$\frac{dC_B}{dv} = 0$$

$$\frac{dC_B}{dv} = 0 = \frac{K_1 C_{A0}}{K_2 - K_1} \left(-\frac{K_1}{Q} \right) e^{-\frac{K_1 V}{Q}} + \frac{K_1 C_{A0}}{K_2 - K_1} \left(\frac{K_2}{Q} \right) e^{-\frac{K_2 V}{Q}}$$

$$\frac{\cancel{K_1 C_{A0}}}{K_2 - K_1} \left(\frac{K_1}{Q} \right) e^{-\frac{K_1 V}{Q}} = \frac{\cancel{K_1 C_{A0}}}{K_2 - K_1} \left(\frac{K_2}{Q} \right) e^{-\frac{K_2 V}{Q}}$$

$$\left(\frac{K_1}{Q} \right) e^{-\frac{K_1 V}{Q}} = \left(\frac{K_2}{Q} \right) e^{-\frac{K_2 V}{Q}}$$



$$\frac{K_1/Q}{K_2/Q} = \frac{e^{-\frac{K_2 V}{Q}}}{e^{-\frac{K_1 V}{Q}}} \Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = e^{-\frac{K_2 V}{Q}} * e^{\frac{K_1 V}{Q}}$$

$$\frac{K_1}{K_2} = e^{\left(\frac{K_1 - K_2}{Q}\right)V} \Rightarrow \ln \frac{K_1}{K_2} = \left(\frac{K_1 - K_2}{Q}\right)V$$

$$V = \frac{\ln \frac{K_1}{K_2}}{\frac{K_1 - K_2}{Q}} = \frac{Q \ln \frac{K_1}{K_2}}{K_1 - K_2}$$

$$V = \frac{5 \ln \frac{0.15}{0.05}}{0.15 - 0.05} = 54.9306 \text{ ft}^3$$

$$V = 54.9306 \text{ ft}^3$$

EJERCICIO 2.7.4.10

Para la siguiente reacción:



En fase gaseosa homogénea, se encontró que a 215 °C su velocidad de reacción es:

$$-r_A = 11.5 E^{-3} C_A^{1/2} \text{ mol/lit} * \text{seg}$$

A) Calcule el tiempo de residencia necesario para alcanzar la conversión del 80 % si el reactor de flujo pistón opera a 215 °C y 5 atm de presión y una concentración inicial de A de 0.0815 mol/lit.

Para un R.T.F.P.

$$V = F_{A0} \int_0^x \frac{dx}{-r_A} \quad (\text{Ecuación 2-36})$$

$$\theta = \frac{V}{Q} \quad (2-63)$$

$$F_{A0} = QC_{A0}$$



$$V = QC_{A0} \int_0^X \frac{dx}{-r_A} \Rightarrow \frac{V}{Q} = C_{A0} \int_0^X \frac{dx}{-r_A} \Rightarrow \theta = C_{A0} \int_0^X \frac{dx}{-r_A} \quad (2-64)$$

$$F_A = QC_A \Rightarrow C_A = \frac{F_A}{Q} = \frac{F_{A0}(1-X_A)}{Q_0(1+\xi X_A)} \Rightarrow C_A = C_{A0} \frac{(1-X_A)}{(1+\xi X_A)}$$

$$-r_A = 11.5E^{-3} C_A^{1/2}$$

$$-r_A = 11.5E^{-3} C_{A0}^{1/2} \left[\frac{(1-X_A)}{(1+\xi X_A)} \right]^{1/2}$$

$$\theta = C_{A0} \int_0^X \frac{dx}{11.5E^{-3} C_{A0}^{1/2} \left[\frac{(1-X_A)}{(1+\xi X_A)} \right]^{1/2}}$$

$$\xi = \frac{n_P - n_R}{n_R} = \frac{4-2}{2} = 1$$

$$\theta = \frac{C_{A0}^{1/2}}{11.5E^{-3}} \int_0^{0.8} \left(\frac{1+\xi X_A}{1-X_A} \right)^{1/2} dx$$

$$\theta = \frac{C_{A0}^{1/2}}{11.5E^{-3}} \int_0^{0.8} \left(\frac{1+X}{1-X} \right)^{1/2} dx$$

Resolviendo la integral por la regla del trapecio

X_A	$f(X_A) = \left(\frac{1+X_A}{1-X_A} \right)^{1/2}$
0	1
0.2	1.2247
0.4	1.5275
0.6	2
0.8	3

$$h = \sum f(X)$$

$$h = 8.7522$$

$$\bar{h} = 1.7504$$



$$A = X^* \bar{h} = 0.8(1.7504) = 1.4003$$

$$\theta = \frac{(0.0815 \text{ mol/lit})^{1/2}}{11.5 \text{E}^{-3} \text{seg}^{-1}} (1.4003) = 34.7618 \text{ seg}$$

Resolviendo la integral por la cuadratura de Gauss

X_A	$f(X_A) = \left(\frac{1+X_A}{1-X_A}\right)^{1/2}$
0	1
0.2	1.2247
0.4	1.5275
0.6	2
0.8	3

$$\int_a^b f(X) dx = \frac{h}{3} (f_0 + 4f_1 + 2f_2 + 4f_3 + f_4)$$

$$h = \frac{(b-a)}{n} \Rightarrow \frac{(0.8-0)}{4} = 0.2$$

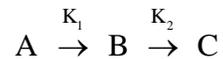
$$\int_0^{0.8} \left(\frac{1+X}{1-X}\right)^{1/2} dx = \frac{0.2}{3} [1 + 4(1.2247) + 2(1.5275) + 4(2) + 3] = 1.3309$$

$$\theta = \frac{(0.0815 \text{ mol/lit})^{1/2}}{11.5 \text{E}^{-3} \text{seg}^{-1}} (1.3309) = 33.0390 \text{ seg}$$



2.8 REACCIONES COMPLEJAS

Las siguientes reacciones irreversibles de 1^{er} orden ocurre a $\varphi = \text{cte.}$



$$\text{Donde } K_{A0} = K_1 = 0.15 \text{ min}^{-1} ; K_2 = 0.05 \text{ min}^{-1}$$

El sistema de reacción se analiza en reactores de flujo continuo con una alimentación de $5 \text{ ft}^3/\text{min.}$ Y una $C_{A0} = C_A$ y $C_B = C_C = 0$

A) Calcular la producción de B en $f(C_{A0})$ para un reactor tubular de 10 ft^3

B) calcular el V de un reactor tubular para lograr la máxima concentración de B

$P_B = \text{producción} = \text{flujo molar}$

$$P_B = QC_B \tag{2-65}$$

$$C_B = f(C_{A0})$$

Balance de materia

$$r_A dV = -QdC_A \tag{Ecuación 2-58}$$

$$r_B dV = -QdC_B \tag{Ecuación 2-58}$$

$$r_A = K_1 C_A \tag{2-66}$$

$$r_B = K_1 C_A - K_2 C_B \tag{2-67}$$

Sustituyendo en (2-58) la ec. (2-66)

$$K_1 C_A dV = -QdC_A \tag{2-68}$$

$$dV = -\frac{Q}{K_1} \int \frac{dC_A}{C_A}$$



$$\int_{V=0}^V dV = -\frac{Q}{K_1} \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A}$$

$$V = -\frac{Q}{K_1} (\ln C_A - \ln C_{A0}) = -\frac{Q}{K_1} \ln \frac{C_A}{C_{A0}}$$

$$V = -\frac{Q}{K_1} (\ln C_{A0} - \ln C_A)$$

Despejar C_A

$$e^{-\frac{VK_1}{Q}} = \frac{C_A}{C_{A0}}$$

$$C_A = C_{A0} e^{-\frac{VK_1}{Q}} \quad (2-69)$$

Sustituir (2-69) en (2-67)

$$r_B = K_1 C_{A0} e^{-\frac{VK_1}{Q}} - K_2 C_B \quad (2-70)$$

Sustituir (2-70) en (2-59)

$$\left(K_1 C_{A0} e^{-\frac{VK_1}{Q}} - K_2 C_B \right) dV = Q dC_B$$

$$dV = \frac{Q}{K_1 C_{A0} e^{-\frac{VK_1}{Q}} - K_2 C_B} dC_B$$

ó

$$\frac{K_1 C_{A0} e^{-\frac{VK_1}{Q}}}{Q} - \frac{K_2 C_B}{Q} = \frac{dC_B}{dV}$$



$$\frac{dC_B}{dV} + \frac{K_2}{Q} C_B = \frac{K_1 C_{A0}}{Q} e^{-\frac{VK_1}{Q}}$$

$$C_B + PC_B = f(V)$$

$$P = \frac{K_2}{Q} \qquad f(V) = \frac{K_1 C_{A0}}{Q} e^{-\frac{VK_1}{Q}}$$

Su solución es:

$$C_B = \frac{1}{\mu(V)} \left(\int \mu(V) f(V) dV + C \right)$$

$$\mu(V) = e^{\int P dV}$$

$$\mu(V) = e^{\int \frac{K_2}{Q} dV} = e^{\frac{K_2}{Q} \int dV} = e^{\frac{K_2}{Q} V}$$

$$C_B = \frac{1}{e^{\frac{K_2 V}{Q}}} \left[\int e^{\frac{K_2 V}{Q}} \frac{K_1 C_{A0}}{Q} e^{-\frac{K_1 V}{Q}} dV + C \right]$$

$$C_B = \frac{1}{e^{\frac{K_2 V}{Q}} \frac{K_1 C_{A0}}{Q}} \left[\int e^{\frac{K_2 V}{Q}} e^{-\frac{K_1 V}{Q}} dV + C \right]$$

$$C_B = \frac{K_1 C_{A0}}{Q} \frac{1}{e^{\frac{K_2 V}{Q}}} \left[e^{\frac{V}{Q}(K_2 - K_1)} dV + C \right]$$

Haciendo solo lo que esta dentro del corchete

$$\left(e^x \right)' = e^x dx$$

$$\frac{Q}{K_2 - K_1} e^{\frac{V}{Q}(K_2 - K_1)} + C$$



$$C_B = e^{-\frac{K_2 V}{Q}} \frac{K_1 C_{A0}}{\cancel{Q}} \left[\frac{\cancel{Q}}{K_2 - K_1} \left(e^{\frac{V}{Q} (K_2 - K_1)} + C \right) \right]$$

$$C_B = e^{-\frac{K_2 V}{Q}} \left[\frac{K_1 C_{A0}}{K_2 - K_1} e^{\frac{V}{Q} (K_2 - K_1)} + \frac{K_1 C_{A0}}{Q} C \right]$$

$$@ V=0 \rightarrow C_B = 0$$

$$0 = \cancel{e^{-\frac{K_2(0)}{Q}}} \left[\frac{K_1 C_{A0}}{K_2 - K_1} \cancel{e^{\frac{0}{Q} (K_2 - K_1)}} + \frac{K_1 C_{A0}}{Q} C \right]$$

$$0 = \frac{K_1 C_{A0}}{K_2 - K_1} + \frac{K_1 C_{A0}}{Q} C$$

$$C = \frac{-\frac{K_1 C_{A0}}{K_2 - K_1}}{\frac{K_1 C_{A0}}{Q}} = \frac{\cancel{K_1 C_{A0}} Q}{(K_2 - K_1) \cancel{K_1 C_{A0}}} = -\frac{Q}{K_2 - K_1}$$

$$C = \frac{-Q}{K_2 - K_1} = \frac{-5 \text{ ft}^3 / \text{min}}{0.05 \text{ min}^{-1} - 0.15 \text{ min}^{-1}} = 50 \text{ ft}^3$$

$$C_B = e^{-\frac{K_2 V}{Q}} \left[\frac{K_1 C_{A0}}{K_2 - K_1} e^{\frac{V}{Q} (K_2 - K_1)} - \frac{K_1 C_{A0}}{\cancel{Q}} \left(\frac{\cancel{Q}}{K_2 - K_1} \right) \right]$$

$$C_B = e^{-\frac{K_2 V}{Q}} \left(\frac{K_1 C_{A0}}{K_2 - K_1} e^{\frac{V}{Q} (K_2 - K_1)} - \frac{K_1 C_{A0}}{K_2 - K_1} \right)$$

$$C_B = e^{-\frac{K_2 V}{Q}} \frac{K_1 C_{A0}}{K_2 - K_1} e^{\frac{V}{Q} (K_2 - K_1)} - e^{-\frac{K_2 V}{Q}} \frac{K_1 C_{A0}}{K_2 - K_1}$$

$$C_B = \frac{K_1 C_{A0}}{K_2 - K_1} \left(e^{-\frac{V}{Q} K_1} - e^{-\frac{K_2 V}{Q}} \right)$$



$$C_B = \frac{0.15 C_{A0}}{0.05 - 0.15} \left(e^{-\frac{10}{5} \cdot 0.15} - e^{-\frac{0.05(10)}{5}} \right)$$

$$C_B = 0.246 C_{A0}$$

$$P_B = Q C_B$$

$$P_B = 5(0.246 C_{A0})$$

$$P_B = 1.23 C_{A0}$$

B) Derivar con respecto al V e igualar a cero

$$\frac{dC_B}{dV} = 0 = \frac{K_1 C_{A0}}{K_2 - K_1} \left(-\frac{K_1}{Q} e^{-\frac{VK_1}{Q}} + \frac{K_2}{Q} e^{-\frac{VK_2}{Q}} \right)$$

$$0 = \frac{K_2}{Q} e^{-\frac{VK_2}{Q}} - \frac{K_1}{Q} e^{-\frac{VK_1}{Q}}$$

$$\frac{K_2}{Q} e^{-\frac{VK_2}{Q}} = \frac{K_1}{Q} e^{-\frac{VK_1}{Q}}$$

$$\frac{\frac{K_2}{Q}}{\frac{K_1}{Q}} = \frac{e^{-\frac{VK_1}{Q}}}{e^{-\frac{VK_2}{Q}}} = \frac{K_2}{K_1} = e^{\frac{VK_2}{Q} - \frac{VK_1}{Q}}$$

$$= \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{VK_2}{Q} - \frac{VK_1}{Q}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = V \left(\frac{K_2}{Q} - \frac{K_1}{Q} \right)$$

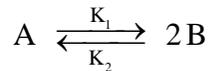
$$V_{\max} = \frac{\ln \frac{K_2}{K_1}}{\frac{K_2 - K_1}{Q}} = \frac{Q \ln \frac{K_2}{K_1}}{K_2 - K_1}$$

$$V_{\max} = \frac{5 \ln \frac{0.05}{0.15}}{0.05 - 0.15} = 55 \text{ ft}^3$$



2.9 REACCIÓN REVERSIBLE

Un compuesto A puro (1 Kgmol / hr) se alimenta a un reactor de flujo pistón a 1 atm de presión, donde reacciona reversible e isotéricamente a 1219 °K con la siguiente cinética elemental.



con $K_1 = 200 \text{ hr}^{-1}$ Y $K_p = 1 \text{ atm}$

A) Calcule el tamaño del reactor necesario para $X = 0.40$

B) Calcule X en el equilibrio

$$V = -F_{A0} \int_0^X \frac{dr}{r} \quad K_C = \frac{K_1}{K_2} = \frac{K_p}{RT}$$

$$r = K_1 C_A - K_2 C_B^2 \quad (2-71)$$

$$C_A = \frac{n_A}{V} = \frac{n_{A0}(1-X)}{V_0(1+\xi X)} \quad (2-72)$$

$$n_B = \cancel{n_{B0}} + 2n_{A0} X$$

Sustituyendo n_B en la ecuación (2-1)

$$C_B = \frac{n_B}{V} = \frac{2 n_{A0} X}{V_0(1+\xi X)} = C_{A0} \frac{2X}{(1+\xi X)}$$

C_A Y C_B en r

$$r = K_1 C_{A0} \left(\frac{(1-X)}{(1+\xi X)} \right) - K_2 \left(C_{A0}^2 \frac{4X}{(1+\xi X)^2} \right)$$

$$K_2 = \frac{K_1 RT}{K_p} = 20000$$



$$C_{A0} = Y_{A0} \quad C_{T0} = Y_{A0} \frac{P_0}{RT} = 0.01$$

$$r = 2 \left(\frac{(1-X)}{(1+\xi X)} \right) - 8 \left(\frac{X^2}{(1+\xi X)^2} \right)$$

$$\xi = \frac{2-1}{1} = 1$$

$$r = \frac{(1+X)(1-X)2-8X^2}{(1+X)^2} = \frac{(1-X^2)2-8X^2}{(1+X)^2}$$

$$r = \frac{2-10X^2}{(1+X)^2}$$

$$V = F_{A0} \int_{X=0}^{X=0.4} \frac{(1+X)^2}{2-10X^2} dX$$

$$V = 1000 \frac{\text{mol}}{\text{hr}} (0.5083)$$

$$V = 508.3 \text{ lts}$$

Inciso B)

En el equilibrio $r_1 = r_2$

$r = 0$ En el equilibrio

$$2 \left(\frac{1-X}{1+\xi X} \right) - 8 \left(\frac{X^2}{(1+\xi X)^2} \right) = 0$$

$$\frac{2-10X^2}{(1-X)^2} = 0$$

$$2-10X^2 = 0$$



$$-10X^2 = -2$$

$$X^2 = \frac{2}{10}$$

$$X^2 = 0.2$$

$$X = 0.4472$$

$$X_{\text{eq}} = 44.7\%$$

2.9 EJERCICIOS. TIPOS DE REACTORES

2.9.1 EJERCICIO

Se planea hidrolizar una solución acuosa diluida de anhídrido acético en forma continua a 25 °C. a esta temperatura la ecuación de velocidad $r = 0.158 C_A$ esto esta dado en moles / cm³ min donde C_A es la concentración del anhídrido en moles / cm³. la velocidad de alimentación que va a tratarse es de 500 cm³ / min de solución con una C_{A0} de 1.5 E-4 mol / cm³.

Se dispone de tres recipientes de reacción 2 de 2.5 lts y otro de 5 lts con excelentes dispositivos de agitación.

¿En donde se lograria una mayor conversión para los siguientes casos?

- A) Si se usa el recipiente de 5 lts como reactor
- B) Si se utilizan los dos recipientes de 2.5 lts en serie
- C) Si se utilizan los dos recipientes de 2.5 lts en paralelo
- D) Si se utiliza un reactor tubular de 5 lts
- E) Si se combina un reactor de tanque de 2.5 lts seguido de un reactor tubular de 2.5 lts

$$r = 0.158C_A$$

$$C_{A0} = 1.5E^{-4} \text{ mol/cm}^3$$

$$Q = 500 \text{ cm}^3 / \text{min}$$

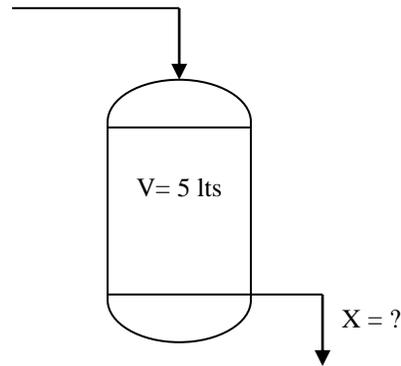


A) R.T.C.A. 5 lts = 5000 cm³ = v

$$X = 1 - \frac{1}{K\theta + 1}$$

$$\theta = \frac{V}{Q} = \frac{5000 \text{ cm}^3}{500 \text{ cm}^3 / \text{min}} = 10 \text{ min}$$

$$X = 1 - \frac{1}{0.158(10) + 1} = 0.6124$$

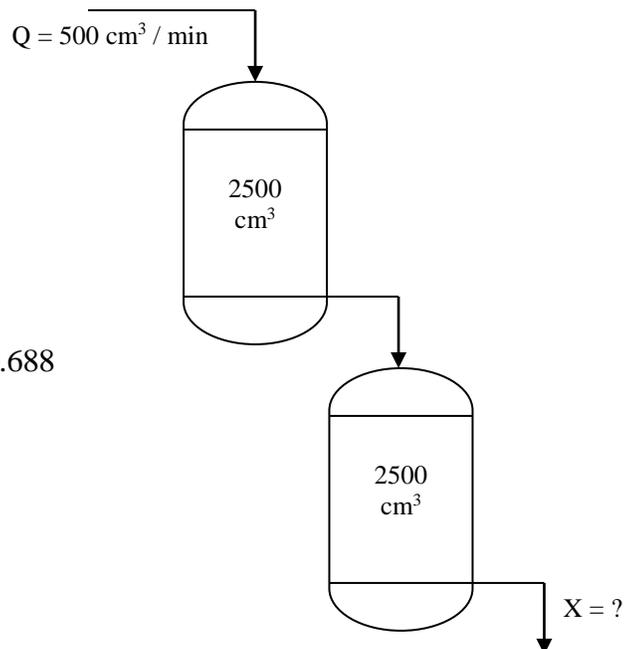


B) en serie

$$\theta = \frac{V}{Q} = \frac{2500 \text{ cm}^3}{500 \text{ cm}^3 / \text{min}} = 5 \text{ min}$$

$$\theta_1 = \theta_2$$

$$X = 1 - \frac{1}{(K\theta + 1)^2} = 1 - \frac{1}{(0.158(5) + 1)^2} = 0.688$$



C) en paralelo

como $V_1 = V_2$ y $Q_1 = Q_2$ el $\theta_1 = \theta_2$

$$X = \frac{K\theta}{1 + K\theta} = 1 - \frac{K\theta}{1 + K\theta}$$

$$\theta = \frac{2500}{250} = 10 \text{ min}$$

$$X = 0.6124$$



D) Reactor tubular de 5 lts

$$\theta = \frac{V}{Q} = \frac{5000 \text{ cm}^3}{500 \text{ cm}^3 / \text{min}} = 10 \text{ min}$$

$$\theta = \frac{V}{Q} = C_{A0} \int_0^X \frac{dX}{r} = \int \frac{dX}{0.158 C_A}$$

$$\theta = C_{A0} \int_0^X \frac{dX}{0.158 C_A (1-X)}$$

$$\theta = \frac{1}{0.158} \int_0^X \frac{dX}{(1-X)}$$

$$\theta = \frac{1}{0.158} - \ln(1-X) \Big|_0^X$$

$$\theta = 6.3291(\ln(1) - \ln(1-X))$$

$$\theta = 6.3291 - \ln(1-X) = 10$$

$$-1.58 = \ln(1-X)$$

$$e^{-1.58} = (1-X)$$

$$0.2060 = (1-X)$$

$$X = 1 - 0.2060$$

$$X = 0.7940$$

E) Reactor de tanque y reactor tubular

$$\theta = C_{A0} \int_{X_1}^{X_2} \frac{dr}{r} = C_{A0} \int_{X_1}^{X_2} \frac{dr}{0.158 C_{A0} (1-X)} = \frac{1}{0.158} \int_{0.44}^{X_2} \frac{dr}{(1-X)}$$



$$\theta = \frac{1}{0.158} - \ln(1-X) \Big|_{0.44}^{X_2}$$

$$\theta = \frac{1}{0.158} [-\ln(1-X_2) + \ln(1-0.44)]$$

$$\theta = 6.329 [-\ln(1-X_2) - 0.5798]$$

$$0.79 = -\ln(1-X_2) - 0.5798$$

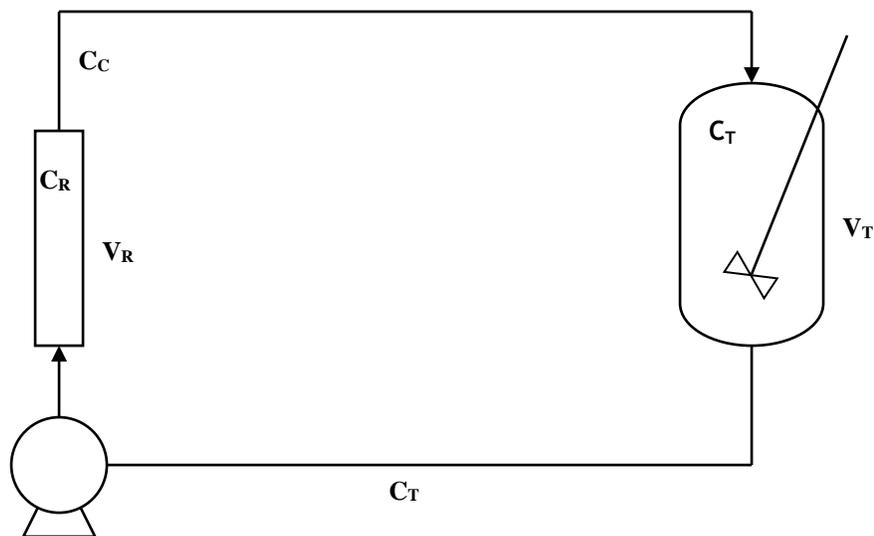
$$e^{-1.3698} = (1-X_2)$$

$$0.2541 = (1-X_2)$$

$$X_2 = 0.7459$$

2.10 R.T.C.A. CON RECIRCULACION

Se considera el siguiente proceso:



$$r = \left(\frac{V_R + V_T}{V_R} \right) \frac{dC_T}{dt} \quad (2-73)$$



V_R = volumen del reactor tubular

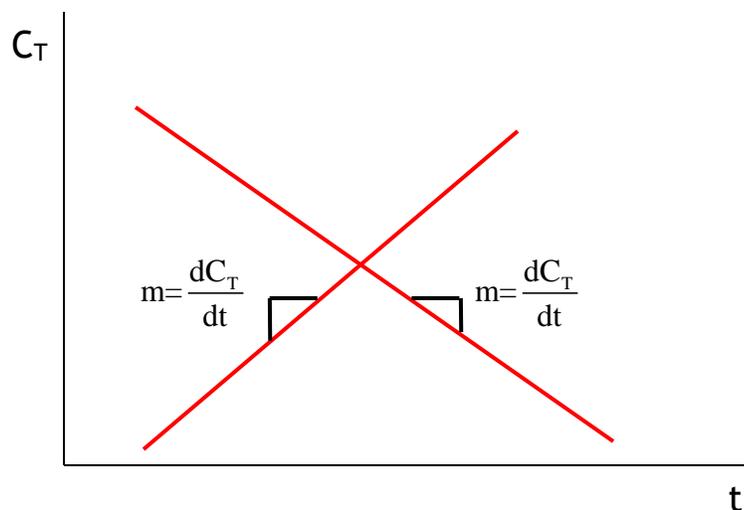
V_T = volumen del tanque

$$C_T - C_C = -\frac{V_T}{Q} \frac{dC_T}{dt} \quad (2-74)$$

$$C_T - C_C = -\frac{V_T}{Q} \left(\frac{V_R}{V_R + V_T} \right) r \quad (2-75)$$

$$\Delta X = \frac{C_T - C_C}{C_T} \quad (2-76)$$

Grafica 2.10.1 C_T vs t



EJERCICIO 2.10.1

Durante el periodo de inducción de la fotopolimerización homogénea de acrilamina, se consume el O_2 disuelto al reaccionar con el calor añadido a la solución de acrilamina, la cinética de la desaparición del O_2 obtenida en un reactor intermitente con recirculación ha sido estudiada. El curso de la reacción se detecta midiendo la concentración de O_2 en el tanque en ciertos intervalos de tiempo. Los datos para una cierta corrida son los siguientes:

Flujo volumétrico = $46.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{seg}$

$V_T = 6.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

$V_R = 0.232 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ (volumen del tubo)



$$C_T = 2.4 \times 10^{-4} \text{ mol/ m}^3 \quad (\text{concentración a la salida del tanque})$$

$$t = 0$$

Tabla 2.10.1 Concentración vs tiempo

CONCENTRACIÓN (G* x 10 ⁴)	t
2.31	100
2.2	300
2.09	500
1.90	700
1.73	1000

A partir de esta información calcula:

A) velocidad de reacción en función de la concentración del O₂

B) la diferencia de concentración (C_T - C_C)

$$r = \left(\frac{V_R + V_T}{V_R} \right) \frac{dC_T}{dt} \quad (\text{Ecuación 2-73})$$

$$C_T - C_C = -\frac{V_T}{Q} \frac{dC_T}{dt} \rightarrow C_T - C_C = 9.3716E^{-6} \quad (\text{Ecuación 2-74})$$

$$m = -6.6311E^{-8} = \frac{dC_T}{dt} \quad (\text{De grafica})$$

$$C_T = 2.4E^{-4} \quad @ \quad t = 0$$

Inciso a)

$$r = \frac{(0.232E^{-3}) + (6.6E^{-3})}{0.232E^{-3}} (-6.63E^{-8})$$

$$r = -0.0000019527$$

$$r = -1.9527E^{-6}$$



Inciso b)

$$C_T = 3.8E^{-4} \quad @ \quad t=0$$

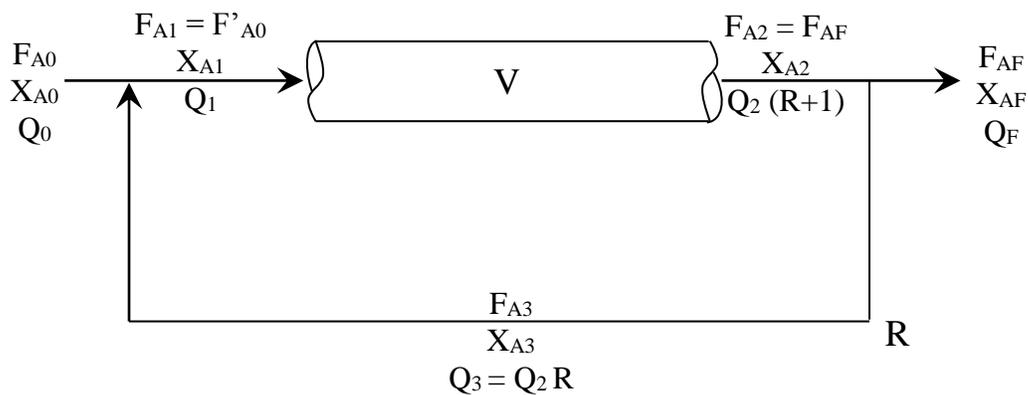
$$Q = 30E^{-6} \quad \text{m}^3/\text{seg}$$

$$r = \frac{(0.232E^{-3}) + (6.6E^{-3})}{0.232E^{-3}} (-6.63E^{-8}) = r = -1.9527E^{-6}$$

$$C_T - C_C = -\frac{6.6E^{-3}}{30E^{-6}} (-6.6311E^{-8}) = 1.4588E^{-5}$$

$$\Delta X = \frac{1.4588E^{-5}}{3.8E^{-4}} = 0.0383$$

2.11 R.T.F.P. CON RECIRCULACIÓN



R = relación de recirculación

$$R = \frac{F_{A3}}{F_{A2}} = \frac{\text{flujo ó caudal que retorna a la entrada del reactor}}{\text{flujo ó caudal que sale del reactor}}$$

$$R = \begin{cases} 0 \rightarrow \text{Funcionamiento de un R.T.F.P.} & \frac{V}{F_{A0}} = \int_{X=0}^X \frac{dX}{r} & (1) \\ \infty \rightarrow \text{Funcionamiento de un R.T.C.A.} & \frac{V}{F_{A0}} = \frac{X}{r} & (2) \end{cases}$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_{X=0}^X \frac{dX}{r} \quad \Rightarrow \quad \text{un solo tubo} \quad (2-77)$$



$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_{X_1}^{X_F} \frac{dX}{r} \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{l} \text{con una corriente} \\ \text{con cierta conversión} \end{array} \quad (2-78)$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_{X_{A1}}^{X_{AF}} \frac{dX}{r} \quad \text{no se conocen } X_{AF} \text{ y } X_{A1} \quad (2-79)$$

$$F'_{A0} = (R+1)F_{A0}$$

$$X_{A1} = \left(\frac{R}{R+1} \right) X_F \quad (2-80)$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = (R+1) \int_{\frac{R}{(R+1)}X_F}^{X_{AF}} \frac{dX}{r}$$

Ecuación para un R.T.F.P. con recirculación (2-81)

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_{AF}} \frac{dX}{r} \quad (2-82)$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X}{r} \quad (2-83)$$

$$\theta = \frac{C_{A0} V}{F_{A0}} = (R+1) \int_{\frac{C_{A0} + (RC_{AF})}{(R+1)}}^{X_{AF}} \frac{dX}{r}$$

Tiempo de residencia para un R.T.F.P. con recirculación (

Reactor termico ó $r = KC_A$ ($E=0$)

$$\frac{K\theta}{R+1} = \ln \left[\frac{C_{A0}(C_{A0} - C_{AF})}{C_{AF}(C_{A0} + RC_{AF})} \right]$$

Reacción 2º ó $r = KC_A^2$ ($E=0$)

$$\frac{KC_{A0}\theta}{R+1} = \left[\frac{C_{A0}(C_{A0} - C_{AF})}{C_{AF}(C_{A0} + RC_{AF})} \right]$$



UNIDAD 3 CATÁLISIS

CAPITULO I. GENERALIDADES

La catálisis, como rama de la ciencia, se encarga del estudio del fenómeno que se presenta en un sistema reaccionante al introducir una sustancia denominada catalizador, que da lugar a un cambio alterno al proceso de la transformación química; tal alternativa lleva consigo una modificación en la velocidad de la reacción.

El cambio, en la velocidad de la reacción puede ser positivo o negativo, y en el caso de un sistema complejo de reacciones, la acción catalítica puede ser selectiva hacia alguna de las reacciones, aumentándose con esto la pureza del producto deseado.

3.1.1 CLASIFICACIÓN

En cuanto al número de fases que intervienen en el acto catalítico, se puede hablar de catálisis homogénea y catálisis heterogénea. La primera se refiere al caso en que tanto el catalizador como la mezcla reaccionante se encuentran en la misma fase, la cual generalmente es líquida. La catálisis heterogénea de uso industrial mucho más frecuente, se refiere al caso en que el catalizador se encuentra en una fase distinta a la de la mezcla reaccionante.

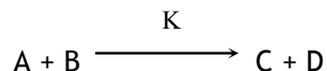
Los ejemplos más comunes son:

- a. sólido-gas
- b. sólido-líquido
- c. líquido-gas

Donde se menciona en primer lugar la fase del catalizador.

3.1.2 DESCRIPCIÓN CUALITATIVA DEL FENÓMENO CATALÍTICO

Considerando una reacción química cualquiera, por ejemplo:



Y representando el catalizador correspondiente por K, se puede describir, en forma general, el fenómeno catalítico por medio de la siguiente ecuación:



El catalizador ofrece al sistema reaccionante una trayectoria diferente para la transformación de reactivos a productos.

Si el catalizador incrementa la velocidad de reacción, a la nueva trayectoria le corresponde por tanto una energía de activación menor.

Dado que el cambio de energía libre de Gibbs depende únicamente de los estados inicial y final del sistema y no de la trayectoria seguida, el equilibrio termodinámico entre reactivos y productos no se ve modificado por la presencia de un catalizador.

3.1.3 ASPECTO CUANTITATIVO DEL ACTO CATALÍTICO

Por la descripción del fenómeno puede concluirse que un catalizador disminuye la barrera energética (energía de activación) para la transformación de reactivos a productos. Dicha disminución, característica del conjunto catalizador-reacción química, puede verse afectada por diferentes factores, tales como:

- la formulación del catalizador mismo
- envenenamiento progresivo de los sitios activos de un catalizador
- modificaciones de las propiedades físicas del catalizador

La tabla 3.1 muestra valores típicos de energía de activación para algunas reacciones.

Tabla 3.1

Reacción	Ea (no catalítica) Kcal/mol	Ea (catalítica) Kcal/mol	Catalizador
$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$	58.5	29	Au
$C_6H_5CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$	53	35	SiO ₂ -Al ₂ O ₃
Deshidrogenación de dodecanos	52	16	Pt, Ir

3.1.4 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS INDUSTRIALES

La obtención de un catalizador, para su explotación industrial en un sistema reaccionante determinado, es un proceso que incluye diferentes etapas de desarrollo:

- selección de los agentes activos
- establecimiento de la formulación catalítica industrial
- empleo del catalizador a nivel industrial



La selección de los agentes activos del catalizador se realiza después de una serie de análisis y especificaciones de las necesidades reales. Esto comprende, en términos generales,

Estudio detallado de la información disponible, que incluye:

- a) análisis de la transformación química a efectuar
- b) identificación de la alimentación disponible para el reactor industrial
- c) especificación del producto o de los productos de reacción en cuanto a pureza y a requerimiento de cantidad
- d) análisis de la posibilidad de reacciones secundarias, lo cual implica, entre otras cosas, el estudio de la información termodinámica del sistema
- e) evaluación económica preeliminar del catalizador industrial

Estudio de la literatura relativa al sistema catalítico en cuestión u otros con características similares, lo que permite establecer un repertorio de los posibles agentes catalíticos. En este sentido no solo la actividad de una formulación dada debe tomarse en consideración para la selección del catalizador industrial sino que existen otros criterios de gran relevancia económica, como son:

- a) el estudio de la estabilidad del catalizador
- b) el análisis de posibles envenenamientos
- c) pérdida de agentes volátiles
- d) cambio de estructura

Se cuenta con numerosas correlaciones empíricas en las cuales se relaciona, para un tipo dado de reacciones, la actividad catalítica de diferentes minerales o familias de éstos con:

- a) alguna propiedad intrínseca del catalizador (carácter "d", distancia interatómica, etc.)
- b) alguna propiedad fisicoquímica del sistema reaccionante (calores de absorción, etc.)
- c) datos que relacionan la selectividad de una sustancia dada con alguna propiedad específica

3.1.4.1 Pruebas de laboratorio.

Resulta imprescindible el efectuar ensayos experimentales con todas las sustancias que se han elegido para la formulación del catalizador industrial. Esto debe permitir eliminar todas aquellas que, aplicando un criterio económico, no resulten suficientemente adecuadas.

3.1.5 Establecimiento de la formulación catalítica industrial.

Después de haber seleccionado los agentes activos económicamente factibles, es preciso determinar sus propiedades mecánicas y fisicoquímicas, tales como:

3.1.5.1 Resistencia a la erosión y al aplastamiento, para lo cual deberá tomarse en cuenta principalmente:

- a) la velocidad de flujo en condiciones de operaciones reales
- b) las dimensiones del reactor
- c) las dimensiones de las partículas del catalizador



3.1.5.2 Estabilidad química.

Es necesario prever la posible alteración de la formulación catalítica, ya sea porque un componente del sólido intervenga en el sistema reaccionante o bien por reacción con alguna impureza existente en la mezcla reaccionante.

3.1.5.3 Estabilidad térmica

La experimentación debe orientarse hacia la determinación de los límites de temperatura de trabajo a los que puede estar sometido el catalizador, sin pérdida apreciable de sus propiedades catalíticas.

3.1.5.4 Otros factores

Finalmente deben cuantificarse factores como:

- ✓ la presencia de impurezas en la mezcla reaccionante
- ✓ la existencia de venenos temporales o permanentes
- ✓ la necesidad de someter el catalizador a un proceso de regeneración, periódico (lecho fijo) o continuo, con el fin de reestablecer, parcialmente al menos, los niveles originales de actividad catalítica.

3.1.6 Empleo del catalizador industrial

Esta última etapa en el desarrollo del proceso catalítico comprende básicamente:

- ✓ la selección y la optimización del o de los reactores a utilizar
- ✓ la optimización de las condiciones de operación
- ✓ la optimización del proceso en su conjunto, en función de las propiedades catalíticas y mecánicas de la formulación escogida de las características de la reacción química.

3.1.7 La catálisis heterogénea en la industria

Para cualquier persona enterada del avance de la industria química en el presente siglo, debe resultar obvia la importancia del papel que la investigación en catálisis heterogénea ha desempeñado en dicho desarrollo.

Son innumerables los procesos industriales que sin la presencia del catalizador adecuado no serían ni remotamente posibles.

Para ilustrar esta preponderancia se dan algunos ejemplos de reacciones catalíticas industriales en la tabla 1.2



Tabla 1.2 Catálisis heterogénea en la industria.

Química mineral

- ✓ síntesis de NH_3 sobre catalizador de Fe
- ✓ oxidación de SO_2 a SO_3 sobre catalizadores de Pt o de V_2O_5
- ✓ oxidación de NH_3 a NO sobre catalizadores de Pt-Rh

Procesos de fabricación de gas de síntesis y de H_2

- ✓ reformación de hidrocarburos con vapor sobre catalizadores de Ni para producir $\text{CO} + \text{H}_2$
- ✓ conversión de CO ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) sobre catalizadores de óxido de hierro o mezclas de óxido de Zn, Cr y Cu

El conjunto de refinación y de obtención de intermediarios primarios en la industria petroquímica

- ✓ desintegración
- ✓ hidroisomerización catalítica
- ✓ hidrodésintegración catalítica
- ✓ hidrodealquilación catalítica de alquinos aromáticos
- ✓ hidrosulfuración e hidrotratamientos
- ✓ hidrogenación selectiva de productos de la desintegración catalítica
- ✓ alquilación
- ✓ polimerización

Petroquímica

1. Hidrogenaciones

- ✓ benceno a ciclohexano
- ✓ nitrilos (o dinitrilos) a aminas (o diaminas) (nylon por ejemplo)
- ✓ fenol a ciclohexanol (ácido adípico y nylon)
- ✓ nitrobenceno a anilina
- ✓ hidrogenación de ácidos grasos insaturados
- ✓ hidrogenaciones selectivas diversas

2. Deshidrogenaciones

- ✓ parafinas a olefinas o a diolefinas (butano a buteno o butadieno)
- ✓ alcoholes a cetonas (alcohol isopropílico a acetona)

3. Hidrataciones

- ✓ etileno a alcohol etílico

4. Oxidaciones selectivas

- ✓ etileno a óxido de etileno, sobre Ag
- ✓ metanol a formaldehído, sobre Ag o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$
- ✓ etanol a acetaldehído, sobre Ag
- ✓ benceno a anhídrido maleico, sobre $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$
- ✓ naftaleno u o-xileno a anhídrido ftálico, sobre V_2O_5
- ✓ buteno a anhídrido maleico, sobre $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$
- ✓ propileno a acroleína o acrilonitrilo, sobre molibdatos de bismuto, fosfomolibdatos de bismuto, etc.

5. Oxiclорaciones y cloraciones

- ✓ etileno + $\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow$ dicloroetano \rightarrow cloruro de vinilo

6. Síntesis de metanol a partir del gas de síntesis sobre $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$

Polimerización

- ✓ producción de polietileno sobre Cr_2O_4 o Ni soportados

Producción de energía

- ✓ pilas de combustible

Problemas de contaminación

- ✓ tubos de escape de automóviles
- ✓ eliminación de SO_2 y H_2S (reacción de Claus)
- ✓ purificación de gases industriales diversos, etc.



CAPITULO II. LA CINETICA DE LAS REACCIONES QUIMICAS EN CATALISIS HETEROGENEA

3.2.1 ADSORCION

En todo sistema catalítico heterogéneo gas-sólido se presentan interacciones entre la superficie y las moléculas en fase gas.

Estas interacciones que contribuyen a explicar la cinética de las reacciones catalíticas a escala molecular, han sido descritas mediante el fenómeno de adsorción; siendo por conveniente recordar algunos aspectos importantes de este fenómeno. Existen dos tipos de adsorción: física y química.

3.2.1.1 Adsorción física

Se asemeja al fenómeno de condensación ($\Delta H_{ads} \sim \Delta H_{cond}$).

No es específica; es decir, puede llevarse a cabo en sólidos y gases cualesquiera.

Se presenta a temperaturas bajas.

Debido a que las moléculas adsorbidas están unidas al sólido por fuerzas muy débiles (del tipo de Van der Waals, lo que hace al proceso altamente reversible ya que el equilibrio se puede alcanzar rápidamente), el intercambio energético es poco significativo, razón por la cual la catálisis heterogénea no puede ser explicada por este tipo de adsorción.

Las moléculas adsorbidas presentan características muy similares a las de la fase gaseosa, por lo que en este caso no pueden hablarse de un proceso químico. Sin embargo, en algunos casos especiales se ha podido atribuir a la adsorción física un efecto acelerador en el acto catalítico ya que permite aumentar la concentración de moléculas en las cercanías de la superficie del sólido, lo que representa una mayor posibilidad para efectuar la adsorción química (figura 3.2.1.).

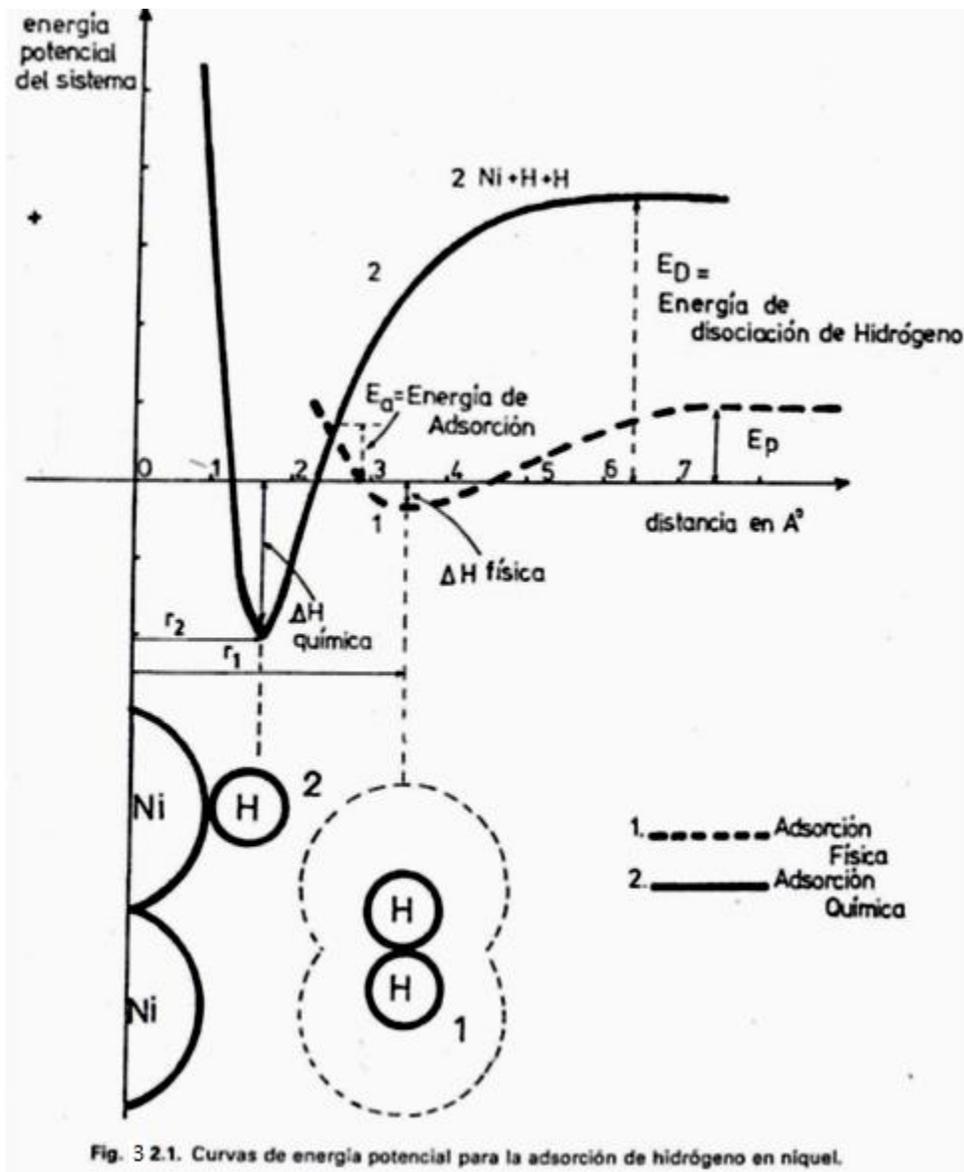


Fig. 3.2.1. Curvas de energía potencial para la adsorción de hidrógeno en níquel.

3.2.1.2 Adsorción química

La adsorción química es un proceso específico.

Reviste el carácter de una reacción química: la molécula absorbida presenta características muy diferentes a las de la fase gas y su nuevo estado corresponde a una saturación de las "valencias libres" de la superficie del sólido (figuras 3.2.3, 3.2.4 y 3.2.5.).

- i. El equilibrio solo se alcanza a temperaturas muy elevadas, a las cuales la desorción resulta importante.
- ii. Se ha explicado que la mayor rapidez de las reacciones catalíticas con respecto a las no catalíticas es debido a una sensible disminución de la



energía de activación del proceso. Durante la desorción química el intercambio energético es similar en cuanto a magnitud a los calores de reacción, del orden 20-100 Kcal/gmol, consecuencia de la formación de un enlace entre la molécula adsorbida y la superficie del sólido. Este tipo de enlace es similar al que se presenta entre los átomos de una molécula (figura 3.2.2.).

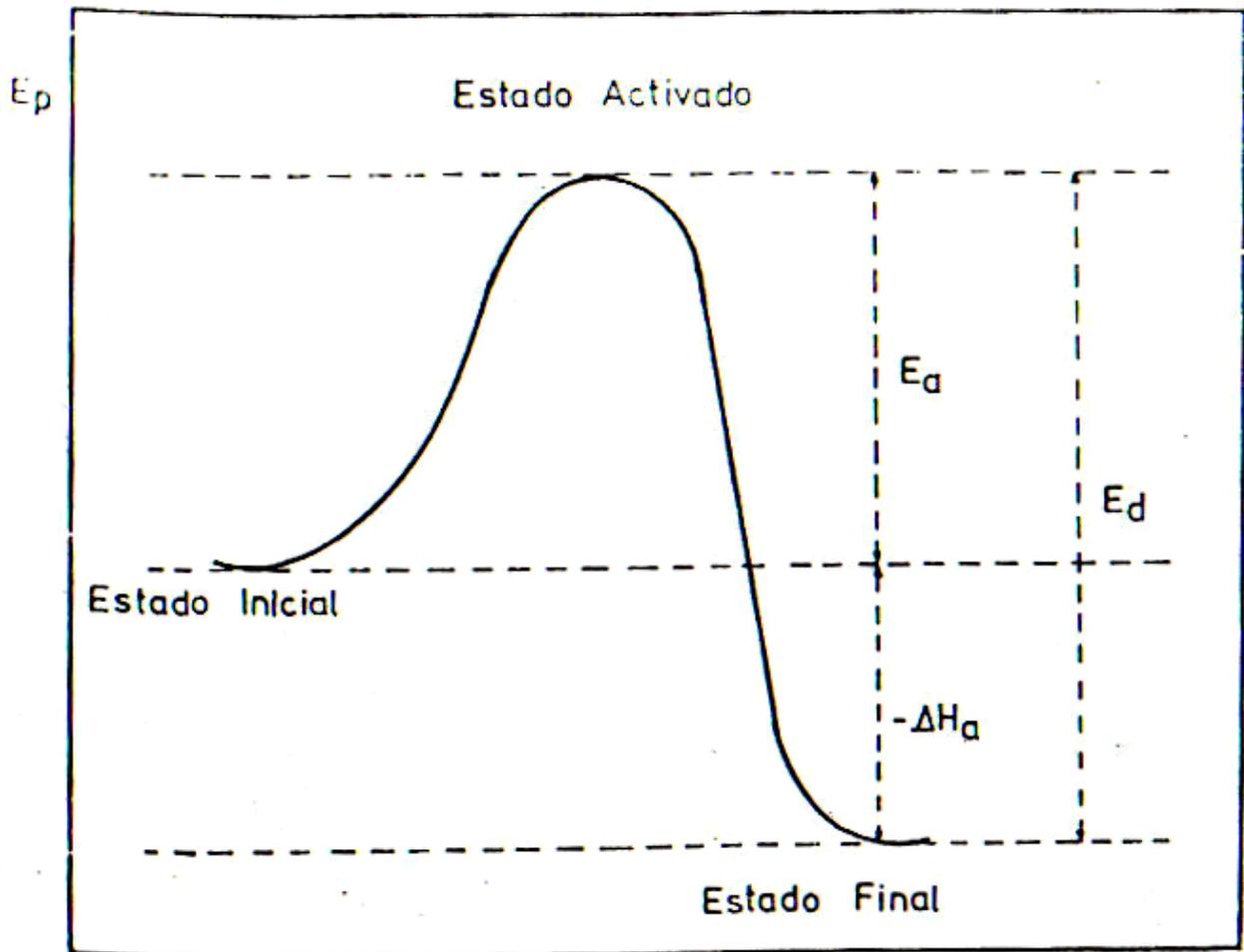


Fig. 3.2.2. Esquema simplificado de la variación de energía potencial del sistema que ocurre en la adsorción química.

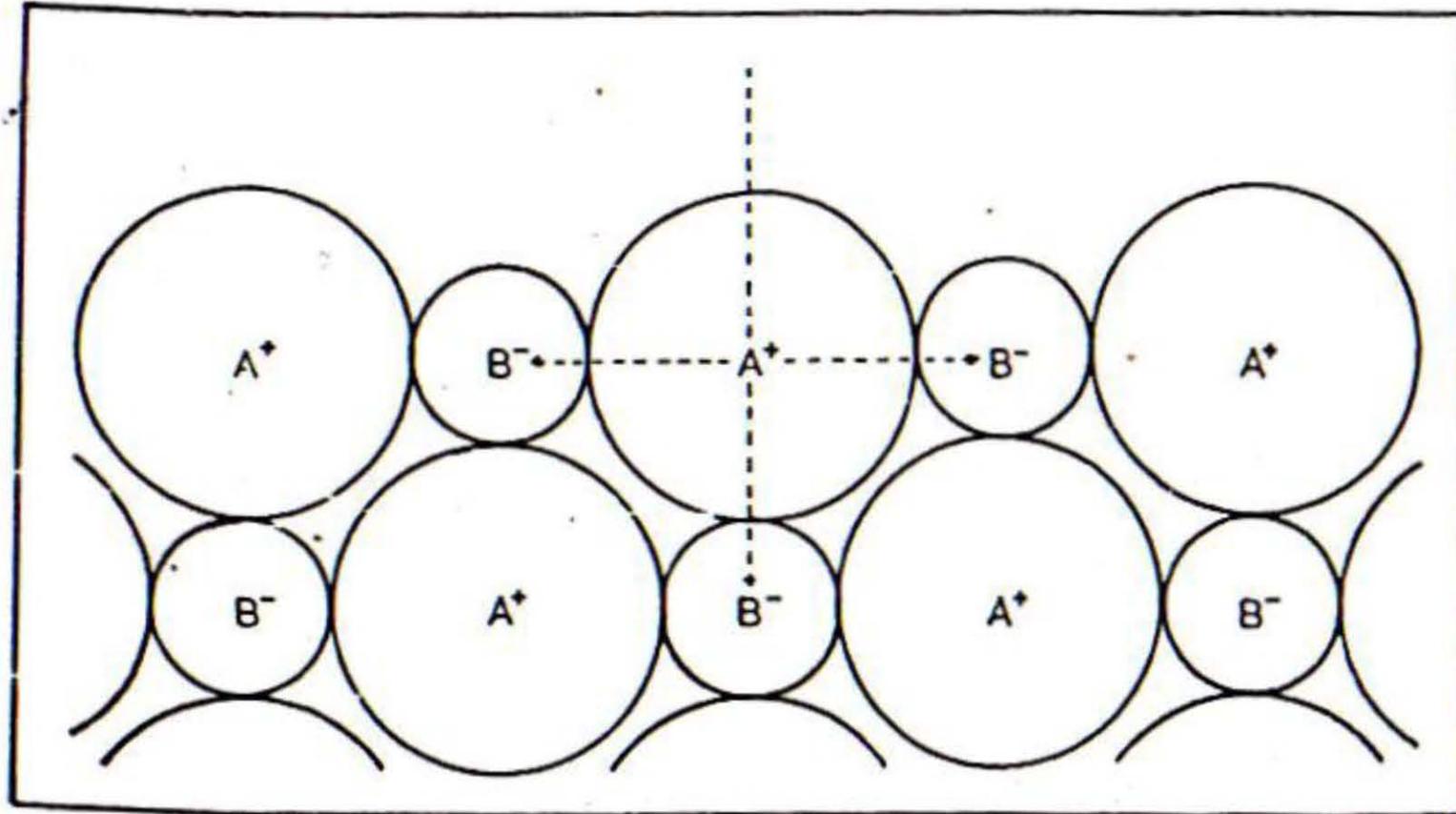
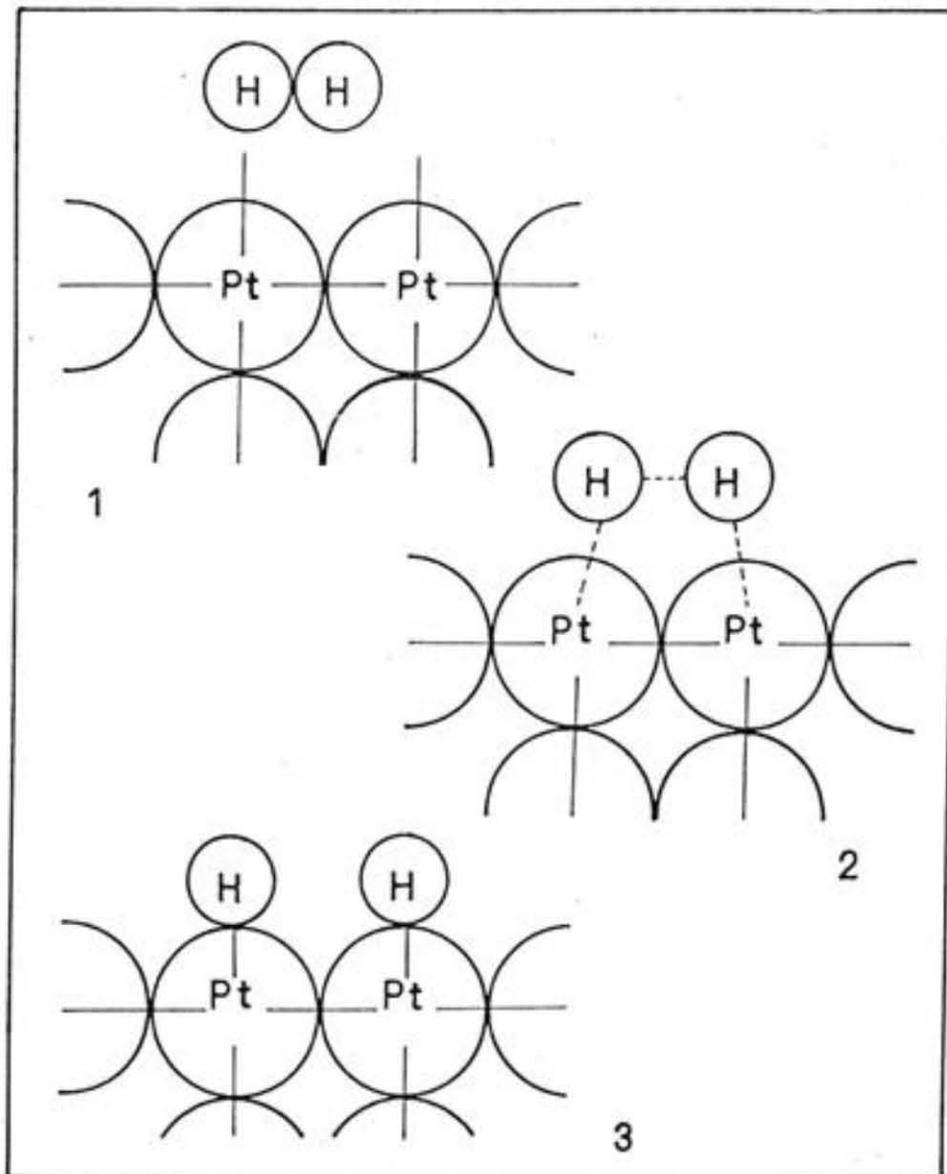


Fig. 3. 2.3. Representación esquemática de la energía de superficie de un sólido iónico.



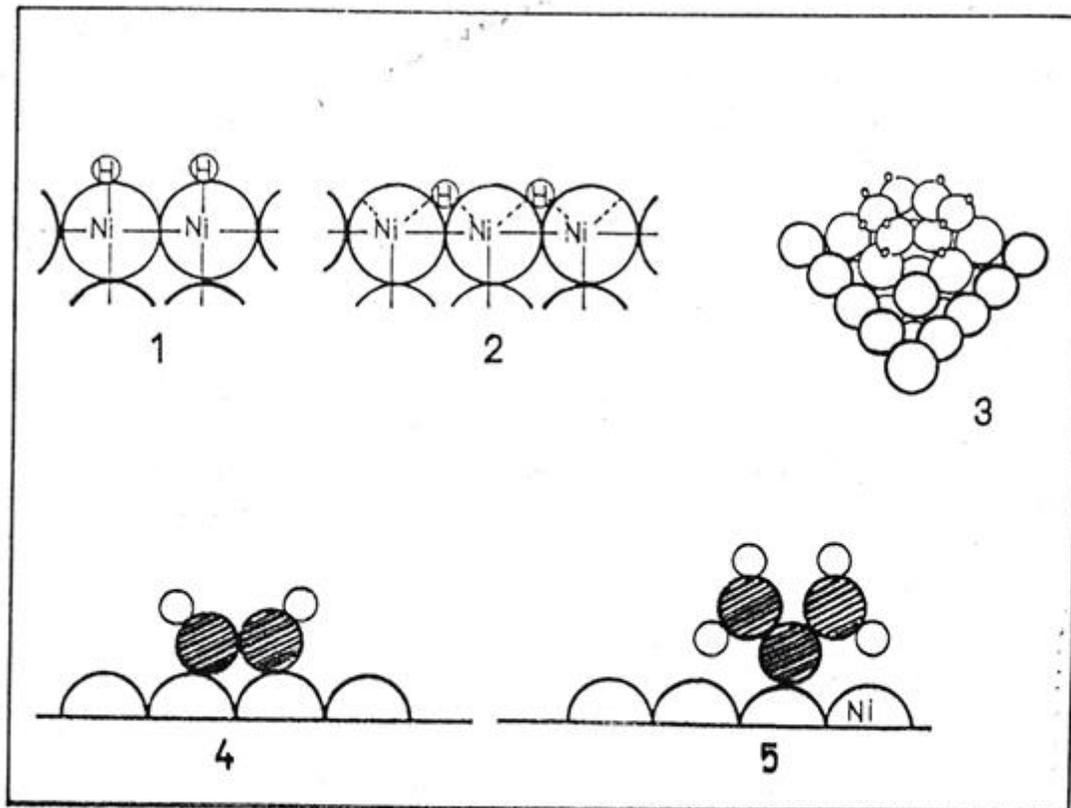
1. Adsorción Física
2. Estado de Transición
3. Átomos de Hidrógeno quimisorbidos (Adsorción Disociativa)

Figura 3.2.4. La adsorción disociativa del hidrógeno sobre platino.



En la figura 3.2.4. se muestra esquemáticamente la adsorción física y química de H_2 sobre platino.

Estos dos tipos de adsorción varían en forma diferente con la temperatura. Mientras que la adsorción física es importante a bajas temperaturas y despreciable a elevadas, la adsorción química aumenta al incrementarse la temperatura, siendo en consecuencia un proceso activado.



- 1 y 2. Tipos de adsorción posibles de H_2 en Ni
3. Adsorción de ciclohexano sobre Pt según la teoría de multipletes
4. Adsorción de acetileno sobre Ni
5. Adsorción de CH_3-S-CH_3 sobre Ni (Impedimento estérico)

Fig. 3.2.5. Modelos simples de adsorción química.

Algunas de las diferencias mencionadas entre los dos tipos de adsorción se ilustran en la figura 3.2.6.

En la figura 3.2.6A se muestra la adsorción de tiofeno y ciclohexano a presión constante sobre alúmina y sobre catalizador de hidrodesulfuración provisto de sulfuros de molibdeno y cobalto, depositados sobre alúmina la porción AB de las curvas corresponde a la adsorción física; puede notarse que esta se presenta a bajas temperaturas y que la cantidad de gas adsorbida no difiere notablemente en los tres casos.



PROPIEDADES Y EMPLEO DE CATALIZADORES

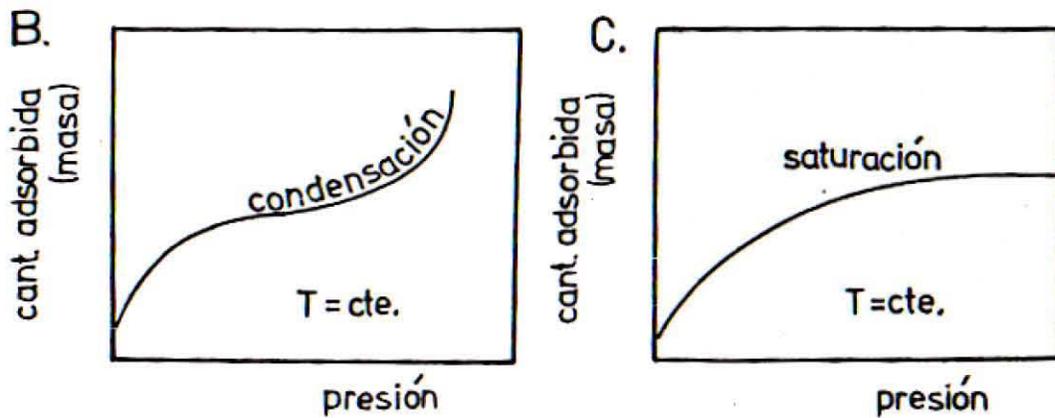
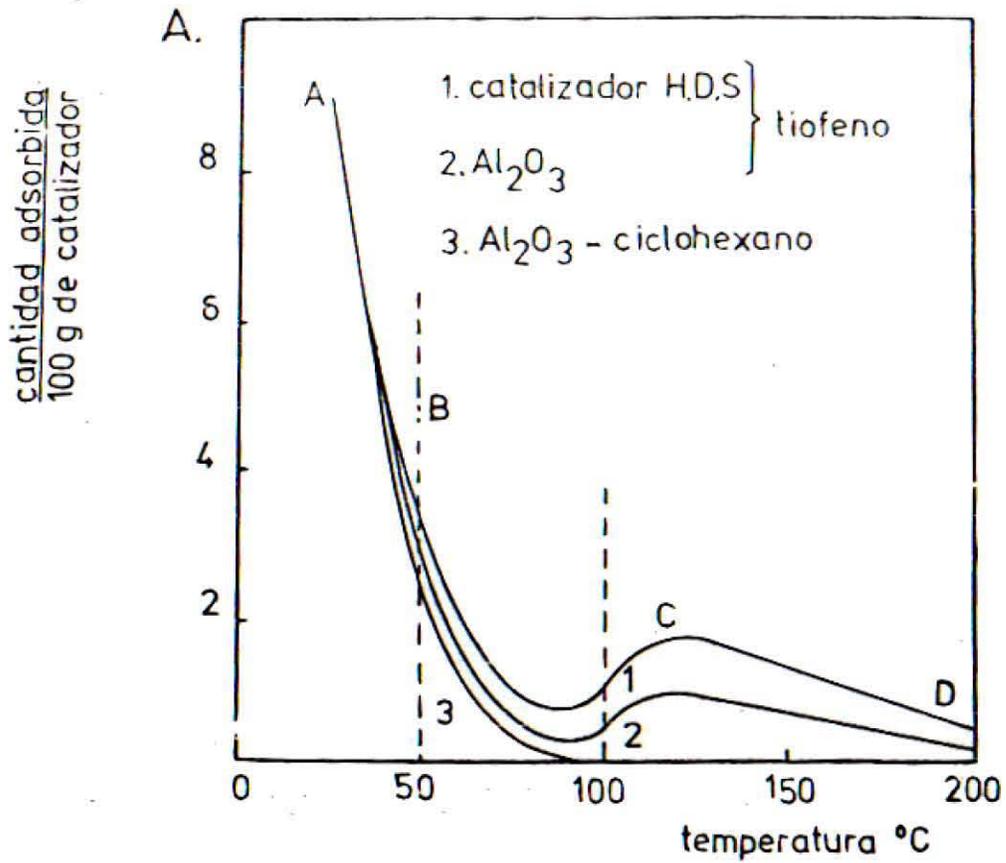


Fig. 3.2.6. A. Adsorción de tiofeno y ciclohexano.
B. Sistema de adsorción física.
C. Sistema de adsorción química.



La porción CD de las isobaras representa la adsorción química y, como puede apreciarse, corresponde a un fenómeno específico; el catalizador y el soporte adsorben al tiofeno en forma parecida, mientras que el ciclohexano no es adsorbido por la alúmina.

Las figuras 3.2.6B y 3.2.6C representan respectivamente las isothermas de adsorción física y química, graficadas contra la presión. La adsorción física se produce hasta la condensación (multicapas); la adsorción química produce la saturación de la superficie con la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas.

Resulta entonces complicado el establecer un mecanismo para explicar la catálisis sobre la superficie absorbente: la molécula absorbida químicamente forma complejos con la superficie del sólido, cuya estructura es difícil determinar. Para ejemplificar esto se puede considerar la catálisis ácida, específicamente la desintegración de hidrocarburos, pasando por el mecanismo de formación del "ión carbonio". El proceso se lleva a cabo en tres etapas:

1. Formación de los iones
 $R-CH_2-CH_2 + M \rightarrow R-CH^+ - CH_2-CH_3 + M-H$
2. Ruptura de la cadena
 $R-CH^+ - CH_2 - CH_3$
3. Eliminación del Ion carbonio
 $R-CH = CH_2 + CH_3$

3.2.2 Constantes de adsorción

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

$$k_a = k_{(0)} e^{-E_a/RT}$$
$$k_d = k_{(0)} e^{-E_d/RT}$$

La constante de equilibrio para la adsorción química puede definirse entonces como:

$$b = \frac{k_a}{k_d} = b_0 e^{-\frac{E_a + E_d}{RT}}$$

O también, puede utilizarse la relación:

$$\frac{d}{dT}(\log b) = \frac{\Delta H_a}{RT^2} \quad \text{a } P = \text{cte}$$



Donde $\Delta H_a = E_d - E_a$ es la diferencia de entalpías de la adsorción química, que al integrarse resulta

$$\log b = \log b_o - \frac{\Delta H_a}{RT}$$

Tabla 3.2.2.1 Se presentan algunos valores de energía de activación para la adsorción química

Gas	Sólido	E_a kcal / gmol	T
CO	Cr ₂ O ₃	12-29	25 ° C
H ₂	Cr ₂ O ₃	36-72	25 ° C
N ₂	Fe (1.3%)Al ₂ O ₃	35	400 ° C
H ₂	Pt	10-18	0 ° C
O ₂	W	43-145	0 ° C

Nótese que los dos valores extremos para la energía de activación no se deben a la imprecisión de la experimentación, sino que la energía de activación es función de la temperatura y del volumen del gas adsorbido.

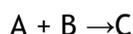
3.2.3 Cinética heterogénea

En cuanto a la cinética de las reacciones catalíticas heterogéneas, es necesario señalar la relativa facilidad con la que se determina la ecuación de velocidad de reacción en comparación con la complejidad para explicar el mecanismo. Dada la dificultad en conocer la estructura del complejo formado en la superficie del sólido, se plantean las ecuaciones de velocidad de reacción de la misma forma que para reacciones homogéneas, es decir, como un valor proporcional a la concentración de las especies químicas involucradas en cada paso del proceso, utilizándose la hipótesis del estado estacionario; esto equivale a afirmar que la velocidad es la misma para cada una de las etapas.

3.2.3.1 Mecanismo catalítico

Los fenómenos de carácter químico que se presentan en el proceso catalítico son la adsorción de cuando menos algún reactivo, la reacción de superficie entre especies adsorbidas o entre una especie adsorbida y otra en fase gas y la desorción de los productos de la reacción adsorbidos.

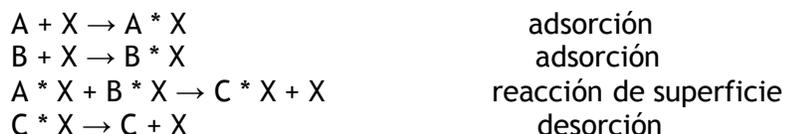
Para la reacción



En el caso de que un solo reactivo se adsorba sobre la superficie del catalizador, se tiene:



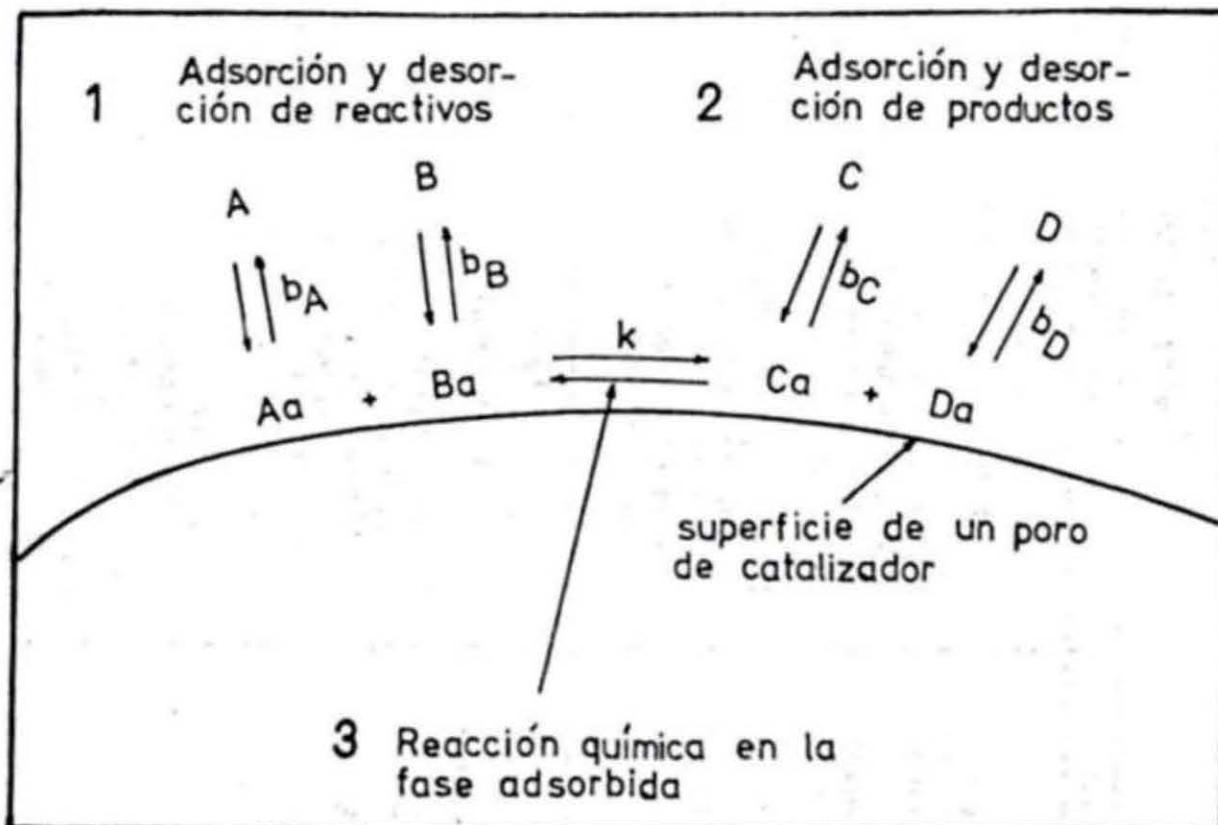
O bien, cuando ambos reactivos se adsorben





En todos los casos X representa un centro activo.

Las cinéticas para reacciones simples, que consideran a la adsorción de reactivos y desorción de productos en equilibrio tal como se ilustra en la figura 3.2.7, expresadas en términos de la velocidad de reacción aparecen en la tabla 3.2.1.



- 1 Equilibrio de adsorción de reactivos (b_A y b_B)
- 2 Equilibrio de desorción de productos (b_C y b_D)
- 3 Reacción en fase adsorbida (constante de velocidad k)

Fig. 3.2.7. Reacción Química en fase adsorbida



TABLA 3.2.1.
LA CINÉTICA DE LAS REACCIONES SIMPLES.

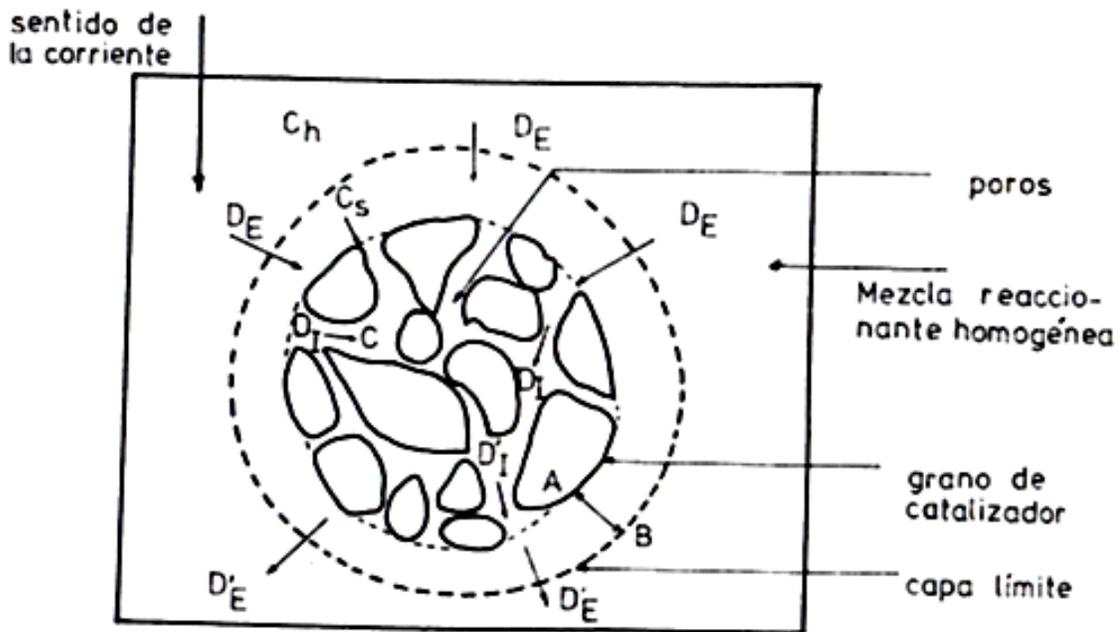
Reacción	Cinética inicial.	Cinética en curso de la reacción.
$A \rightarrow P$ $V = \frac{kb_A c_A}{1 + \sum b_i c_j}$ <p>i = A, P, disolvente, orden 1</p> $k = k_0 e^{-E/RT}$ $b_i = b_{i(0)} e^{\Delta H_i/RT}$	$V = \frac{kb_A c_A}{1 + b_A c_A}, \quad \text{o}$ $\frac{1}{V} = \frac{1}{kb_A c_A} + \frac{1}{k}$ <p>1) $b_A c_A \gg 1 \rightarrow V = k$ catalizador saturado orden 1 (aparente) $E_{\text{exp}} = E_{\text{real}}$</p> <p>2) $b_A c_A \ll 1 \rightarrow V = kb_A c_A$ catalizador parcialmente cubierto orden 1 (aparente) $E_{\text{exp}} = E_{\text{real}} - \Delta H_A$</p>	$V = \frac{kb_A c_A}{1 + b_A c_A + b_P c_P}$ <p>1) $b_P c_P \ll 1 + b_A c_A \rightarrow$ $V = k \frac{b_A c_A}{1 + b_A c_A}$ para la velocidad inicial</p> <p>2) $b_P c_P \gg 1 + b_A c_A \rightarrow$ $V = k \frac{b_A c_A}{b_P c_P}$</p> <p>Orden 1 aparente con respecto a A Orden -1 aparente con respecto a P $E_{\text{exp}} = E_{\text{real}} - \Delta H_A + \Delta H_P$</p>
$A + B \rightarrow P$ $V = \frac{kb_A c_A b_B c_B}{(1 + \sum b_i c_i)^2}$ <p>i = A, B, P, S orden 2</p>	$V = k \frac{b_A c_A b_B c_B}{(1 + b_A c_A + b_B c_B)^2}$ <p>1) $b_A c_A + b_B c_B \ll 1$ catalizador parcialmente cubierto Orden 1 aparente con respecto a A y B $E_{\text{exp}} = E_{\text{real}} - \Delta H_A - \Delta H_B$</p> <p>2) $b_A c_A + b_B c_B \gg 1$ catalizador saturado $V = \frac{kb_A c_A + b_B c_B}{(b_A c_A + b_B c_B)^2}$ V máximo para $b_A c_A = b_B c_B$</p>	$V = k \frac{b_A c_A b_B c_B}{1 + b_A c_A + b_B c_B + b_P c_P}$ <p>si $b_P c_P \gg 1 + b_A c_A + b_B c_B$</p> $V = k \frac{b_A c_A b_B c_B}{b_P c_P}$

Ahora bien, para que los reactivos tengan acceso a la superficie del catalizador, deben de transportarse desde la fase fluida hasta el interior del sólido, y por su parte los productos desorbidos tendrán que difundirse hacia la corriente gaseosa tal como se ilustra en la figura 2.8 La secuencia completa de las etapas es entonces:

1. Transporte de los reactivos desde la fase gas hasta la superficie externa de la partícula del catalizador.



2. En caso de que el catalizador sea poroso, habrá un transporte de los reactivos hacia el interior del sólido.
3. Adsorción de al menos uno de los reactivos en los sitios activos del sólido.
4. Reacción química en la superficie para pasar de reactivos adsorbidos a productos adsorbidos
5. Desorción de los productos adsorbidos.
6. Transporte de los productos desde el interior del sólido hasta la superficie externa de la partícula.
7. Transporte de los productos desde la superficie externa de la partícula hacia la corriente gaseosa.



- D_I Difusión intragranular de reactivos
- D'_I Difusión intragranular de productos
- D_E Difusión extragranular de reactivos
- D'_E Difusión extragranular de productos
- C_h Concentración de reactivos en fase homogénea
- C_s Concentración de reactivos sobre la superficie externa
- C Concentración en el interior de los poros

En línea punteada, la capa laminar inmóvil y cuyo espesor varía según el régimen de flujo o la agitación del medio; el espesor de AB se encuentra comprendido entre 10^{-1} y 10^{-2} mm.

Fig. 3. 2.8. Proceso de difusión en catalisis heterogenea



Además de los procesos de transferencia de masa debe de tomarse en cuenta el transporte de energía la velocidad de reacción puede verse seriamente afectada, dependiendo del valor relativo de la resistencia a la transferencia de energía con respecto a la de la reacción química (tabla 3.2.2)

TABLA 3.2.2.
COMPARACION ENTRE LOS DIFERENTES TIPOS DE CINETICA PARA UNA REACCION SÓLIDO-GAS.

Control	Energía de activación	Orden	Influencia del diámetro de la partícula.	Influencia del flujo de gas, G
Cinética química	E	n	Nula	Nula
Transferencia en el interior de la partícula	E/2	$(n + 2) / 2$	1/dp	Nula
Transferencia en el exterior de la partícula	E < 5 kcal	1	1/dp ^{1.4}	G ^{0.5}

Si las resistencias a la transferencia de masa y calor son significativas, la concentración de reactivos decae fuertemente en el interior de la partícula catalítica. La temperatura dentro de esta será una función del carácter exotérmico ó endotérmico de la reacción (fig. 3.2.9). Cuando estos procesos controlan la velocidad de reacción, la energía de activación y el orden de reacción intrínseco (es decir, ausente de estas resistencias), pueden interpretarse erróneamente, apareciendo la reacción con una energía de activación y un orden de reacción menores (tabla 2).

Se puede sugerir una técnica experimental que permita detectar la influencia de limitaciones difusionales tanto externas como internas tal como se muestra en las figuras 3.2.10 y 3.2.11.

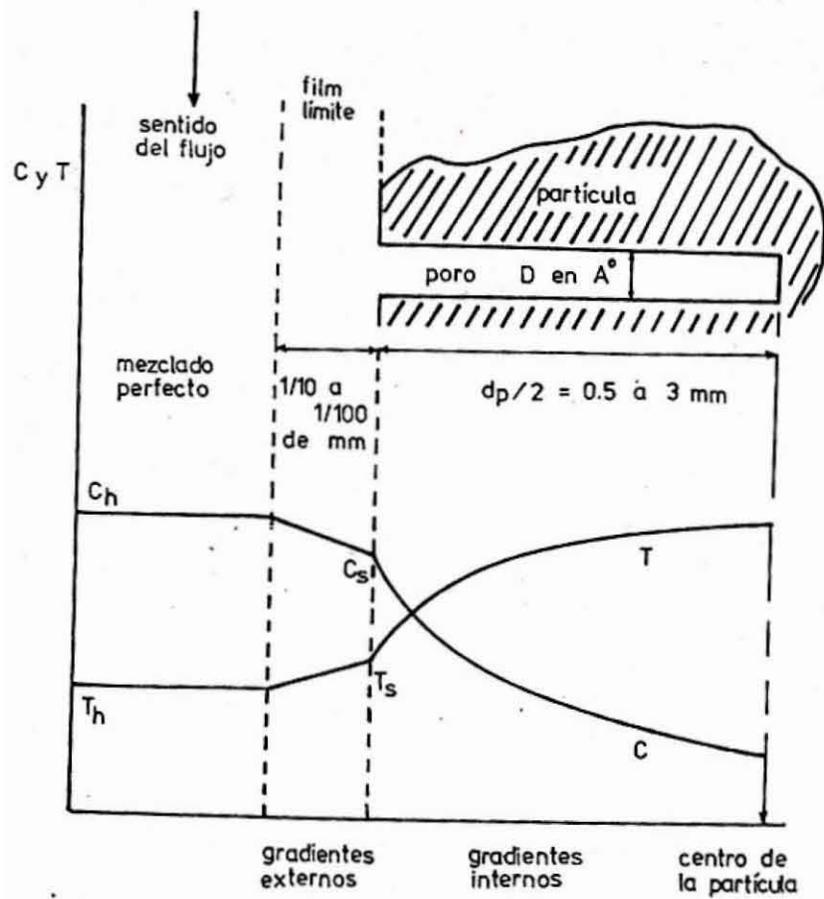


Fig. 3.2.9. Resistencias difusionales internas y externas para una reacción exotérmica.

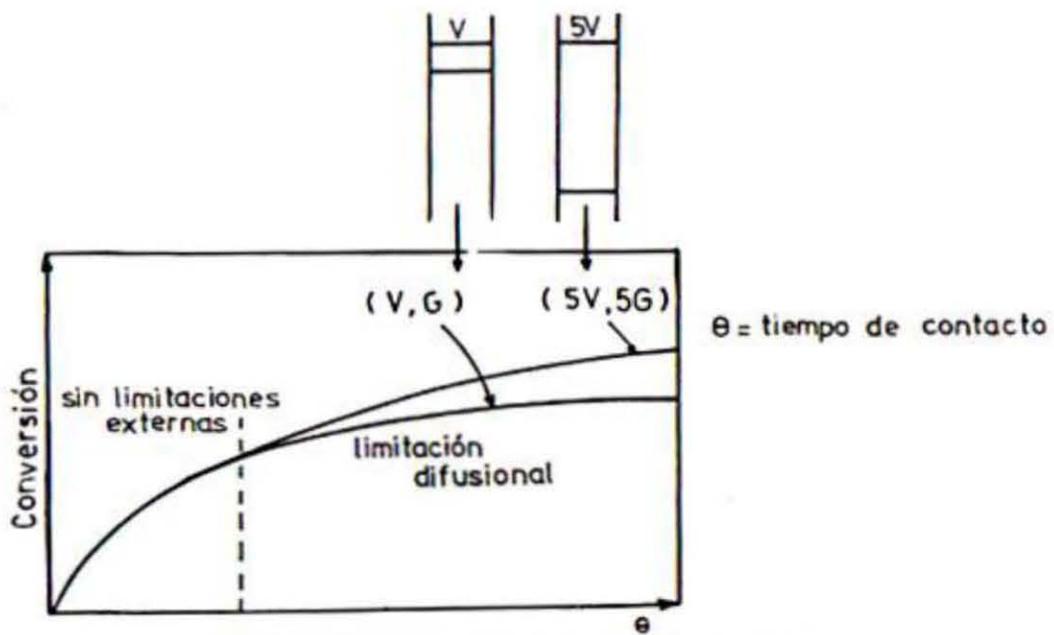
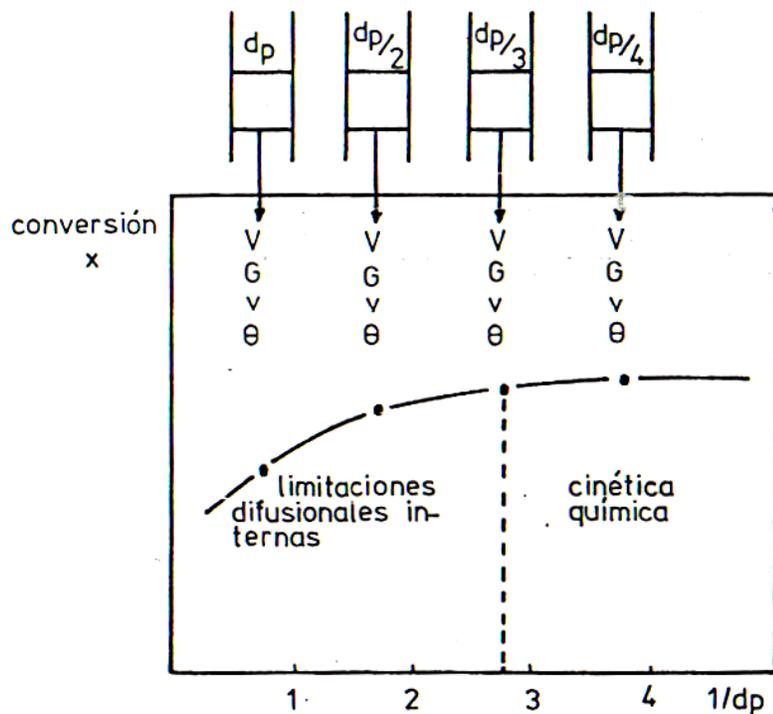


Fig. 3.2.10. Detección de limitaciones difusionales externas.



V = volumen de lecho.
 G = masa velocidad constante.
 θ = tiempo de contacto constante.
 v = velocidad de flujo.

Fig. 3.2.11. Detección de limitaciones difusionales internas.

Limitaciones difusionales externas.

- Se seleccionan como condiciones de prueba la temperatura más alta y el gasto menor.
- Se lleva a cabo la reacción utilizando una cierta cantidad de catalizador (W), midiéndose la conversión.
- Se obtienen dos datos que son X y W/F .
- Dado que en ausencia de resistencias difusionales la conversión debe ser la misma para una misma relación W/F , independientemente de la cantidad de catalizador utilizado, y por lo tanto de flujo de reactivos, cualquier variación en la conversión al aumentar la masa de catalizador se atribuye a la presencia de resistencias difusionales externas.

Limitaciones difusionales internas.

Se sigue el mismo criterio, sólo que el parámetro a variar es el tamaño de partícula; manteniendo la cantidad de catalizador y flujo de reactivo constantes. Las experiencias se inician con un tamaño de partícula grande y se disminuye progresivamente hasta que no se observe cambio alguno en la conversión y, en consecuencia, en la velocidad de reacción.



3.2.4 Utilidad del estudio cinético

Como se acaba de presentar, la cinética de las reacciones heterogéneas catalíticas, al incluir tanto fenómenos químicos como físicos, pone en evidencia la complejidad del comportamiento de los catalizadores sólidos. Al mismo tiempo el estudio cinético de todos estos fenómenos permite establecer las interrelaciones entre ellos para dar lugar como resultado a una expresión de la velocidad de la reacción; expresión esta que en última instancia describe el comportamiento del catalizador en su conjunto.

CAPITULO III LA SELECCION DE AGENTES CATALITICOS.

3.3.1 Criterios de selección.

Como primer criterio para selección de un catalizador deben considerarse la actividad y selectividad de las distintas especies químicas empleadas en una reacción específica. Sin embargo, para la correcta industrialización del catalizador existen otros aspectos importantes que deben ser tomados en cuenta.

La segunda etapa de selección de un catalizador consiste en un proceso de eliminación de las especies químicas que:

- No sean estables a las condiciones de operación.
- No sean resistentes a los venenos que trae consigo la corriente de reactivos (la tabla 3.3.2) presenta como ejemplo los venenos de los catalizadores en los procesos de refinación y petroquímica).
- Sean volátiles o sufran transformaciones de tipo cristalográfico.
- Se modifiquen por posibles reacciones con los productos.
- Sean sujeto de patente.
- Sean de difícil obtención.

En el caso de que la sustancia activa se coloque sobre un soporte, se deben tomar en cuenta los mismos criterios para la selección del soporte más apropiado, el cual debe ser inerte a reactivos y productos.

3.3.2 Análisis de la transformación.

El estudio detallado de la operación comprende los siguientes aspectos.

- Definición de la alimentación a transformar y de las cargas industriales, es decir, la naturaleza y composiciones de reactivos, inertes y venenos que eventualmente pudiesen presentarse.
- Descripción del producto a obtener con la pureza y especificaciones requeridas.



- Establecimiento de un esquema de la reacción basado en los datos científicos o empíricos disponibles. Este esquema deben incluir no solo la reacción principal, sino las reacciones secundarias así como la acción de venenos (véase por ejemplo la tabla 3.4.2)
- La obtención de datos termodinámicos respecto al esquema de reacción presentado.
- La evaluación económica preliminar.

TABLA 3.3.1
VENENOS DE CATALIZADORES SÓLIDOS EN REFINACIÓN Y PETROQUIMICA.

VENENO	CATALIZADOR.
Compuestos sulfurados, H ₂ S	Catalizadores para: Hidrogenaciones y deshidrogenaciones Reformación e isomerización de gasolinas ligeras. Conversión de CO a baja temperatura, meta nación, síntesis de metanol, de amoniaco.
Compuestos nitrogenados orgánicos, NH ₃	Todos los catalizadores ácidos ó bifuncionales; reformación, isomerización, cracking, hidrocracking, polimerización. Algunos catalizadores de hidrogenación.
Compuestos oxigenados H ₂ O y O ₂	Catalizadores de reformación, isomerización, polimerización, alquilación.
Compuestos asfálténicos coloidales.	Catalizadores para: Hidrodesulfuración de fracciones pesadas y de resinas, hidrocracking, cracking.
Metales: Ni, V, Na, Ni, Pb.	Catalizadores de HDS de residuos Catalizadores de cracking catalítico. Catalizadores de reformación.
Metaloides y halógenos.	Catalizadores de conversión CO baja temperatura de síntesis de CH ₃ OH, de hidrogenaciones.

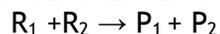
3.3.3 La selección de agentes catalíticos.

El recurrir a las clasificaciones empíricas y/o a las correlaciones científicas de la catálisis de contacto para una reacción dada permite obtener en forma sencilla una lista de las especies químicas susceptibles de poseer actividad catalítica. Por el contrario cuando selección debe basarse sobre criterios de selectividad o de estabilidad, las clasificaciones y correlaciones son escasas y en algunos casos nulas. Resulta entonces necesario:

- a. Realizar una revisión bibliográfica exhaustiva de la literatura científica y técnica sobre el problema y
- b. Recurrir a la experimentación.



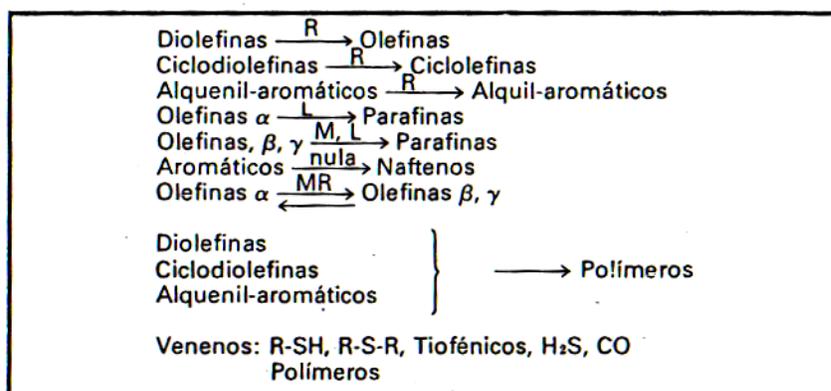
TABLA 3.3.2
SELECCION DE AGENTE CATALITICOS



Sustancias	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Activas	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Selectivas	-	+	+	?	+	-	+	+	?	+
Estables	+	-	+	?	+	-	+	+	+	+
Económicas	+	+	+	+	+	-	+	-	+	+
Libres	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+
selección	-	-	-	+	-	-	+	-	+	+

Las especies minerales seleccionadas serán D, G, I, J; aunque D e I exigirán, por la falta de información una experimentación adicional.

TABLA 3.3
HIDROGENACIÓN DE GASOLINAS DE PIRÓLISIS



R = reacción rápida.
L = reacción lenta.
ML = reacción muy lenta.
MR = reacción muy rápida.

3.3.4 Clasificaciones empíricas

La catálisis es una propiedad de la materia y establece que existe siempre, para toda reacción, alguna especie determinada que pueda catalizarla, pero con suerte, la catálisis es específica, y para una reacción o una familia de reacciones dadas, solo existe un reducido grupo de especies minerales que poseen propiedades catalíticas excepcionalmente favorables. De hecho las clasificaciones empíricas del tipo "¿qué cataliza qué?" presentadas en artículos generales o en diferentes libros de catálisis no hacen más que indicar esta especificidad. Las reacciones se clasifican en un cierto número de familias y las especies minerales en un cierto número de grupos; a cada familia de reacciones se le hace corresponder uno o varios grupos de especies minerales que ofrecen a estas reacciones una actividad catalítica excepcional. Las reacciones se clasifican tomando en cuenta la utilización en la práctica de un reactivo común o de una analogía funcional de los reactivos o también de una analogía en el mecanismo de



reacción. Por lo que se refiere a las especies minerales, estas se encuentran generalmente clasificadas de acuerdo a sus propiedades físicas o químicas, o según su posición en la clasificación periódica.

En realidad fue Sabatier quien a partir de sus propios trabajos experimentalmente estableció la primera clasificación empírica, en el sentido más amplio del término. Después de Sabatier los investigadores se especializaron: las correlaciones que resumen la conclusión de sus trabajos abarcaban un campo más restringido, una sola familia de reacciones o de catalizadores, por ejemplo. Sin embargo, se hicieron progresos considerables gracias a la división más cuantitativa de los catalizadores empleados y una interpretación cinética de los resultados experimentales. A continuación se presenta el contenido de estas clasificaciones en término de la utilidad de las correlaciones respectivas.

La tabla 3.4. da el ejemplo de una correlación muy general al establecer una correspondencia entre las 13 grandes clases de catalizadores sólidos: metales, óxidos semiconductores, óxidos aislantes, y las familias de reacciones que pueden catalizar.

TABLA 3.4.
CLASIFICACION DE CATALIZADORES SÓLIDOS.

Clase de sólidos.	Familia de reacciones.	Ejemplos.
1.- Metales (conductores)	Hidrogenaciones con reacciones Fisher Tropsch Deshidrogenaciones Hidrogenólisis (síntesis de NH ₃) Oxidaciones.	Fe, Co, Ni. Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Ag Cu, Zn,
2.- Óxidos y sulfuros Metálicos.	Oxidaciones (incluye la del SO ₂) Reducciones Desulfuraciones Deshidrogenaciones Ciclizaciones Hidrogenaciones.	NiO, CuO, ZnO CoO, Cr ₂ O ₃ V ₂ O ₅ , Mo ₃ O, Etc..., WS ₂ , MoS ₂
3.- Óxidos aislantes catalizadores que poseen sitios ácidos, en la mayoría de los casos.	Hidrataciones Deshidrataciones Isomerizaciones Polimerizaciones Alquilaciones Halogenación Transferencia de H	Zeolitas intercambiadas. SiO ₂ , - Al ₂ O ₃ SiO ₂ - MgO Al ₂ O ₃ + (Cl o F) Ácidos soportados, etcétera.

En la tabla 3.5. en un campo más reducido, como es el caso de las hidrogenaciones, se constata que la correlación se hace en términos más precisos: de acuerdo a los enlaces que deben activarse la tabla presenta los agentes activos recomendados a utilizarse se puede observar que los agentes activos pertenecen en su mayoría a los metales del grupo VIII o a los sulfuros del grupo VI-A (activados por los sulfuros de Ni, Fe, o CO), variando su selección de una familia a otra.



TABLA 3.5.
HIDROGENACIONES CATALITICAS.

Tipos de reacciones	Tipo de catalizadores		
	Metales	Sulfuros	Óxidos.
Aromáticos → Naftenos	Pt, Rh, Ni, Co	WS ₂ + MoS ₂ Ni ₃ S ₂ Co ₉ S ₈	
Poli aromáticos → Nafteno-aromáticos	Pd	Ni + Ni ₃ S ₂ WS ₂ + Co ₉ S ₈	
Olefinas → parafinas.	Pt, Pd, Rh, Ni, Co, Ru, Ir	WS ₂ o MoS ₂ + Ni ₃ S ₂	
Diolfinas → Olefinas. Acetilénicos → Olefinas. Cetonas o aldehídos insaturados → cetonas aldehídos saturados. Nitrilos → Aminas Ácidos insaturados → Ácidos saturados. Ácidos insaturados →	Metales inhibidos Ni (Inhibido por S) Pd, Cu + Pd Ni, Co, Pd, Fh, Pt, Pd, Ni, Cu	WS ₂ + Ni ₃ S ₂ MoS ₂ + Ni ₃ S ₂	Ni + Cr ₂ O ₃ + S CuO + Cr ₂ O ₃

Si en el campo de las hidrogenaciones se consideran las más conocidas, es decir, las hidrogenaciones de hidrocarburos insaturados sobre metales reducidos, por ejemplo, los datos de la literatura permiten clasificar los distintos metales según su actividad para algún grupo de las hidrogenaciones (tabla 3.6.). a pesar del parentesco existente entre los diversos metales por activar, se observa que los metales guardan una cierta especificación y no se clasifican exactamente en el mismo orden. Esta especificidad resulta sorprendente si se compara la hidrogenación de olefinas con la isomerización de la posición de la doble ligadura que se efectúa bajo las mismas condiciones de operación: el orden de la clasificación es prácticamente el inverso.

TABLA 3.6.
HIDROGENACION DE HIDROCARBUROS INSATURADOS SOBRE METALES.

Familias	Clasificación de metales por orden de actividad.
Olefinas	Rh > Ru > Pd > Pt > Ir > Ni > Co > Fe
Acetilénicos(1) y (2)	Pd > Pt > Ni, Rh > Fe, Co, Cu, Ir, Ru > Os
Aromáticos	Pt > Rh > Ru > Ni > Pd > Co > Fe
Isomerización de Olefinas (migración de la doble ligadura)	Fe ~ Ni ~ Co ~ Rh > Pd > Ru > Os > Pt > Ir ~ Cu

Sheridan J. y Rued W. D: J. Chem. Soc., pp.1962, 1952
Bond, G:C: y Mann, R:S:; J. Chem., Soc., pp. 3566, 1959

El tipo de clasificación que reúne a los catalizadores de una familia por orden de su actividad en una reacción dada se encuentra en todos los campos de la catálisis. Tal es el caso mostrado en la tabla 3.7., donde se clasifican las oxidaciones de diversas moléculas conteniendo hidrogeno; en cuanto a la tabla 3.8., se clasifica a un cierto número de catalizadores ácidos dependiendo de su actividad en 3 reacciones, que se llevan a cabo bajo el mismo mecanismo, mediante la formación del ión carbonio como intermediario activo. Se observa que para las tres



reacciones el orden de las actividades es el mismo y que este orden sería también el mismo para las "reacciones análogas" de isomerización de xilenos, las reacciones de transferencia de hidrogeno, las hidrataciones, las alquilaciones y otras reacciones de la misma familia.

CUADRO 3.7.
CLASIFICACION DE OXIDOS METALICOS POR ORDEN DECRECIENTE DE ACTIVIDAD PARA LA OXIDACION DE MOLECULAS CONTENIENDO HIDROGENO.

C ₂ H ₄	CH ₄	C _n H _{2n} + 2* y C _n H _{2n} diversos.	NH ₃	H ₂	C ₃ H ₆
Co ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄	MnO ₂
Cr ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CuO	CuO
Ag ₂ O	CuO	Mn ₂ O ₃	CuO	MnO ₂	Cr ₂ O ₃
Mn ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	NiO	Mn ₂ O ₃	NiO	Co ₃ O ₄
CuO	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	NiO	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
NiO	NiO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZnO	CdO
V ₂ O ₅	Ag ₂ O	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅
CdO		CuO	TiO ₂	V ₂ O ₅	NiO
Fe ₂ O ₂		MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MoO ₃
TiO ₂		V ₂ O ₃			
ZnO					

*2-pentano, isopentano, n-pentano, n-hexano, ciclohexano, 2,3 dimetilbutano Giordano N., la chemical e 1' industria, 51, 11, p. 1190, 1969.

TABLA 3.8.
ACTIVIDADES COMPARADAS DE CATALIZADORES ACIDOS.

Naturaleza del catalizador ácido	Isomerización de nC ₅ (Pt + soporte), T (°C) de reacción	Polimerización de C ₃ H ₆ conversión a 200 °C	Cracking de n-C ₇ H ₁₆ T (°C) para 10 % de conversión.
Alumina α	Inactiva	0	Inactiva
Silice	Inactiva	0	Inactiva
Zr ₂ O ₂	Inactiva	0	Inactivo
TiO ₂	Inactivo	0	Inactivo
Alúmina (baja superficie)	5000 °C	< 1 %	Inactiva
Alúmina (gran superficie)	450 P C	0 A 5 %	490 °C
Alúmina colorada	430 °C	10 A 20 %	475 °C
Sílice magnesia	400 °C	20 A 30 %	460 °C
Heteropoliácidos	inestables	70 A 80 %	inestables
Alúmina fluorada	380 °C	> 80 %	420 °C
Sílice Alúmina	360 °C	> 90 %	410 °C
Zeolitas	260 °C	> 95 %	350 °C
intercambiadas			
Acidos fosfóricos sólidos	-	90 A 95 %	inestables
AlCl ₃ , HCl/Al ₂ O ₃	120 °C	100 %	100 °C



3.3.5 Correlaciones científicas y leyes generales.

Con las clasificaciones empíricas solo se constata la especificidad de los catalizadores; con las correlaciones científicas se intentan explicar las razones de esta especificidad.

La aparición de estas correlaciones científicas está relacionada con el desarrollo de los métodos de la físico-química moderna que han permitido conocer mejor el sólido catalítico y, sobre todo, estudiar las combinaciones que la forma con los reactivos durante la etapa de quimisorción. En lugar de limitarse a clasificar los sólidos por orden de actividad para una reacción dada, se busca pues relacionar a la actividad (raramente a la selectividad), ya sea con una característica físico-química intrínseca de los sólidos, ya sea con algunas características termodinámicas que definen la interacción del par sólido-reactivo.

Las correlaciones del segundo tipo son mucho más frecuentes y, para la mayoría de ellas, la característica termodinámica que se toma en consideración es el calor de adsorción de algunos de los reactivos o de una molécula sencilla, poseyendo una analogía funcional con alguno de los reactivos. Cuando no se dispone de datos sobre el calor de adsorción, se recorre a otras características termodinámicas, más o menos parecida; en oxidación por ejemplo, en lugar del calor de adsorción del oxígeno, se utiliza el calor de desorción, la entalpía de formación del óxido, la energía de activación del cambio isotópico entre el oxígeno gaseoso y el oxígeno del óxido, la frecuencia I. R. del enlace oxígeno-óxido, es decir, cualquier característica que pueda traducir de una forma más o menos directa la fuerza de los enlaces que se forman entre el oxígeno y el óxido.

Por otra parte, resulta oportuno señalar la validez limitada de este tipo de correlaciones, entre la actividad catalítica del sólido y parámetros indirectos al acto catalítico mismo. El hecho de que tales correlaciones señalan solamente alguna tendencia de la actividad se debe principalmente a la diversidad de los mecanismos de reacción que presentan los catalizadores. Las correlaciones serían probablemente más confiables si solo se considerara un número reducido de reacciones que se llevaran a cabo bajo un mismo mecanismo; por ejemplo, si en la formación de un complejo activado durante una reacción de oxidación se lleva a cabo la ruptura de un enlace oxígeno-catalizador, entonces es de esperarse que haya una dependencia lineal entre la energía de activación y la energía de enlace. Por el contrario, para reacciones en que no se presenta tal ruptura de enlace no debe haber, en principio, dependencia alguna entre la energía de activación y la energía de enlace.

Es indudable que la adsorción juega un papel extremo importante, puesto que un sólido no puede catalizar una reacción si no es capaz de adsorber los reactivos. Esta primera ley general de la catálisis de contacto puede parecer evidente y de ahí la necesidad de disponer de los datos de calor de adsorción. Hasta ahora los estudios sistemáticos de quimisorción solo se han hecho con moléculas simples, y se ha encontrado que si se ordenan las moléculas gaseosas simples, según la fuerza de enlace de quimisorción, se observa en todos los metales estudiados (la excepción del oro), la misma clasificación:





Algunos metales, cuyo potencial de quimisorción es muy elevado, adsorben todos los gases de la serie, otro solo el oxígeno, tal como se muestran en la tabla 3.9. los metales aparecen ordenados según su comportamiento en quimisorción.

TABLA 3.9.
CLASIFICACION DE METALES SEGUN SU ACTIVIDAD PARA LA QUIMISORCION.

Clase	Metales	O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
A	W- Mo - Ta - Ti - Zr -Fe - Ca - Ba - Cr - Hf - V	+	+	+	+	+	+	+
B	Ni - Co	+	+	+	+	+	+	-
C	Rh, Pd, Pt, Ir,	+	+	+	+	+	-	-
D	Al, Mn, Cu, Au	+	+	+	+	-	-	-
E	K, Mg, Ag, Zn, Cd.	+	+	-	-	-	-	-
F	In. Si, CE, Sn, Pb, As, Sb, Be	+	-	-	-	-	-	-

En base a indicaciones muy simples, se puede apreciar que:

Los metales de la clase son los únicos que pueden catalizar la síntesis de amoníaco ya que son los que quimisorben N₂ e H₂

Los metales de las clases D, E, F, son incapaces de catalizar una hidrogenación puesto que no adsorben el H₂.

El grupo C puede catalizar la metanación del CO pero no la del CO₂.

La razón por la que los metales de las clases, A, B, y C son más quimisorbentes que los de las otras clases (los cuales en realidad solo pueden adsorber fuertemente al O₂), se puede atribuir a los electrones "d" que poseen (metales de transición). Los otros metales no tienen electrones "d" o tienen su capa "d" completamente saturada.

Se ha dicho ya que para un sólido pueda catalizar una reacción es necesario que adsorba a los reactivos, esto es, sin embargo, una condición insuficiente; se precisa además que los reactivos no sean ni poco ni fuertemente adsorbidos. Para que un sólido posea entonces actividad catalítica importante es necesario que la cantidad de reactivo adsorbido sea lo más grande posible y que la "fuerza de adsorción" sea lo más pequeña posible. Esto puede expresarse de manera cuantitativa al decir para que una reacción dada pueda ser catalizada por distintos sólidos, la velocidad por unidad de superficie activa, para un mismo por ciento de recubrimiento



varía en razón inversa de la fuerza de adsorción de reactivos. "la fuerza de adsorción" se expresa generalmente en términos de calor de adsorción por porcentaje de recubrimiento (Q_0).

Estas consideraciones se explican de manera simple por qué en la mayor parte de las correlaciones presentadas se busca una correspondencia entre la actividad y el calor de adsorción o a falta de datos disponibles, cualquier otra característica que permita apreciar las fuerzas de enlace entre la superficie del sólido y los reactivos, o bien con una molécula semejante.

La figura 3.1. ilustra de manera cualitativa lo expresado en el párrafo anterior para el caso de la síntesis de amoníaco; se ponen de manifiesto diferentes valores del calor de adsorción de N_2 (Q_0), por una parte, y por otra la velocidad de formación del amoníaco en función de los diversos metales de la clasificación periódica. El calor de adsorción decrece progresivamente del grupo V al grupo VIII, mientras que la velocidad de reacción pasa por un máximo punto a lo largo del segmento AB, se produce un aumento del recubrimiento de la superficie por los átomos de N_2 , a lo largo de BC la velocidad disminuye por que los átomos de N_2 son fuertemente adsorbidos. Se sabe en efecto que los nitruros de los grupos VI-A y V-A son compuestos químicos estables.

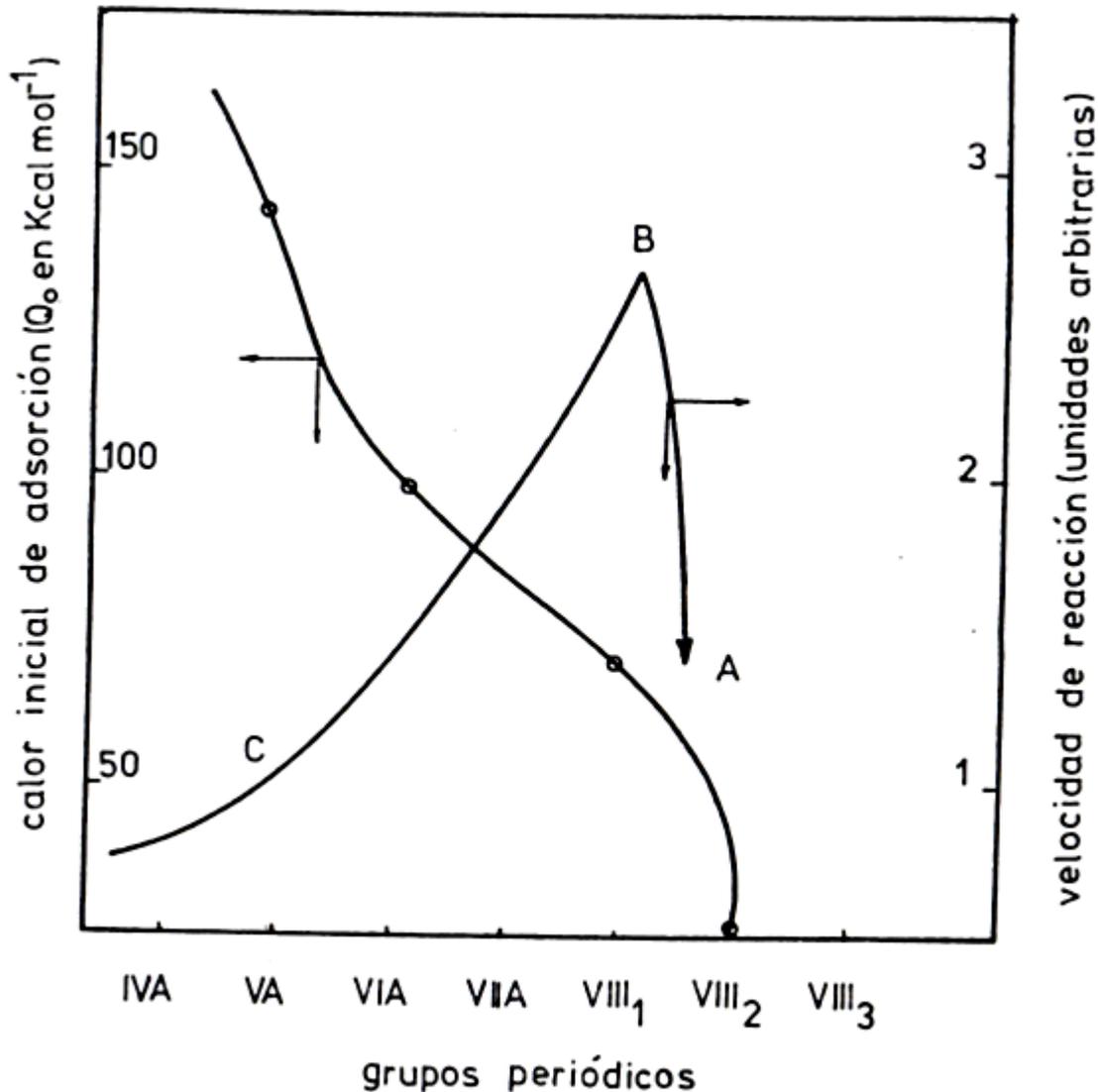
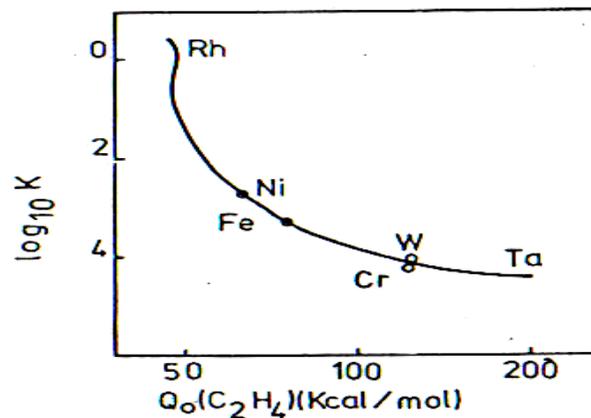


Fig. 3.1. Actividad y calores de adsorción de N_2 sobre diferentes metales en la síntesis de amoníaco.



Las dos graficas de las figuras 3.2. se refieren a la hidrogenación del etileno por diversos metales; es necesario hacer notar la disminución progresiva de la velocidad de hidrogenación en la medida con que crecen los calores de adsorción del etileno o del hidrogeno, para los metales estudiados. Entre más exotérmica sea la adsorción más estable es el complejo adsorbido y la actividad catalítica más débil. Cuando se trata entonces de seleccionar los mejores agentes para la hidrogenación de olefinas y por analogía, para la hidrogenación de núcleos aromáticos, se encuentra que estas correlaciones conducen hacia la misma selección que la clasificación empírica de la tabla 4.2. Pero ahora sobre la base de una explicación científica que permite efectuar con seguridad una eventual extrapolación sobre el comportamiento de metales de los cuales se desconoce su actividad.



K=constante de la velocidad de reacción
 Q_o =calor inicial de adsorción

PROPIEDADES Y EMPLEO DE CATALIZADORES

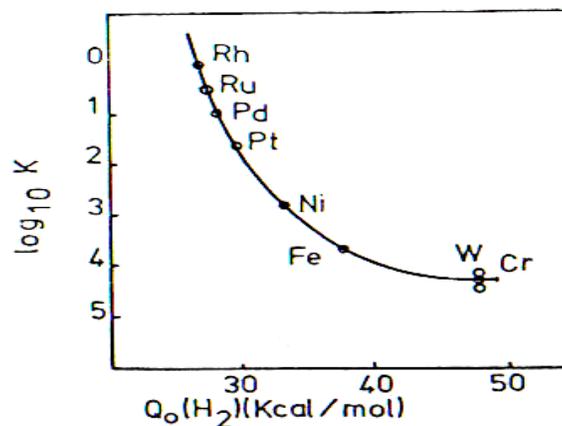


Fig 3.2 Hidrogenación de etileno



En oxidación, se encuentra igualmente este tipo de correlaciones, como lo ilustra la figura 3.3, que muestra la disminución de la velocidad de oxidación del hidrogeno en función del Q_o , cuando se analizan diferentes óxidos. Desgraciadamente los datos del calor de adsorción son menos frecuentes que los de las actividades relativas de los catalizadores, las cuales son más fáciles de determinar. Esta falta de datos ha sido quizá la causa de la aparición de otro tipo de correlaciones en donde se busca poner una relación la actividad con:

Características termodinámicas relacionadas con la quimisorción.
Características intrínsecas del catalizador que permiten explicar su potencial de adsorción elevado (tabla 3.10).

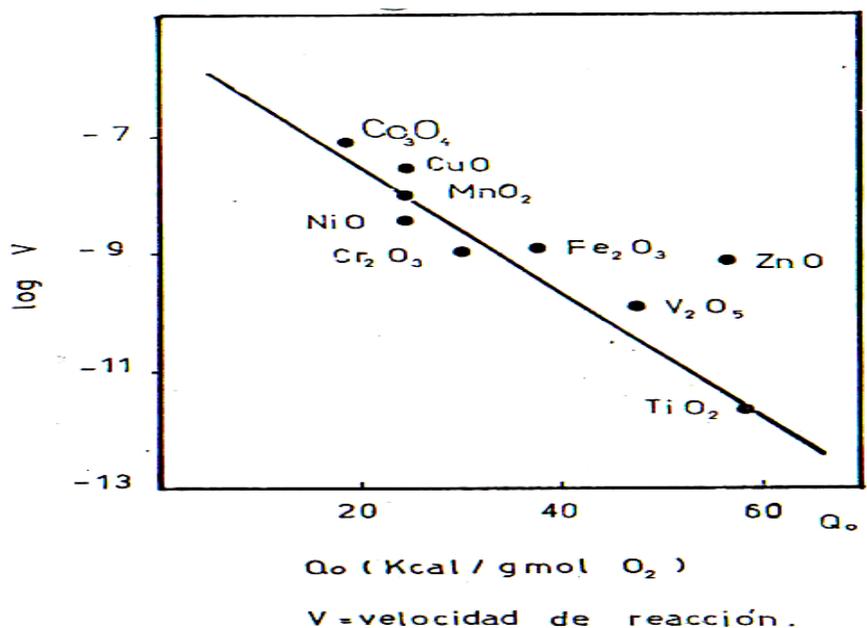
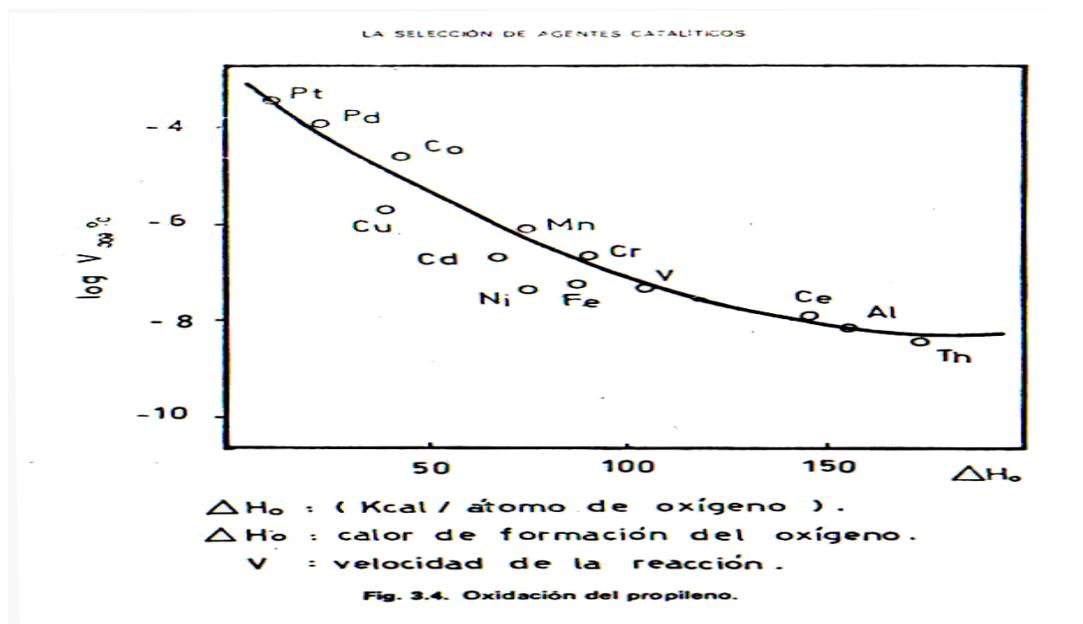


Fig. 3.3 Oxidación del Hidrogeno

En la figura 3.4, por ejemplo, por concierne a la oxidación de propileno, se relaciona la velocidad de reacción con la entalpía de formación del óxido (ΔH_o), la velocidad decrece cuando ΔH_o aumenta. Para la oxidación de etileno de butenos y de acetilenos, las curvas obtenidas tienen el mismo aspecto y la clasificación de los metales es idéntica; es importante hacer notar que en las curvas de las figuras 3.3 y 3.4., los metales se ordenan aproximadamente en el mismo orden, revelando así una analogía entre las diversas reacciones de oxidación.



En la hidrogenación de etileno y por analogía de las olefinas superiores así como en la hidrogenólisis de parafinas, se ha buscado relacionar la actividad, ya sea como un por ciento de "carácter d" (teoría electrónica) del enlace metálico (figuras 3.5.), o bien con un parámetro cristalino (teoría geométrica), (figura 3.6.). La primera correlación muestra la influencia del factor electrónico, esto es, la influencia del potencial de adsorción de los metales considerados sobre la actividad. La segunda correlación tiende a mostrar la influencia del factor geométrico, es decir, la necesidad de correspondencia entre la geometría de la superficie y la de las moléculas que se adsorben tal como lo preside Balandin en su teoría de los multipletes.

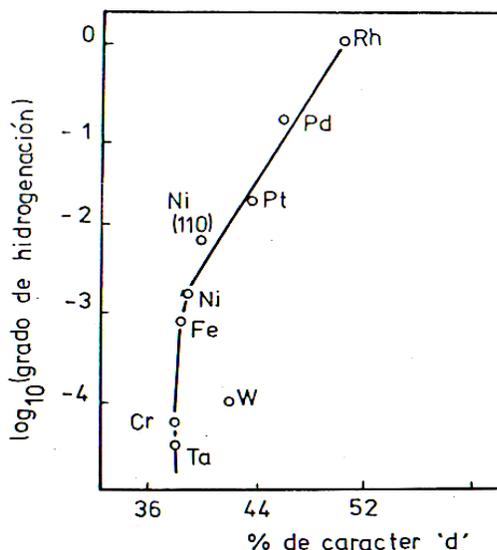


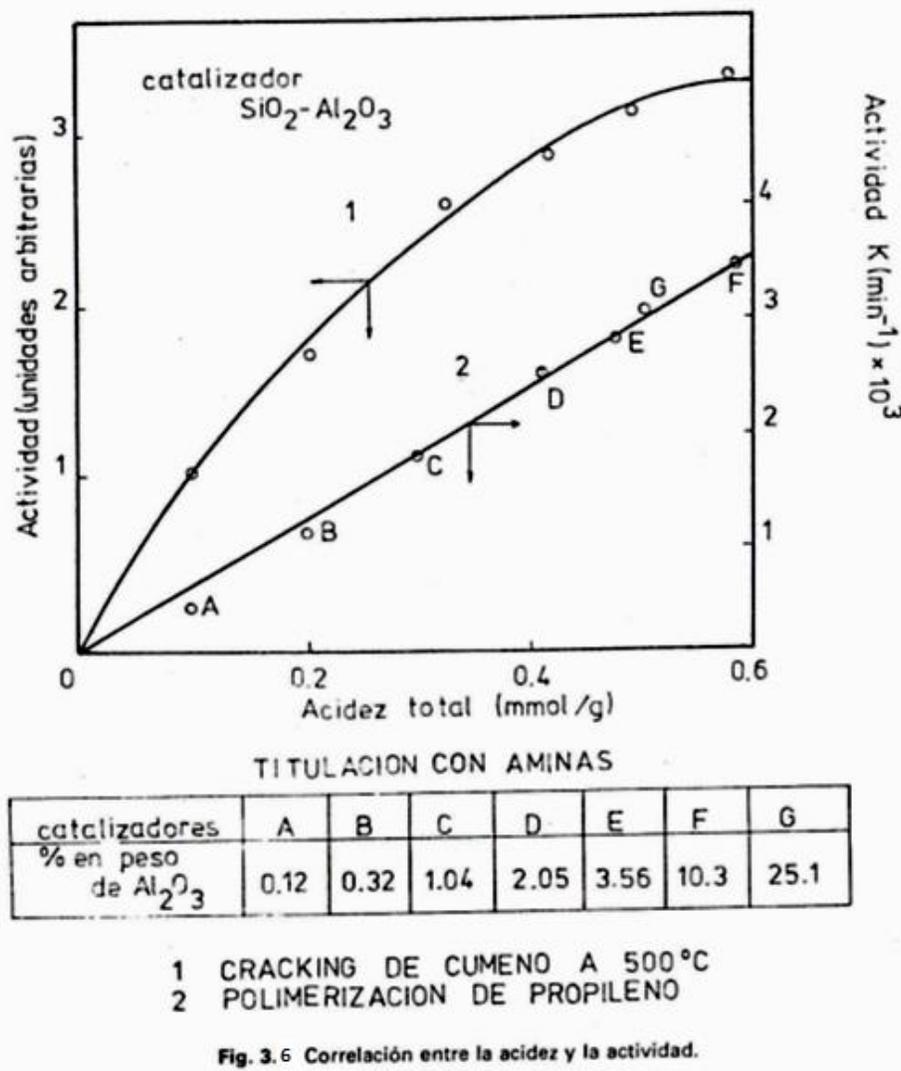
Fig. 3.5 Hidrogenación de etileno sobre metales. Influencia del factor electrónico

La figura 3.6 representa un ejemplo de lo que se ha mencionado en los párrafos anteriores: el caso de la desintegración de cumeno y polimerización de propileno con una serie de silico-aluminatos. La terminación de la acides se hace por valoración con la amina en



presencia de amarillo de metilo, (pKa = 3.3). Las dos curvas muestran que la familia de catalizadores considerados, el parámetro que gobierna la actividad es la acidez total. Dentro del campo de reacciones heterolíticas en las cuales aparece el ión carbonio en el mecanismo, las relaciones son numerosas, pero restringidas en lo que se refiere a la variedad de sólidos que participan en cada correlación. Por analogía con la catálisis homogénea, la característica del sólido que se considera para relacionarla con la actividad es siempre la acidez, pero en estos casos la noción de acidez se vuelve imprecisa, las formas de expresarla son muy diversas y los métodos de medición muy delicados todos estos métodos se basan en la adsorción de un compuesto básico (o de un intercambio catiónico), la acidez se expresa en términos de las características de la adsorción estudiada.

- Calor de adsorción del amoniaco
- Cantidad de amoniaco o de aminas adsorbidas por metro cuadrado de superficie
- Desorción irreversible
- Adsorción de butil-amina en presencia de indicadores (pKa).
- Adsorción de piridina y estudio del enlace piridina-sólido, por espectrometría I, R. para diferenciar los sitios protónicos (ha sido de Bronsted) de los sitios aceptores de electrones (ácidos de Lewis) etc.





El conjunto de las correlaciones científicas y clasificaciones empíricas presentadas permiten mostrar, de una manera general, el grado de avance de la solución al problema clave de la catálisis. ¿Qué catalizador para que reacción? Si bien en la actualidad la selección de un agente catalítico para una reacción determinada se hace entre un número cada vez más reducido de especies químicas con la actividad aceptable, el problema de predecir su selectividad está aún lejos de resolverse.

CAPITULO IV CRITERIOS PARA LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES INDUSTRIALES

Una vez seleccionadas las especies activas y eventualmente el soporte, el objetivo en la preparación de catalizadores consiste en elaborar un compuesto catalítico cuyas propiedades y características satisfagan las exigencias del empleo industrial.

3.4.1 Propiedades y características del catalizador industrial.

Se pueden señalar las propiedades fundamentales de un catalizador.

- Actividad.
- Selectividad.
- Estabilidad.
- Regenerabilidad.
- Reproducibilidad.
- Características morfológicas.
- Características mecánicas.
- Características térmicas.
- Originalidad.
- Precio.

3.4.1.1 Actividad.

La actividad o la obtención de velocidades de reacción elevadas, se traducen en:

- Alta producción.
- Volumen reducido de reactor.
- Pequeñas cantidades de catalizador.
- Funcionamiento bajo condiciones de operación poco severas, como a temperaturas relativamente bajas, permitiendo operar con estabilidad y selectividad eficientes en una región termodinámica eventualmente más favorable.

3.4.1.2 Selectividad.

La selectividad permite alcanzar rendimientos importantes del producto deseado, limitando la intervención de reacciones laterales en serie o en paralelo.



La textura del catalizador, el volumen de los poros y la distribución de diámetro de poros, deben ser optimizados para disminuir las limitaciones difusionales internas, las que en caso de reacciones en serie, son causa de una disminución considerable de la selectividad.

3.4.1.3 Estabilidad.

La estabilidad se refiere a las modificaciones del catalizador con el tiempo, bajo las condiciones de operación y regeneración a las que se les somete. En efecto, sólo teóricamente el catalizador permanece inalterado en el curso de la reacción; en la práctica se tienen pérdidas de actividad, selectividad o dureza, ocasionadas por:

- El depósito de carbón por la presencia de reacciones laterales, como pueden ser la hidrogenólisis, la polimerización, la ciclización y las reacciones de transferencia de hidrógeno;
- El ataque de los agentes activos o al soporte por los reactivos, productos o venenos;
- La pérdida de un componente volátil (como por ejemplo el cloro en reformación catalítica);
- El cambio de estructura cristalina del soporte que puede provocar una disminución de dureza;
- La adsorción progresiva de venenos.

Es importante hacer notar que los reactivos industriales tienen que tratarse previamente para eliminar las impurezas.

3.4.1.4 Morfología.

Las características morfológicas externas del catalizador (forma y granulometría), deben adaptarse al proceso catalítico correspondiente. Para el lecho móvil se recomienda la forma esférica para limitar los problemas de atrición y abrasión. En un lecho fluidizado se utilizan polvos de formas esferoidales para limitar la abrasión y poseer una distribución granulométrica bien determinada, logrando así una correcta fluidización. En un lecho fijo se pueden utilizar:

- Esferas.
- Anillos.
- Pastillas.
- Extruidos.
- Granulados.

Como es natural, la forma y las dimensiones de las partículas tienen repercusión sobre las caídas de presión. La densidad de las partículas y, sobre todo la del lecho dependen igualmente de la morfología, tanto externa (forma y dimensiones de la partícula) como interna (volumen de poros).

Es preciso señalar que los catalizadores de forma esférica facilitan su manejo para el llenado y vaciado de los reactores e incluso para el tamizado, que puede ser necesario después de un cierto número de regeneraciones. Estas razones hacen que sea la forma generalmente preferida.



3.4.1.5 Resistencia mecánica.

La selección del catalizador debe considerar la resistencia mecánica, que permite soportar en el seno de lecho catalítico todos los efectos mecánicos previsibles o accidentales. La resistencia mecánica debe disminuir la atrición de los granos, ya que por el frotamiento producen polvos finos, que pueden causar un aumento de la caída de presión en el lecho catalítico. En el caso de catalizadores en polvo destinados a los lechos fluidizados o en movimiento, se requiere de una resistencia adicional a la abrasión provocada por las paredes y a la erosión ocasionada por los fluidos.

3.4.1.6 CARACTERÍSTICAS TÉRMICAS.

3.4.1.6.1 Conductividad térmica.

La conductividad de la masa catalítica permite, al favorecer la transferencia de calor en el caso de reacciones endotérmicas o exotérmicas, disminuir los gradientes de temperatura tanto en el interior del grano como en el lecho catalítico.

3.4.1.6.2 Capacidad calorífica.

En el caso de desintegración catalítica, por ejemplo, una capacidad calorífica elevada permite al catalizador transmitir una gran energía térmica necesaria para la reacción endotérmica. Por el contrario, para catalizadores de tubos de escape de automóviles, los cuales son más eficaces a mayor temperatura, una capacidad calorífica baja resulta más recomendable.

3.4.1.7 Regenerabilidad.

Todo catalizador se desactiva con el transcurso del tiempo y necesita ser regenerado, debiendo ser sometido a un tratamiento apropiado que le permita alcanzar parcial o totalmente sus propiedades iniciales. El proceso de regeneración cobra mayor importancia a medida que la vida útil del catalizador es más corta.

Los tratamientos más comunes son:

- Combustión de carbón depositado en la superficie;
- Barrido con gases para la deserción de venenos;
- Hidrogenólisis de hidrocarburos;
- Adición de nuevas sustancias (como solventes).

Resulta evidente que no basta que el catalizador recupere su actividad y selectividad, sino que también tiene que conservar el máximo de solidez durante las regeneraciones.

3.4.1.8 Reproducibilidad.

Propiedad que caracteriza el método de preparación, en vista de la exigencia de una cierta calidad de las cargas sucesivas de catalizador.



La preparación de un catalizador se lleva a cabo generalmente en varias etapas complejas que dependen de un número importante de parámetros difíciles de controlar simultáneamente. Es indispensable verificar rápidamente en el laboratorio la reproducibilidad de la preparación para que la fórmula desarrollada en el laboratorio sea extrapolable a la escala piloto e industrial.

3.4.1.9 Originalidad.

El catalizador, como en el proceso en el cual se utiliza, debe ser factible de explotación en el sentido jurídico del término; esto sólo puede hacerse si el catalizador es original o si pertenece al dominio público.

3.4.1.10 Precio.

En condiciones iguales de funcionamiento, el catalizador debe ser comparable con los catalizadores competitivos desde el punto de vista económico. Para poder elegir el más costeable.

3.4.2 Catalizador ideal y óptimo.

Las propiedades y características mencionadas no son independientes unas de otras; cuando se cambia una de ellas, las otras resultan afectadas y en consecuencia el catalizador industrial nunca corresponde a una ideal.

La actividad y la reproducibilidad son propiedades siempre importantes. La selectividad, por el contrario, no tiene sentido en casos como la síntesis del amoníaco; tampoco lo tiene la conductividad térmica en una reacción isotérmica. La estabilidad se hace menos necesaria en un proceso dotado de un equipo de regeneración en continuo, siendo en este caso la regenerabilidad la variable determinante, la variable a optimizar.

La meta a alcanzar no es entonces el catalizador ideal sino el óptimo, que se define por estudios económicos relacionando el catalizador con el conjunto del proceso. Únicamente en los casos de sustitución, en donde las condiciones de operación están bien determinadas y el precio prácticamente fijo, la optimización económica de la fabricación puede intervenir de forma preponderante en la definición de la fórmula más apropiada.

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

3.4.3 Procedimiento en la preparación de catalizadores.

El catalizador es un sistema complejo cuyas características tienen importancia dependiendo de la especialización del observador. Es por esto que el utilizador lo examina dentro del marco de sus funciones. El ingeniero responsable de la fabricación lo considera desde



otro punto de vista: un producto químico determinado por una composición y un método de preparación, para el cual se han definido la naturaleza de las sales precursoras de los agentes activos, así como las condiciones que rigen las diversas operaciones unitarias que tienen que llevarse a cabo para prepararlo y que deben controlarse cuidadosamente para que al final del proceso de fabricación el catalizador cumpla con las especificaciones. Estas operaciones son:

- Precipitación.
- Filtración.
- Lavado.
- Secado.
- Impregnación.
- Calcinación.
- Activación.

Desde el punto de vista fisicoquímico se busca definir el sólido en términos de sus características:

- Textura.
- Distribución porosa.
- Superficie específica del sólido.
- Superficie de agentes activos depositados.
- Densidad estructural.
- Densidad de grano.
- Características cristalográficas (que se determina por difracción de rayos X o de electrones).
- Propiedades electrónicas (niveles energéticos de electrones, estados de valencia, carácter "d" para elementos o aleaciones, ya sean aisladas o en atmósfera reaccionante).
- Características termodinámicas de la quimisorción.
- Modificaciones químicas y electrónicas de la superficie catalítica como:
 - Estado de oxidación-reducción superficial.
 - Acidez o basicidad de la superficie.
 - Naturaleza de los enlaces en fase adsorbida.

Las propiedades del catalizador industrial dependen de sus características fisicoquímicas intrínsecas y del método de preparación empleado en la formación del sólido, lo que plantea una interdependencia entre las propiedades mencionadas. Dada esta complejidad, la búsqueda del catalizador óptimo constituye un trabajo experimental que se lleva en varias etapas, basado en aproximaciones sucesivas.

3.4.3.1 Elaboración de las primeras fórmulas catalíticas.

El procedimiento de fabricación ha de seguir las siguientes etapas:



3.4.3.1.1 Selección.

A partir del análisis detallado de la transformación y completado por los ensayos exploratorios para la selección de las especies catalíticas, se establece, a priori, una primera jerarquía de cualidades requeridas para el catalizador buscando en las leyes de la cinética y de los fenómenos de transporte, así como en la observación industrial de transformaciones análogas.

3.4.3.1.2 Preparación.

Partiendo de las especies activas seleccionadas se prepara en el laboratorio una primera familia de catalizadores, en la cual se hacen variar algunas condiciones como son:

- Naturaleza de las operaciones unitarias.
- Parámetros que rigen algunas de las propiedades más importantes.

Los catalizadores de esta primera familia no son escogidos al azar, sino que se hace en base a conocimientos generales de:

- Química inorgánica.
- Química del estado sólido.
- Experiencias en laboratorio y planta.

3.4.3.1.3 Caracterización.

Se seleccionan las características fisicoquímicas que deben determinarse en los diferentes catalizadores; éstas deben ser las que tengan la mayor probabilidad de explicar los resultados mediante correlaciones con las propiedades catalíticas y mecánicas o con las condiciones de preparación.

3.4.3.1.4 Experimentación.

Los catalizadores se someten a la experimentación y los resultados obtenidos deben permitir:

- Juzgar los fundamentos de las ideas concernientes al funcionamiento, la elección de las condiciones de preparación y las características fisicoquímicas;
- Determinar las propiedades claves del catalizador, es decir, aquellas que son difíciles de obtener;
- Precisar las operaciones unitarias de las cuales dependen en mayor grado las propiedades del catalizador;
- Seleccionar las características fisicoquímicas que expliquen las variaciones de comportamiento.

3.4.3.1.5 Realización de objetivos.

En la segunda serie de experimentos, los esfuerzos en la preparación, en la determinación del comportamiento y en el establecimiento de las características fisicoquímicas se concentran particularmente sobre los objetivos siguientes:

- Establecer correlaciones entre propiedades;



- Determinar características intrínsecas del sólido y condiciones de preparación (estas correlaciones sirven de base para la optimización y pueden ser posteriormente utilizadas para definir las pruebas de control de la fabricación industrial);
- Realizar una primera selección entre las fórmulas estudiadas con mayor profundidad;
- Efectuar el estudio completo con el fin de deducir los elementos que permitan la optimización del catalizador industrial.

En esta fase de la preparación deben hacerse algunas observaciones prácticas:

- Se recomienda operar tan pronto como sea posible con cargas y bajo condiciones industrialmente representativas;
- Para los primeros catalizadores puede postergarse el estudio sobre estabilidad, para cuando se tengan formulaciones aceptables;
- Se recomienda que el catalizador más aceptable sea preparado a escala piloto para juzgar su reproducibilidad;
- Desde la obtención de los primeros resultados debe realizarse un estudio económico para poder juzgar la viabilidad industrial del proceso.

3.4.3.2 Optimización de un primer tipo de fórmula catalítica.

La optimización debe considerar no sólo la preparación en sí, sino que además debe analizarse la fabricación para hacerla extrapolable a la escala industrial, sin perder de vista el factor económico.

Este estudio se concreta por medio de:

- La preparación a escala piloto de un mayor número de muestras; el examen de los resultados obtenidos permite precisar condiciones en cada una de las etapas de la operación industrial;
- Estimación de precios;
- Construcción de una planta de fabricación;
- Producción de un lote de catalizador lo suficientemente grande como para ser representativo de la operación industrial.

La preparación industrial es el final de un trabajo largo y complejo que precisa de conocimientos, los más extensos y completos posibles, sobre los métodos relativos a la preparación de los catalizadores, de las propiedades catalíticas y mecánicas de la determinación de las características fisicoquímicas.



CAPITULO V LA SELECCIÓN DE AGENTES CATALÍTICOS

3.5.1 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

Habiendo seleccionado el catalizador, es preciso analizar las diversas alternativas para su fabricación, en función de las materias primas y de la secuencia de operaciones unitarias necesarias para su preparación.

En el caso del catalizador de hidrodesulfuración, por ejemplo, formado por sulfuros de cobalto y molibdeno sobre alúminas, deberán considerarse las fuentes de abastecimiento de cada uno de ellos. La alúmina pueda provenir de sales como:

- nitrato
- sulfato
- aluminato de sodio
- alcoholatos
- hidratos, etc.

El ión cobalto, se puede obtener a partir de:

- nitrato
- sulfato
- acetato
- carbonato
- complejo amonio.

El ión molibdeno puede obtenerse a partir de:

- MoO_3
- Paramolibdato de amonio.

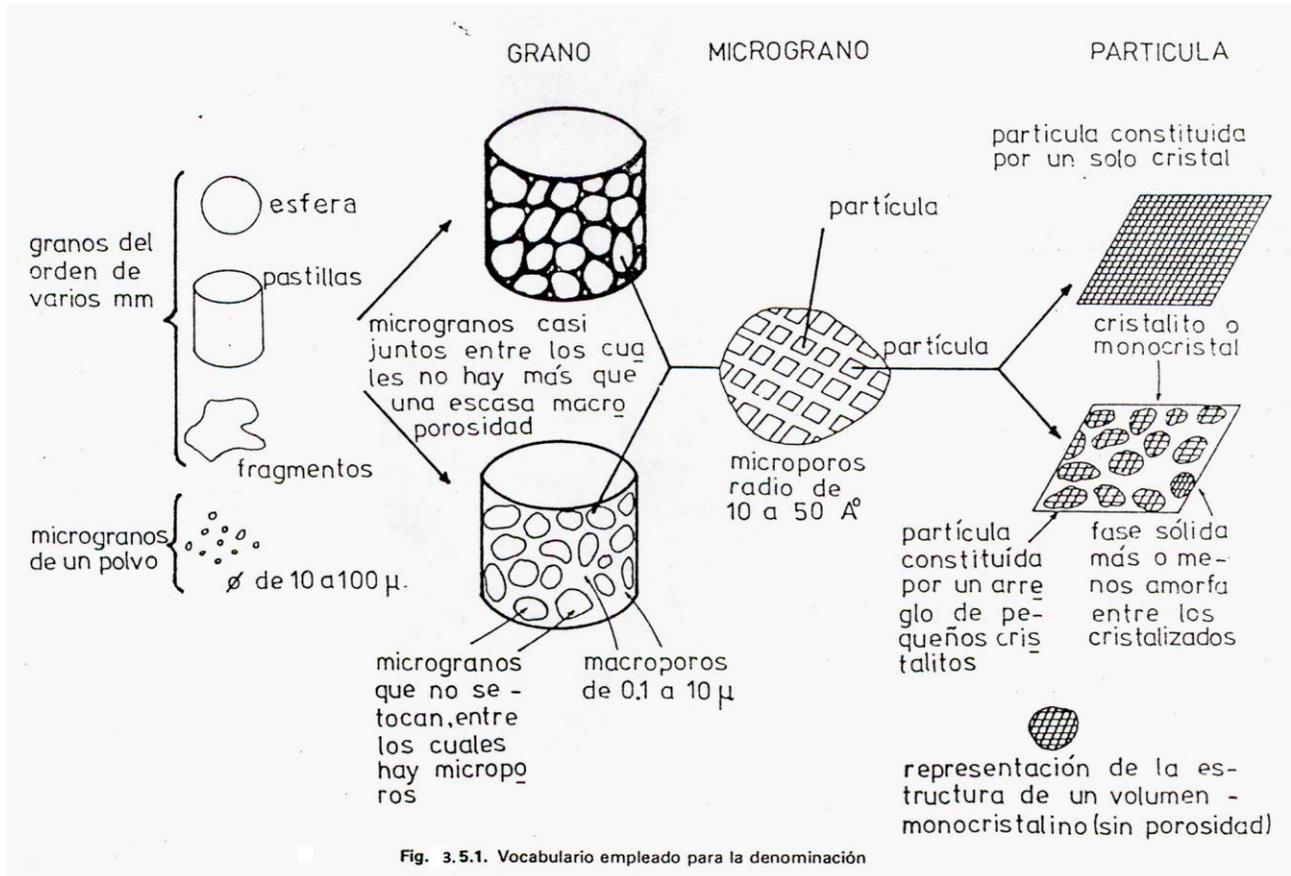
Una vez impregnado el catalizador, se somete a un tratamiento con H_2S . Por otra parte, las operaciones unitarias que intervienen en el proceso se pueden resumir de la siguiente forma:

Precipitación

Transformaciones hidrotérmicas.

Separación de dos fases que puede incluir,

- decantación
- filtración
- lavado
- secado
- calcinación
- conformación
- Impregnación.



Las diferentes operaciones necesarias para la preparación de un catalizador, dan lugar, inclusive, a la siguiente clasificación:

- Catalizadores máscicos y soportes;
- Catalizadores impregnados sobre soportes con forma definida;
- Catalizadores mezclados-impregnados (aglomerados),

Que corresponden a sólidos que pueden adoptar diferentes tamaños, formas y estructuras internas, tal como se muestra en la figura 3.5.1. Las partículas de menor tamaño pueden estar constituidas por la agrupación de cristales. Los cristales forman una "red" compacta unida por una base sólida organizada. Los microgranos pueden ser compactos (no porosos), teniendo como superficie activa el área externa, área inferior a $1\text{m}^2/\text{g}$. En general, los microgranos poseen poros con radios de 10 a 500 Å, que delimitan a su vez partículas más pequeñas, no porosas. Al difundirse los reactivos en los poros, emplean la totalidad de la superficie catalítica, la cual puede oscilar entre 5 y 1000 m^2/g

La relación que puede establecerse entre diferentes características a nivel partícula, micrograno y grano son:

- Volumen poroso.
- Área superficial.
- Diámetro promedio de poro.



Las que se encuentran descritas en la figura 3.5.2.

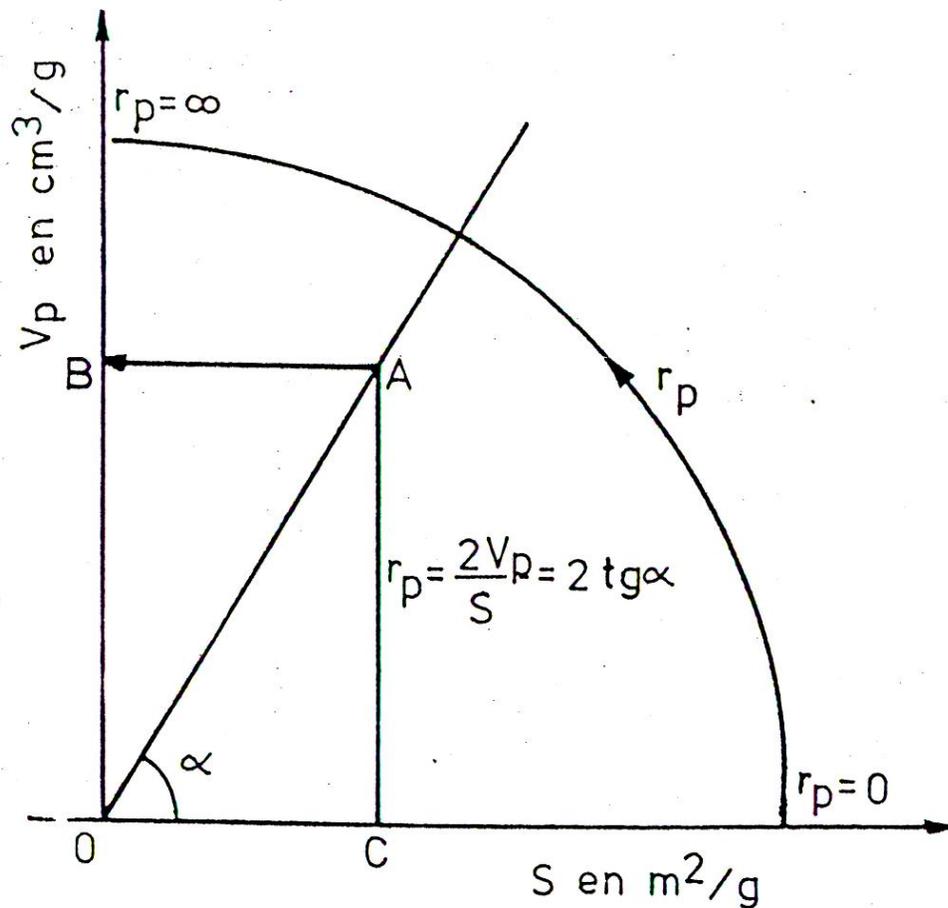


Fig. 3.5.2. Relación entre volumen poroso, tamaño de partículas y diámetro promedio de poros para un sólido poroso ideal.

Para un catalizador poroso, ideal, teniendo una distribución monodispersa, se pueden suponer los poros de geometría cilíndrica y establecer la relación siguiente:

$$S = \frac{2V_p}{r_p}$$

Donde:

S es el área específica,
 V_p es el volumen poroso.
 r_p es el radio de los poros.

La relación entre área específica y radio promedio de poros a volumen poroso constante, se encuentra indicada en la figura 3.5.3 se incluyen además los intervalos en que se encuentran algunos catalizadores industriales.

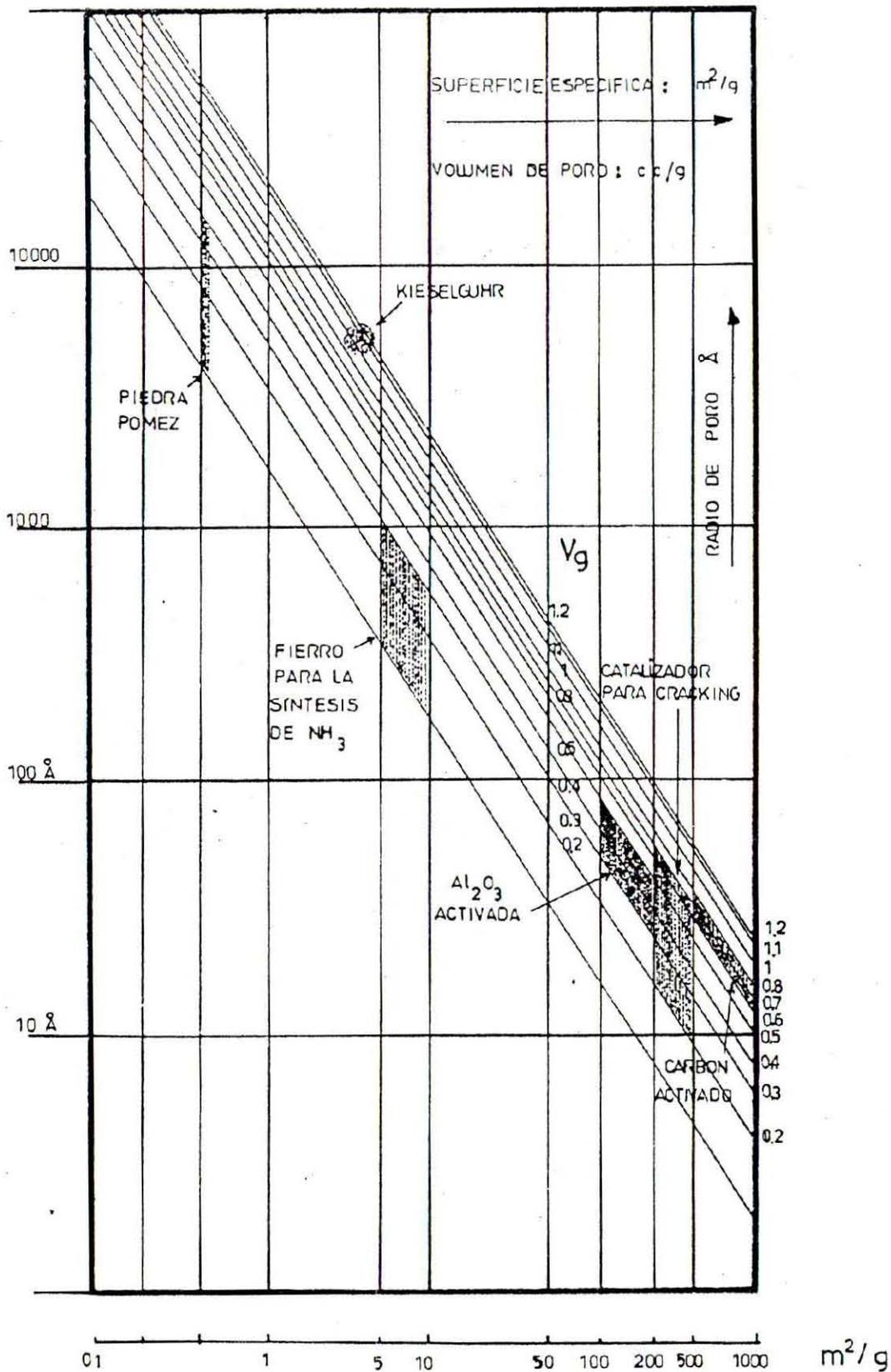


Fig. 3.5.3. Relación entre volumen de poro (V_g), superficie específica (S) y radio promedio de poro (r_p).



Precipitación.

En la secuencia de operaciones de la preparación de un catalizador, generalmente la primera de ellas es la precipitación, es decir, la obtención de un sólido a partir de una solución líquida. Resulta importante hacer notar que las características del precipitado son definitivas para la preparación del catalizador, tanto en su aspecto químico (actividad), como en el físico, (textura).

Los sólidos precipitados pueden clasificarse de la forma siguiente:

Precipitados cristalizados

Precipitados en gel:

- hidrogeles.
- floculados.

Precipitados cristalizados.

Son partículas con estructura organizada, con espectros de rayos X definidos, con porosidad despreciable y de pequeña área superficial. Como ejemplo, se pueden citar:

- alúmina
- hidrargilita
- gibbsite
- bauxita
- molibdato de cobalto

La precipitación de los cristales obedece las leyes generales en una solución sobresaturada, la cual consta de dos etapas:

Nucleación o aparición de gérmenes, que puede llegar a ser homogénea o heterogénea, seguida de una aglomeración hasta llegar a un equilibrio entre el líquido y el sólido.

Crecimiento del cristal; proceso heterogéneo cuya velocidad depende de la sobresaturación.

El tamaño del cristal está definido por la relación de velocidades de nucleación y crecimiento. En muchos casos, el crecimiento del cristal va acompañado de un tratamiento de las aguas madres que se eliminan en el lavado.

Los precipitados cristalinos, tanto en forma como en calidad, son función de:

- pH
- naturaleza de la sal.
- agentes de precipitación.
- tiempo de curado de los cristales.



Geles.

Los geles se forman mediante un proceso similar al de los precipitados cristalinos; tanto para hidrogeles como floculados se parte de un sol concentrado, limpio, cuyas micelas de 50 a 100 Å, de diámetro, tienen un campo eléctrico del mismo signo, lo cual impide la formación de un multisol.

En la figura 3.5.4 se muestra el paso de un sol concentrado hacia un hidrogel o un floculado. El camino H conduce hacia el hidrogel, por medio de reticulación química de micelas rodeadas de su doble capa de cargas electrostáticas.

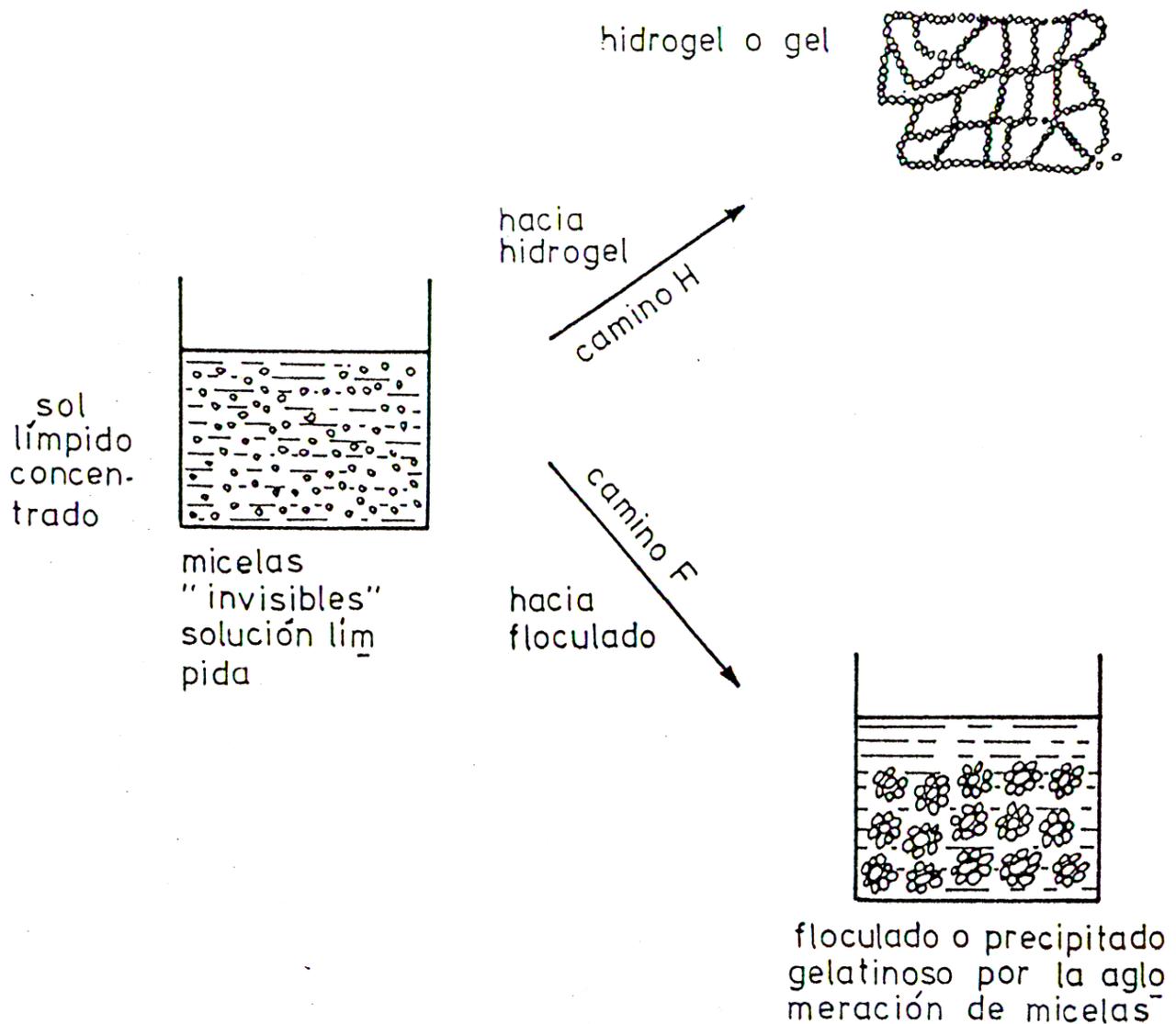


Fig. 3.5.4. Evolución de un sol concentrado hacia un hidrogel o un floculado.



El camino F lleva a la floculación de las micelas mediante la neutralización parcial o total de las cargas.

En el primer caso, el tiempo de gelificación depende de la naturaleza química de las sales empleadas y de:

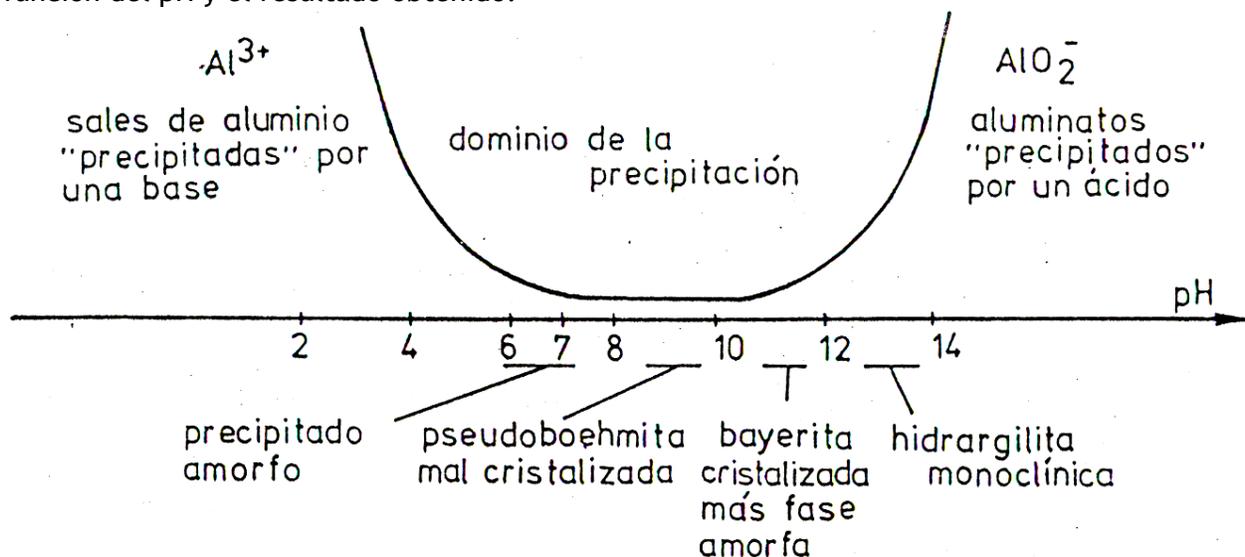
- concentración de las micelas.
- temperatura
- fuerza iónica de la solución
- pH.

El floculado es un fenómeno rápido que depende de:

- concentración
- fuerza iónica
- pH

Los floculados son más densos que los hidrogeles y al secarse logran una mayor aglomeración, dando lugar a una menor área superficial; en general, entre menores sean los aglomerados, el área es mayor.

La diferencia entre los tipos de precipitación no es siempre muy clara, como en el caso de las zeolitas y las alúminas. En la figura 3.5.5 se muestra el intervalo de precipitación en función del pH y el resultado obtenido.



Debido a los pH de precipitación se obtienen precipitados francos cristalizados de hidratos de alúmina o bien de floculados amorfos.

Fig. 3.5.5. Precipitación de alúmina.



Industrialmente, las precipitaciones se llevan a cabo en continuo, o por lotes, seguidas de una operación de lavado o volatilización, con el objeto de poder eliminar los iones de los precursores y los que intervienen en el proceso. En la mayoría de los casos, esta etapa se lleva a cabo en reactores tipo Grignard, que cuentan con:

- Agitación eficiente.
- Sistemas de control de pH
- Control de los gastos y concentraciones de las soluciones de entrada.
- Dispositivos adecuados para extraer el sólido formado.

Transformaciones hidrotérmicas.
Pueden definirse mediante tres pasos:

- Disolución del sólido.
- Transporte del sólido.
- Precipitación, o en su caso, cristalización.

Con ellas, se pretenden modificar propiedades de los sólidos precipitados. Las transformaciones se efectúan a temperaturas comprendidas entre 100° C y 300° C, ya sea, por ejemplo: En autoclave con atmósfera saturada de vapor de agua a temperaturas mayores a los 100° C. Ó simple "curado" a presión atmosférica a temperaturas menores a los 100° C.

Para ambos casos, las variables que determinan sustancialmente el proceso, son:

- la temperatura
- la presión
- el tiempo

El tratamiento hidrotérmico puede presentarse durante el curso de otras operaciones unitarias, como en:

- lavado
- secado
- conformado
- calcinación

TABLA 5.1

Cambio		Ejemplo	
cristales pequeños	→ cristales grandes	Hidrargilita fina	medio amoniacal 90°C → Hidrargilita gruesa
partículas amorfas pequeñas	→ partículas amorfas grandes	Gel de SiO ₂ madurado en el seno de su precipitación	45 atm 200°C → Xerogeles de SiO ₂
sólido amorfo	→ sólido cristalizado	Pseudo bohemita	→ Bayerita Hidrargilita → (curado a pH =9)
cristal	→ cristal	Bayerita	→ Bohemita Hidrargilita → (autoclave 100-400°C, en atmósfera saturada de vapor de agua)

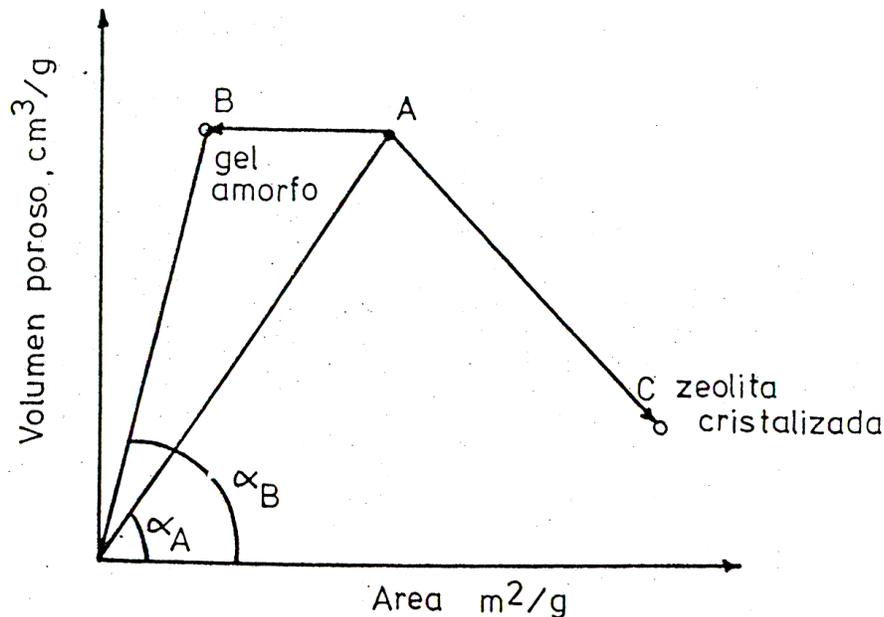


Todos los tratamientos hidrotérmicos pueden provocar cambios tanto en la estructura como en la textura, en la tabla 5.1, se presentan algunos ejemplos.

Todas estas modificaciones van acompañadas de una disminución de ΔG . En el caso de transformaciones solamente texturales, el crecimiento de partículas provoca un aumento en el tamaño de los poros, lo cual provoca una disminución de áreas, tal como puede apreciarse en la figura 3.5.6. Los cristales grandes, al digerir a los pequeños, provocan una mejor organización del sistema, lo cual implica una disminución de la entropía, ΔS .

El proceso de las transformaciones hidrotérmicas, incluye:

- disolución
- transporte
- precipitación



- a) : Gel inicial
- b) : Formación de una zeolita cristalizada por transformación hidrotérmica
- c) : Transformación hidrotérmica puramente textural

$$r_p(A) = 2 \operatorname{tg} \alpha_A \quad ; \quad r_p(B) = 2 \operatorname{tg} \alpha_B$$

r_p : radio de poro cilíndrico.

Fig. 3.5.6. Representación esquemática de algunas transformaciones hidrotérmicas.

La etapa más lenta, es a menudo, la disolución, la cual se puede acelerar mediante la adición de sustancias mineralizantes como ácidos o bases. La disolución puede hacerse en medio líquido, caso muy frecuente en los curados, o en medio de vapor saturado, caso del procesado.



Esta operación se realiza en recipientes con o sin agitación, en la forma como se ilustra en la figura 3.5.7. Para un sólido dado, la velocidad a la que se disuelve, depende de:

- pH
- temperatura
- presión
- concentración
- naturaleza de los agentes (reactivos y mineralizantes).

Separación de dos fases.

Las operaciones de separación pueden clasificarse como:

- decantación
- filtración
- lavado
- secado

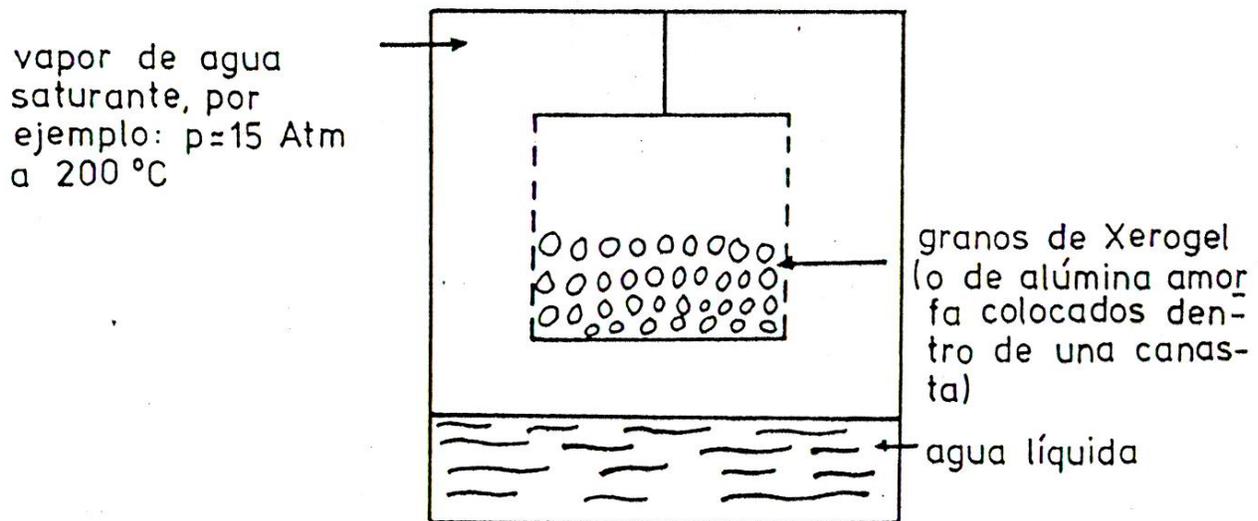


Fig. 3.5.7. Representación esquemática de la tecnología del procesado con autoclave.

3.5.2 Decantación, filtración y lavado.

Las operaciones de decantación, filtración y lavado son separaciones muy sencillas en precipitados cristalinos y amorfos, pero muy complicadas en precipitados floculados. Las dos primeras etapas son muy simples y generalmente van seguidas del lavado, que tiene tres funciones:

- eliminar las aguas madres retenidas en los poros.
- disolver por dilución ciertos iones o moléculas absorbidas o mezcladas en el sólido (como ejemplo, se puede citar al catalizador Fe-Mo en cuya preparación se forma paralelamente NH_4NO_3 , que debe eliminarse por lavado, pues en el secado o en la calcinación puede ocasionar una explosión).



- Intercambio de iones indeseables o inútiles, por otros que se descompongan fácilmente durante la calcinación; tal es el caso de cambiar Cl^- por NO_3^- y Na^+ por NH_4^+ .

3.5.3 Secado.

La operación consiste en la eliminación del agua o del solvente contenido en los poros o absorbido físicamente en la superficie. En el secado de cristales, la operación no presenta dificultades; en el caso de los geles, que pueden contener hasta un 90% de agua, la dimensión de las partículas y el área superficial de las mismas, deben mantenerse constantes, lo que requiere de un tratamiento especial.

3.5.3.1 Secado común. Xerogeles.

El secado común conduce a la formación de xerogeles y se realiza a temperaturas de entre 100 y 200° C; se producen transformaciones fisicoquímicas y fisicomecánicas que pueden llegar a transformar considerablemente la estructura del gel. Existen dos fuerzas que se oponen entre sí: las capilares, que disminuyen al aumentar el tamaño de las partículas y los enlaces químicos, que aunados a las fuerzas electrostáticas, tienden a conservar la estructura en su estado inicial. En la mayoría de los casos, son las fuerzas capilares las que predominan, debido a que las micelas tienen poros pequeños y al secarse, se produce una contracción, que resulta más importante cuando se tienen diámetros de poros más pequeños.

Estas fuerzas pueden evaluarse mediante la ecuación de Laplace:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{d}$$

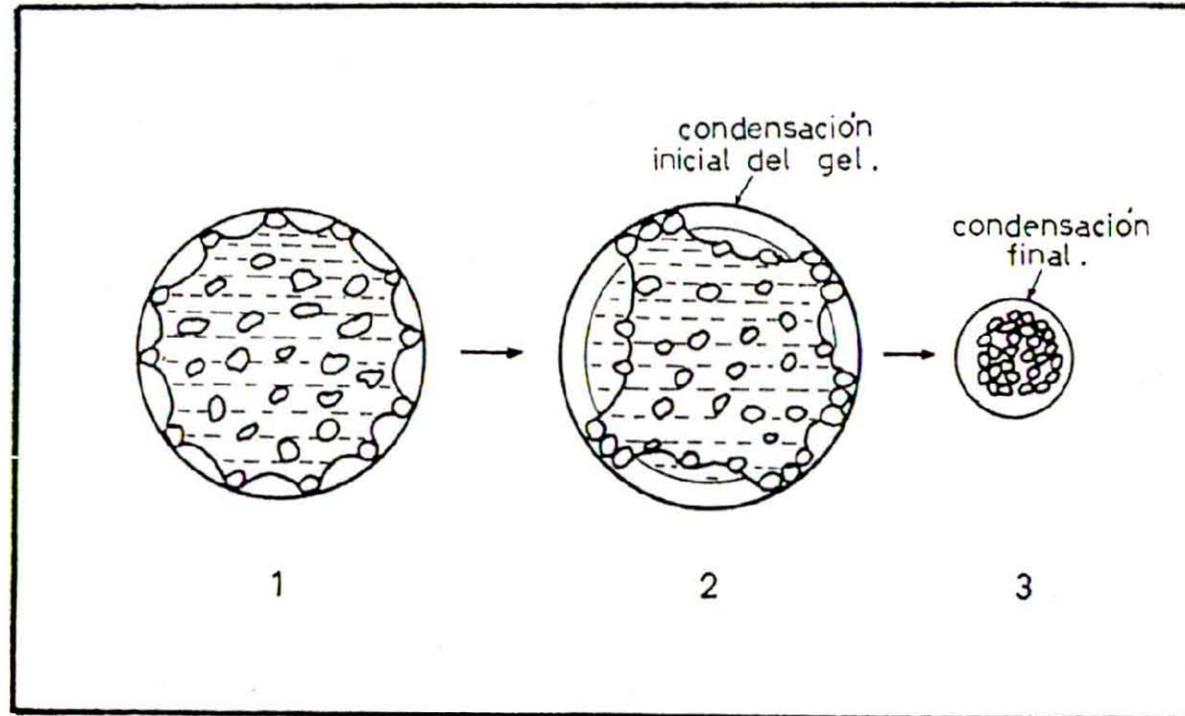
donde:

σ = Tensión superficial, Din/cm

d = Diámetro de poro, cm

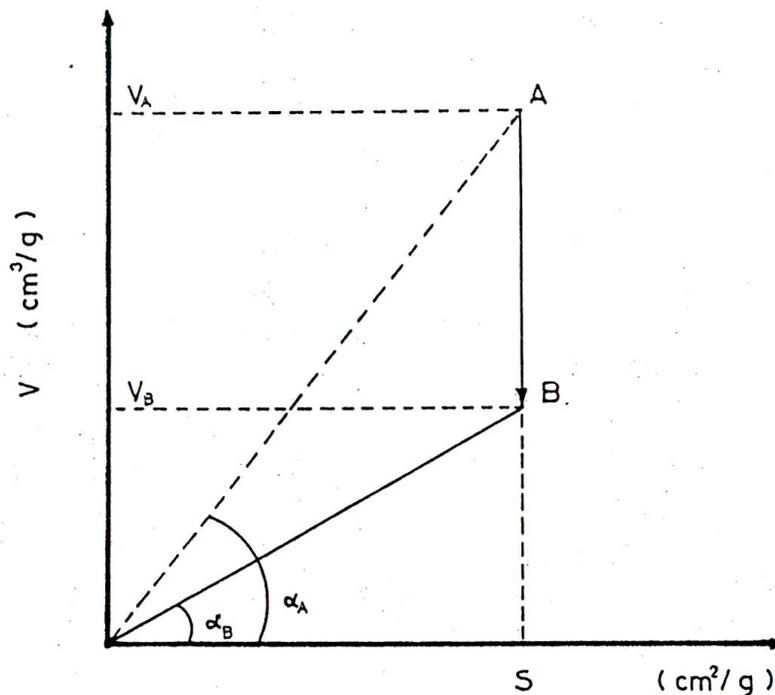
Para el caso del agua, $\sigma = 70$ dinas/cm y para un diámetro de poro de 80Å, se tiene una ΔP de 800 atm, presión que tiende a aproximar las paredes del poro y que permite la formación del xerogel. En las figuras 3.5.8 y 3.5.9 se presenta esquemáticamente la formación de un xerogel y la disminución del volumen poroso que se produce durante el secado, Se puede observar que durante este secado sin transformación hidrotérmica, el volumen de las partículas permanece constante y el área superficial prácticamente no varía, mientras que el volumen poroso siempre disminuye en forma considerable.

En el caso en que se puedan reducir las fuerzas de tensión capilar, se lograría una atenuación en las modificaciones de la textura. Esto se puede producir mediante las siguientes alternativas: aumentando las dimensiones de las partículas de hidrogel mediante un proceso de curado, o sustituyendo el agua por otro líquido con menor tensión superficial (por ejemplo, alcohol etílico), lo cual conduce a un aumento en el volumen poroso de xerogel. Se puede también recurrir al empleo de agentes tensoactivos siempre y cuando se tomen las medidas necesarias para eliminar las posibles impurezas.



1. Fase inicial : Gel original .
2. Fase intermedia : Salida de las primeras capas de agua .
3. Fase final : Gel seco (xerogel) .

Fig. 3.5.8. Formación de un xerogel por evaporación del agua contenida en el gel.



V_A : Volumen de poros del gel inicial A .

V_B : Volumen de poros del gel B determinado por las condiciones de operación .

A: puede ser un hidrogel o un floculado .

Fig. 3.5.9. Representación del secado ideal de un gel que se convierte en xerogel.

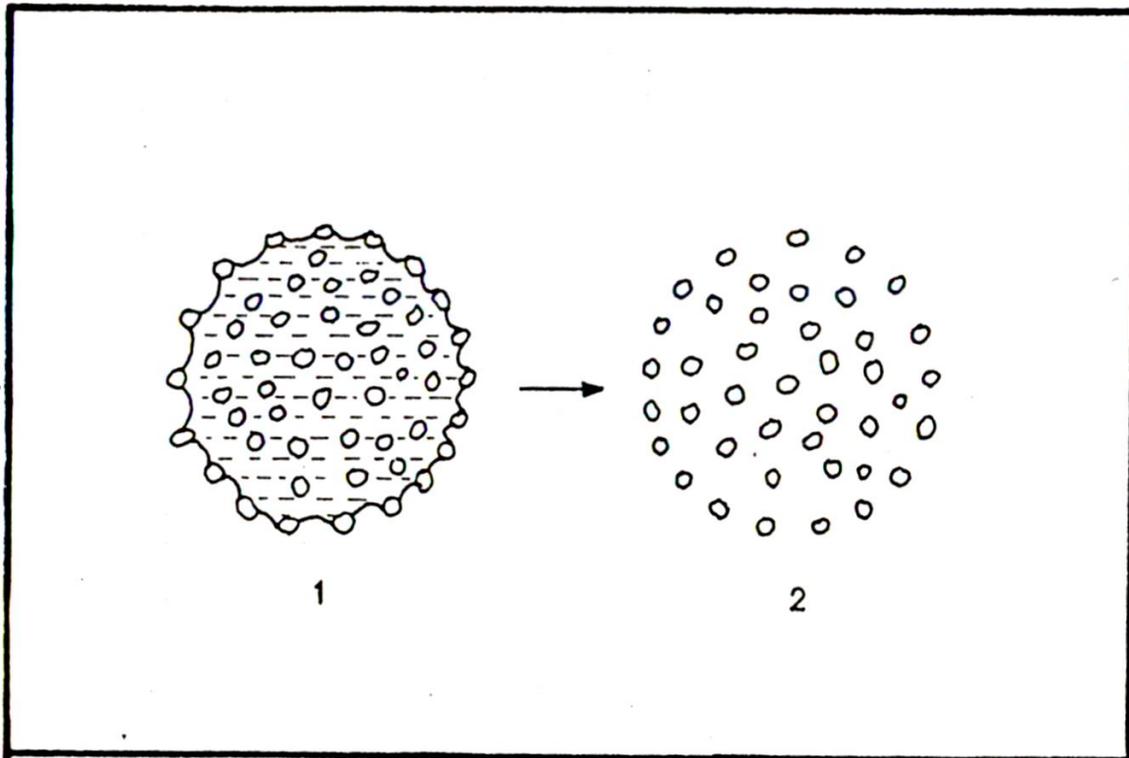
3.5.3.2 Secado especial. Aerogeles.

Se dispone de dos formas para impedir la acción de las fuerzas capilares, es decir, la eliminación de la tensión superficial mediante la elevación brusca de la temperatura, o bien, por medio de una criodesecación, o sea, enfriar el sólido a una temperatura lo suficientemente baja para permitir una posterior sublimación del agua (liofilización). Estas son las condiciones que permiten la obtención de un producto muy poroso y ligero que se conoce como aerogel. En la figura 3.5.10 se presenta un esquema del proceso.

La formación del aerogel puede ser antecedida por una transformación hidrotérmica, curado o madurado, lo cual permitiría aumentar el tamaño de las micelas y con esto obtener un producto de menor área superficial.

En este proceso, influyen principalmente las siguientes variables:

- presión total
- temperatura
- presión parcial del agua
- tiempo
- dimensiones del grano



1. Gel inicial.
2. Aerogel .

Fig. 3.5.10. Representación de la transformación de un gel a un aerogel (secado en ausencia de tensiones capilares).

La operación puede llevarse a cabo en discontinuo o en régimen permanente, en un horno con atmósfera controlada. El secado también puede hacerse por atomización, presentando la ventaja adicional de dar simultáneamente forma a la partícula.

Calcinación.

Al igual que el secado, esta operación puede llevarse a cabo antes o después de la conformación. Salvo en raras excepciones, la calcinación se realiza en presencia de aire y con ella se pretende obtener una estructura bien definida, en términos de área superficial, porosidad y resistencia mecánica adecuadas.

- Durante la calcinación se presentan transformaciones químicas, físicas y fisicoquímicas, como:
- creación de textura, generalmente macroporosa, por destrucción o eliminación de las sustancias volátiles adicionadas;
- modificación de texturas por sinterización, es decir, transformación de partículas o cristales pequeños aglomerados de mayor dimensión;
- modificación de la estructura por sinterización, como resultado de un transporte de materia por fusión: tal es el caso de la alúmina;

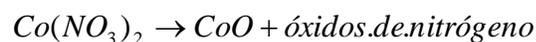


De éstos que pueden producir volátiles.



Reacciones químicas de descomposición térmica tanto de los agentes activos como de los precursores de éstos que pueden producir volátiles.

Estas reacciones pueden producir cambios tanto en estructura como en textura, por ejemplo:



Reacciones de síntesis térmica, con o sin compuestos volátiles, que producen modificaciones estructurales y texturales, por ejemplo:



Se supone que estas dos últimas reacciones tienen lugar durante la calcinación del catalizador de hidrodesulfuración, al cual se hacía referencia al inicio de este capítulo.

Debe señalarse que las descomposiciones y síntesis químicas sólo se realizan si las condiciones cinéticas y termodinámicas son favorables: de un sólido amorfo se puede pasar a una estructura cristalina sólo si la exotermicidad es lo suficientemente grande para compensar el cambio de entropía.

También es posible que se presenten durante la calcinación reacciones químicas en fase sólida, cuyo estudio cinético es complejo. Este tipo de reacciones se presentan particularmente por la presencia de impurezas.

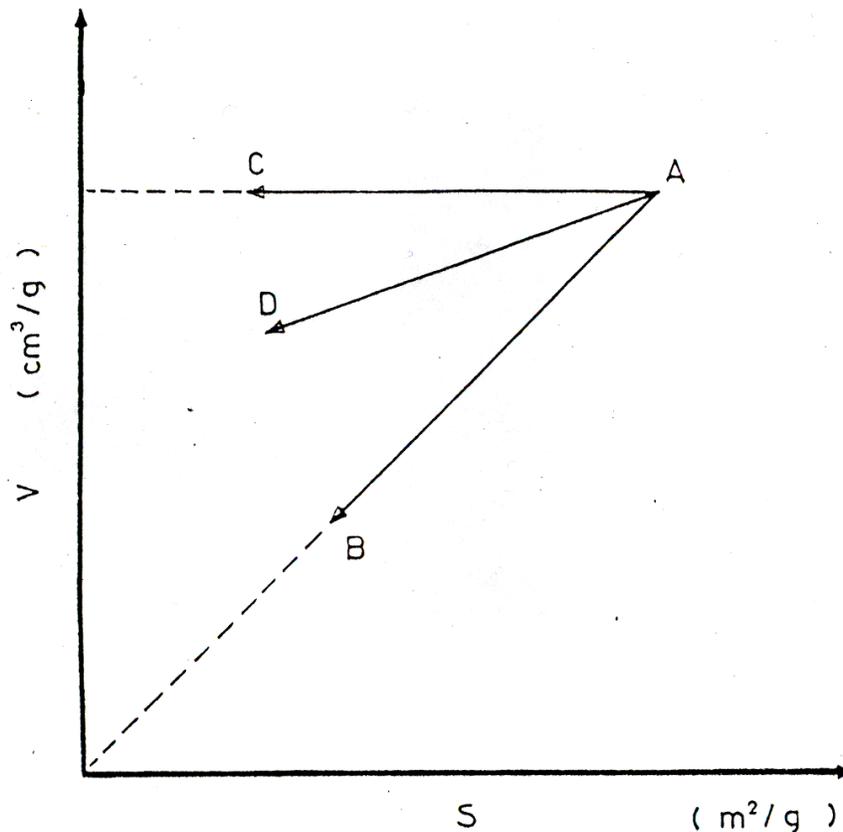
No debe olvidarse tampoco que las modificaciones texturales y estructurales están limitados por los fenómenos de transferencia de masa, tanto en la masa de la partícula como en su superficie y al pasar de la fase gaseosa. Estos fenómenos de transferencia sólo empiezan a ser importantes en la cercanía de la temperatura de Tauman (aproximadamente 0.7 veces la temperatura de fusión, en grados kelvin).

3.5.4 Calcinación de un xerogel.

En la calcinación ideal de un xerogel (sin descomposición ni pérdida de materia), no se modifican ni la estructura ni el diámetro de los poros; sin embargo, un xerogel que posee una estructura definida (superficie, volumen y diámetro de poros), la puede perder especialmente por sinterización, es decir, se puede pasar a valores de ΔG más pequeños sin otras modificaciones importantes, como serían las relativas a la resistencia mecánica.



En la figura 3.5.11 se representan varios procesos de sinterizado de un xerogel. En la sinterización, a radio de poro constante, se tiene una evolución en torno a los puntos de contacto, siendo estos los sitios donde se contrae el xerogel; el volumen de poros y el área superficial disminuyen provocando un aumento en la resistencia mecánica. Este proceso corresponde a la trayectoria AB, y como ejemplo, se pueden citar los xerogeles con enlaces covalentes (SiO_2 y $SiO_2 - Al_2O_3$) calcinados en aire seco. En la figura 3.5.12 se presenta en forma esquemática la evolución de un xerogel de sílice durante su tratamiento térmico; la disminución del volumen específico del grano aparece amplificada. Cuando la sinterización es todavía baja, la resistencia mecánica del grano puede aumentar por efecto de la formación de nuevas ligaduras, mientras que el gel se contrae por la unión de las partículas. Para un grado de sinterización elevado, la resistencia mecánica puede subsistir o desaparecer.



A : Xerogel inicial .

AB : Sinterización con radio de poros constante .

AC : Sinterización con volumen de poros constante .

AD : Caso intermedio .

Fig. 3.5.11. Representación de los diferentes procesos de sinterizado.

En el caso de la sinterización a volumen de poros constante (trayectoria AC de la figura 3.5.11), las propiedades mecánicas se ven frecuentemente afectadas, las partículas crecen y el número de enlaces disminuye. Como ejemplo, se puede citar el xerogel de hidróxido férrico, el cual se encuentra unido mediante enlaces iónicos y cuya calcinación se efectúa en aire seco. En la figura 3.5.13 se representa la sinterización a volumen de poros constante.

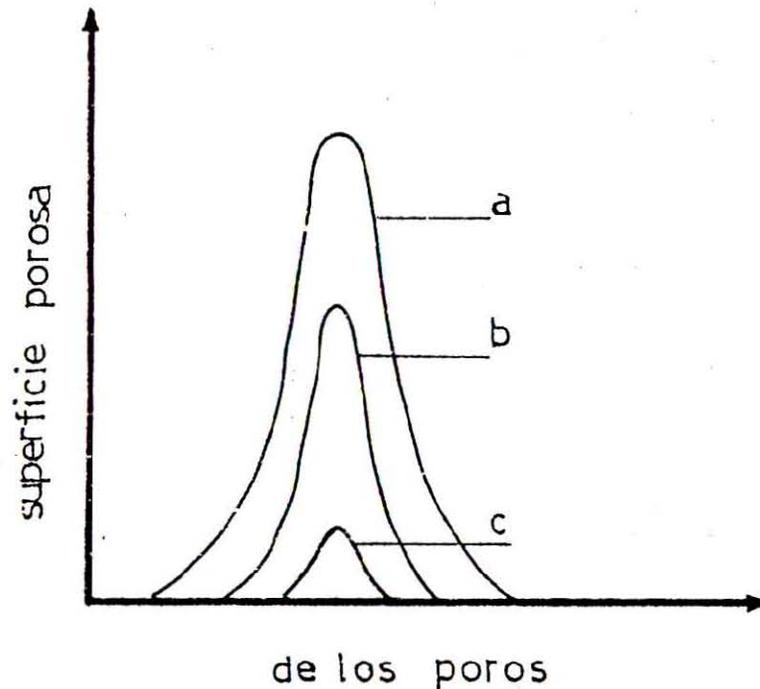
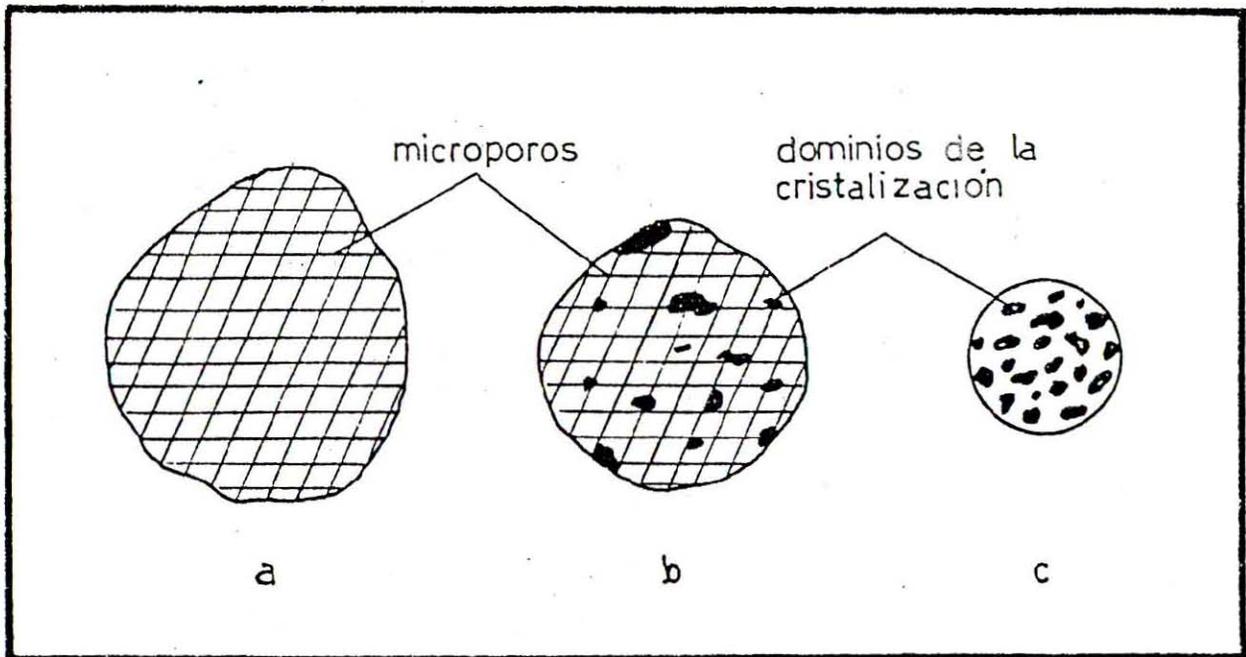


Fig. 3.5.12. Esquema de la evolución de un xerogel de sílice durante el tratamiento térmico.

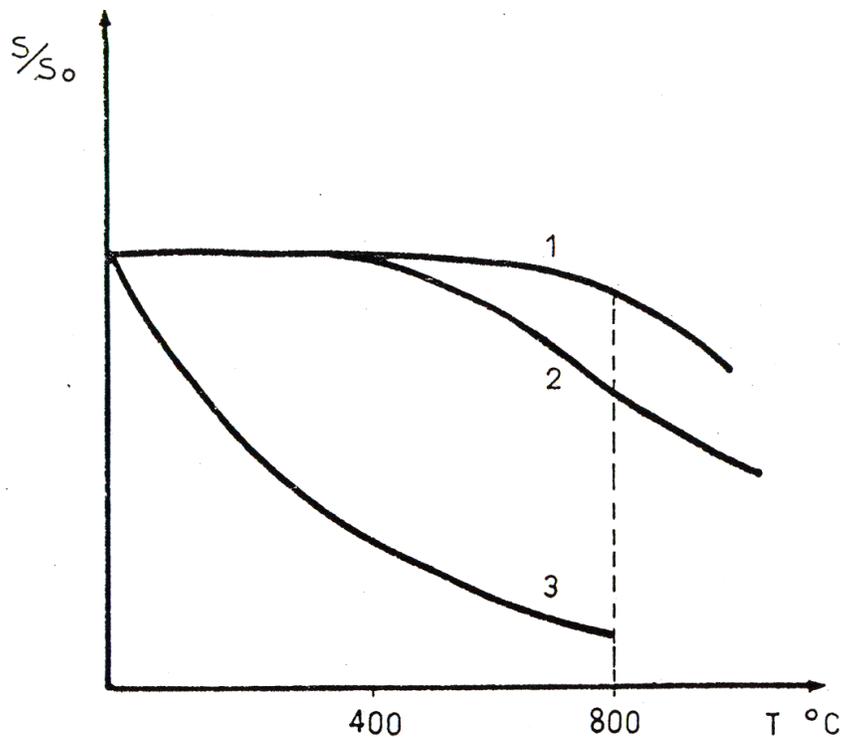
Existen otros procesos de sinterización que pueden considerarse como casos intermedios de los dos descritos; la trayectoria AD de la figura 5.11 indica esta posibilidad y puede corresponder al caso de calcinación de xerogeles con enlaces covalentes en presencia de vapor de agua. Este proceso, que tiende a hacer pasar la evolución AB hacia AC por superposición de un fenómeno hidrotérmico, no es sino una sinterización orientada.



Las variables que controlan el proceso de sinterización, son principalmente:

- temperatura
- tiempo
- presencia de impurezas añadidas expresamente
- promotores e inhibidores
- atmósfera.

La influencia de la temperatura sobre diferentes xerogels puede apreciarse en la figura 3.5.13; la curva 1 corresponde al xerogel de sílice alúmina, la curva 2 al del sílice en una operación de sinterizado a radio d poro constante en ausencia de vapor de agua y la curva 3, a un xerogel de hidróxido férrico en una operación de sinterizado a volumen de poros constante.



S : Superficie

S_0 : Superficie del xerogel inicial.

1 : Xerogel de sílice-alúmina.

2 : Xerogel de sílice en una operación de sinterizado a radio de poro constante en ausencia de vapor de agua.

3 : Xerogel de hidróxido férrico en una operación de sinterizado a volumen de poros constante.

Fig. 3. 5. 13. Influencia de la temperatura de calcinación de diversos xerogels en atmósfera seca.



El empleo de promotores, puede ilustrarse en la sinterización de sílice, que con la adición de un metal alcalino y llevando a cabo el proceso en presencia de vapor de agua, se abate la temperatura de operación. Para los geles iónicos, el aumento o disminución de la sinterización es el resultado del aumento o disminución en la red de los sitios vacantes iónicos (aniónicos o catiónicos) que son los promotores de los fenómenos de transferencia; por ejemplo, si a la red de NiO se le adicionan iones Cr^{+3} o Li^{+} , aparecen vacantes aniónicos que aceleran el proceso. Con los catalizadores a base de Al_2O_3 , ciertos agentes como los óxidos de hierro, cromo, cobre, cobalto y molibdeno activan la sinterización, a veces con un volumen de poros casi constante, pero con pérdidas en la resistencia mecánica. Por el contrario, los óxidos de vanadio, de bario y lantano a retardan.

3.5.5 Calcinación de un compuesto cristalino.

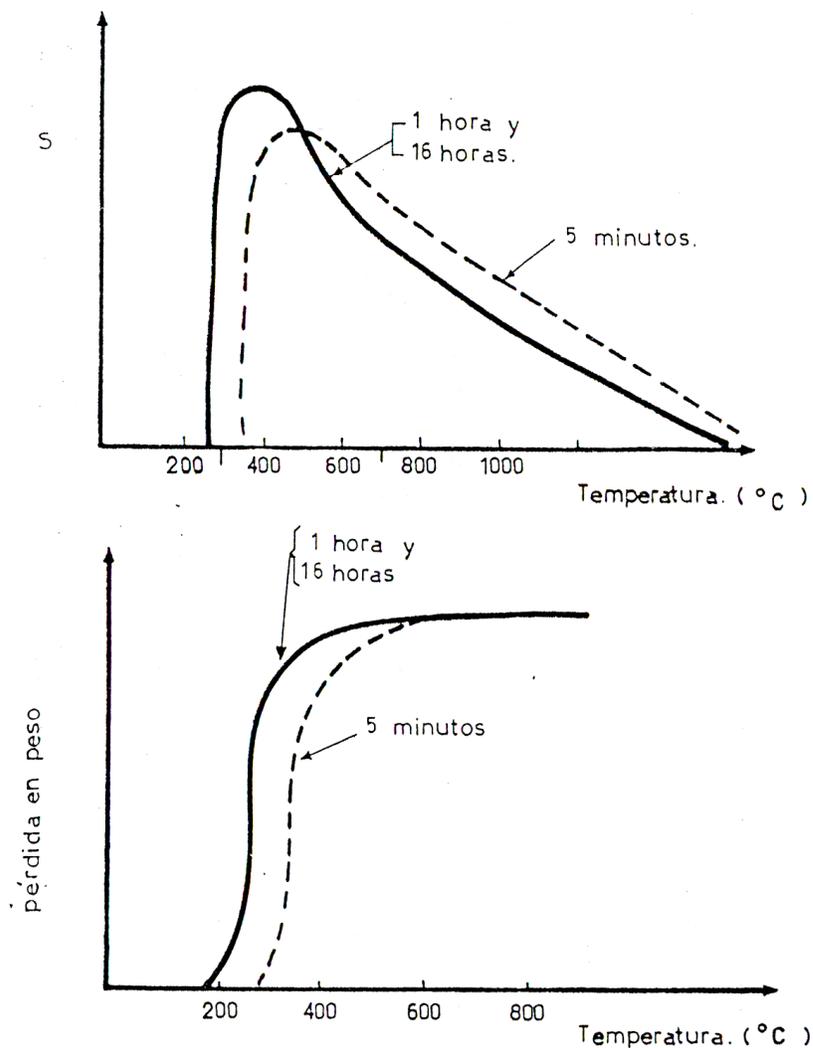


Fig. 3.5.14. Superficie específica y pérdida de peso de hidrargilita en función de la temperatura.

La operación se realiza en dos etapas consecutivas: descomposición del sólido precursor y sinterización (cristalización del producto poroso obtenido). La descomposición es un paso decisivo, puesto que es el que genera la porosidad y la textura. Estas características son consecuencia del escape de las moléculas que forman parte de complejos o se encuentran



solvatadas, como H_2O, NH_3 o por la descomposición y oxidación de aniones (nitratos, oxalatos, etc). Estas nuevas estructuras se encuentran mal organizadas, pero con un aumento de temperatura pueden reorganizarse progresivamente produciendo una estructura cercana a la del producto final deseado. Sin embargo, esta primera etapa de descomposición produce trastornos importantes en las propiedades mecánicas; esto sucede especialmente en catalizadores másicos en los que aparecen estructuras que pueden compararse a un xerogel.

La segunda etapa, sinterización, es análoga a la de un xerogel. Como ejemplo, se puede señalar la evolución textural de la hidrargilita calcinada, en la que se tiene un cambio en la superficie específica y pérdida de peso, tal como se indica en la figura 3.5.14.

Con la ayuda de diferentes métodos, se puede modificar la evolución de los compuestos cristalinos durante su calcinación. Uno de ellos, de marcada influencia en dicha evolución, se basa en la naturaleza misma del precursor; por ejemplo, los nitratos se descomponen a baja temperatura antes de que se presenta la sinterización, mientras que con los sulfatos se tiene una disminución del área antes de que termine su descomposición.

Esta diferencia puede apreciarse en la figura 5.15.

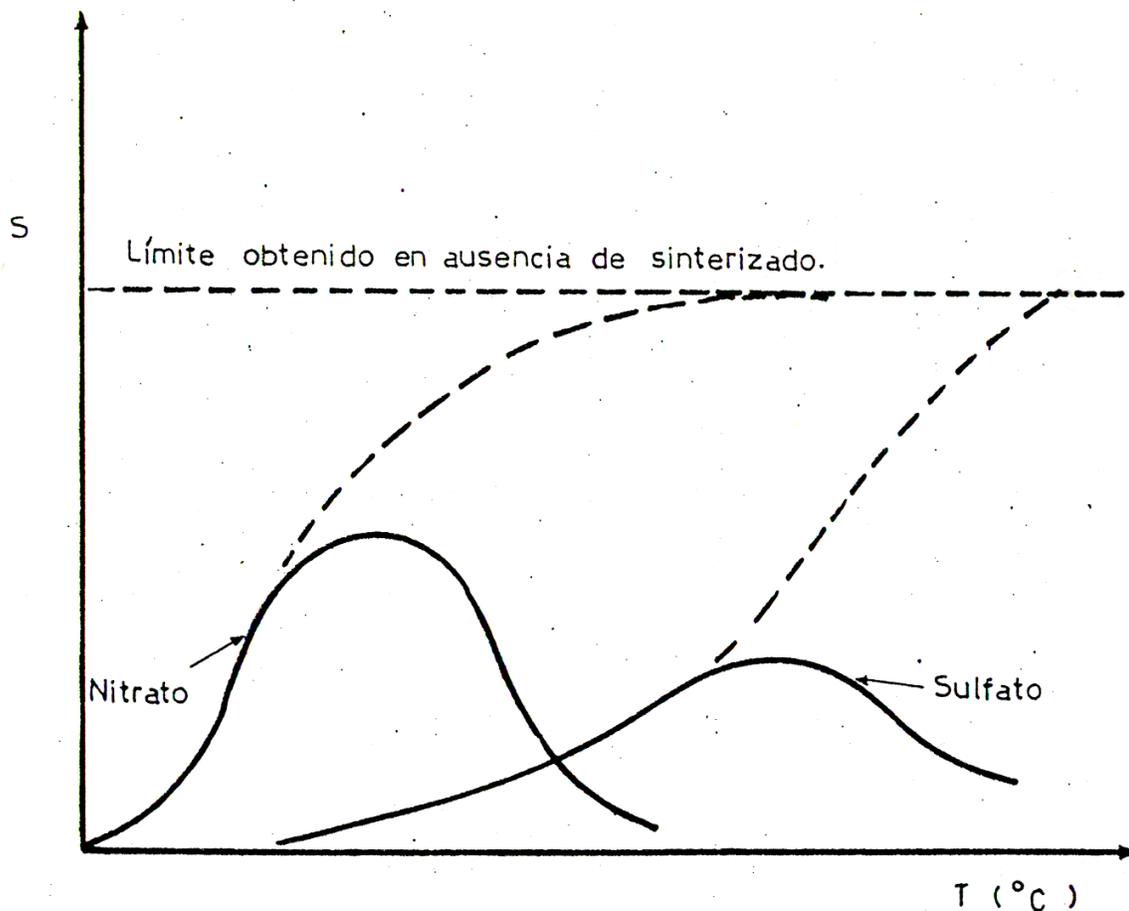


Fig. 3.5.16. Descomposición térmica de soles de estabilidad diferente.

Un precursor ideal sería aquel que durante su descomposición diese lugar a la textura deseada antes de que apareciera la sinterización, ya que resulta más simple si se tiene definida la primera.



En algunos casos, se efectúan dos calcinaciones: primero se produce la descomposición del precursor en polvo a bajas temperaturas, a continuación se realiza la conformación del catalizador y finalmente se lleva a cabo una segunda calcinación en donde por sinterización, se busca una resistencia mecánica aceptable.

Las variables principales que determinan la velocidad de descomposición, son:

- temperatura
- tiempo
- diámetro de partícula
- atmósfera
- naturaleza y cantidad de impurezas

La velocidad de la segunda etapa, la sinterización, depende de los mismos parámetros indicados para los xerogeles.

Finalmente, es conveniente señalar un caso intermedio entre la calcinación ideal de un xerogel y la de un compuesto cristalino; la calcinación de la pseudobohemita, en donde un gel pierde agua y se sinteriza a lo largo de la transformación, de forma simultánea.

3.5.6 Conformación.

Los procesos por los que se da forma y tamaño a los catalizadores, son de gran importancia; de ellos depende la caída de presión a través del lecho, las resistencias internas y externas a las transferencias de calor y masa, y la resistencia mecánica.

Su posición en la secuencia de operaciones con respecto a la calcinación, depende de si esta última provoca cambios de textura importantes que destruirían la forma obtenida. Si no hay modificaciones importantes en las texturas es posible calcinar después de la conformación. Pueden distinguirse dos tipos de procesos de conformación según el tamaño: obtención de partículas o de partículas de varios milímetros.

3.5.7 Obtención de micropartículas.

Las micropartículas pueden obtenerse por los siguientes procesos:

- molienda
- secado por atomización
- coagulación de gotas

3.5.7.1 Molienda.

Las partículas se fragmentan como consecuencia de las colisiones entre ellas mismas o con el equipo (molinos de bolas o de martillos), obteniéndose dimensiones del orden de varias micras pero con características mecánicas deficientes.

3.5.7.2 Secado por atomización.

En esta operación, el material se seca y se conforma simultáneamente. Solo se emplea para obtener esferas muy pequeñas en el rango de 7 a 700 μ , ya que si varían las condiciones para



obtener partículas mayores o menores, se tienen dificultades para la eliminación de los vapores del solvente o se provoca su destrucción. En la figura 3.5.17 se muestra un atomizado con diversas variantes en los patrones de flujo.

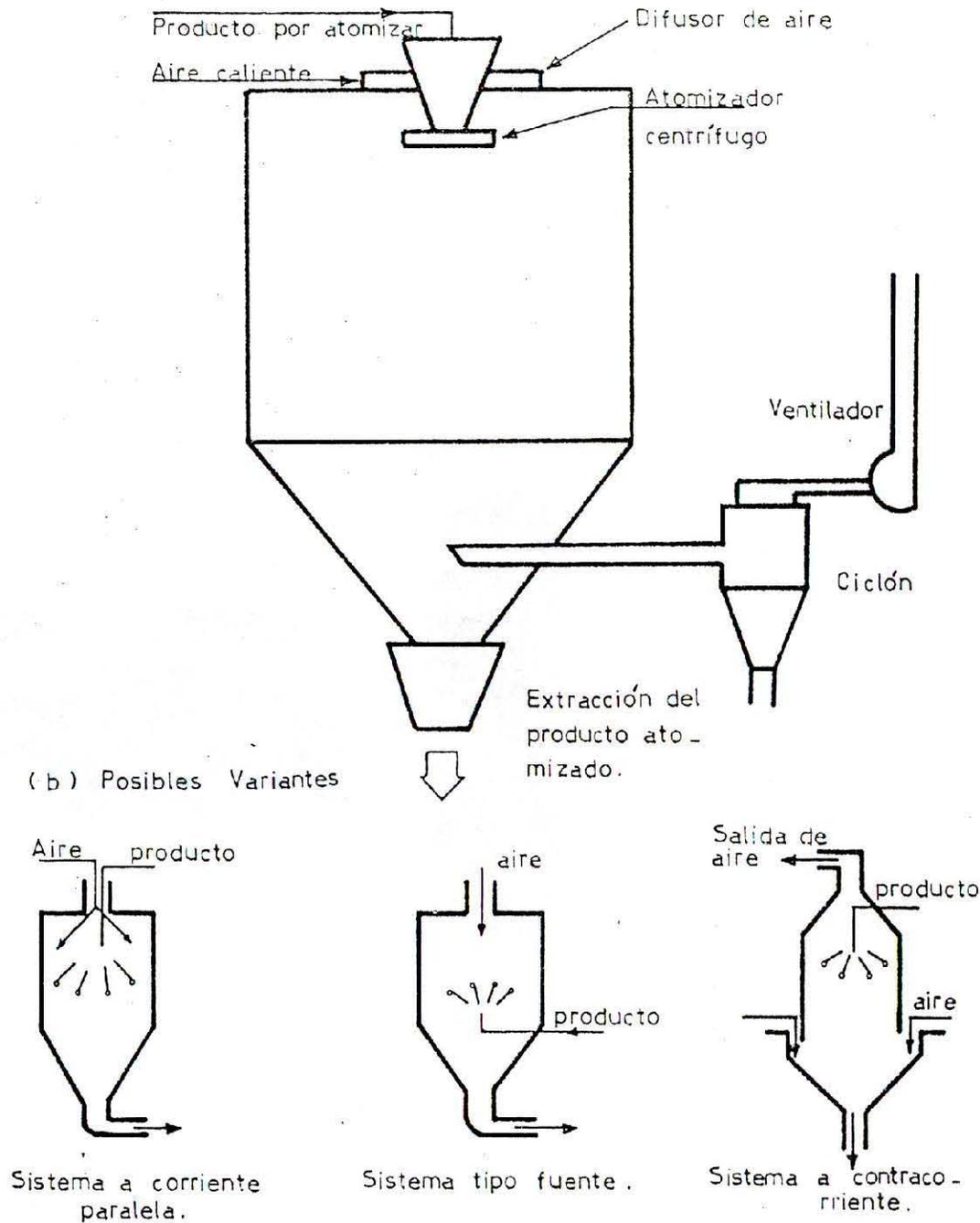


Fig. 3.5.17. Secado por atomización.

3.5.7.3 Coagulación de gotas "oil drop".

Ciertos precursores se pueden obtener en forma de soluciones acuosas metaestables que al pulverizarlas en un líquido caliente no miscible con el agua, se obtienen esferoides por efecto de la tensión superficial.



En esta forma se logra la gelificación, curado y conformación simultáneamente. Más adelante, los esferoides se someten a secado, durante el cual, el tamaño disminuye sin deteriorar el sistema. En la figura 3.5.18, se ilustra el aparato usado en oil drop.

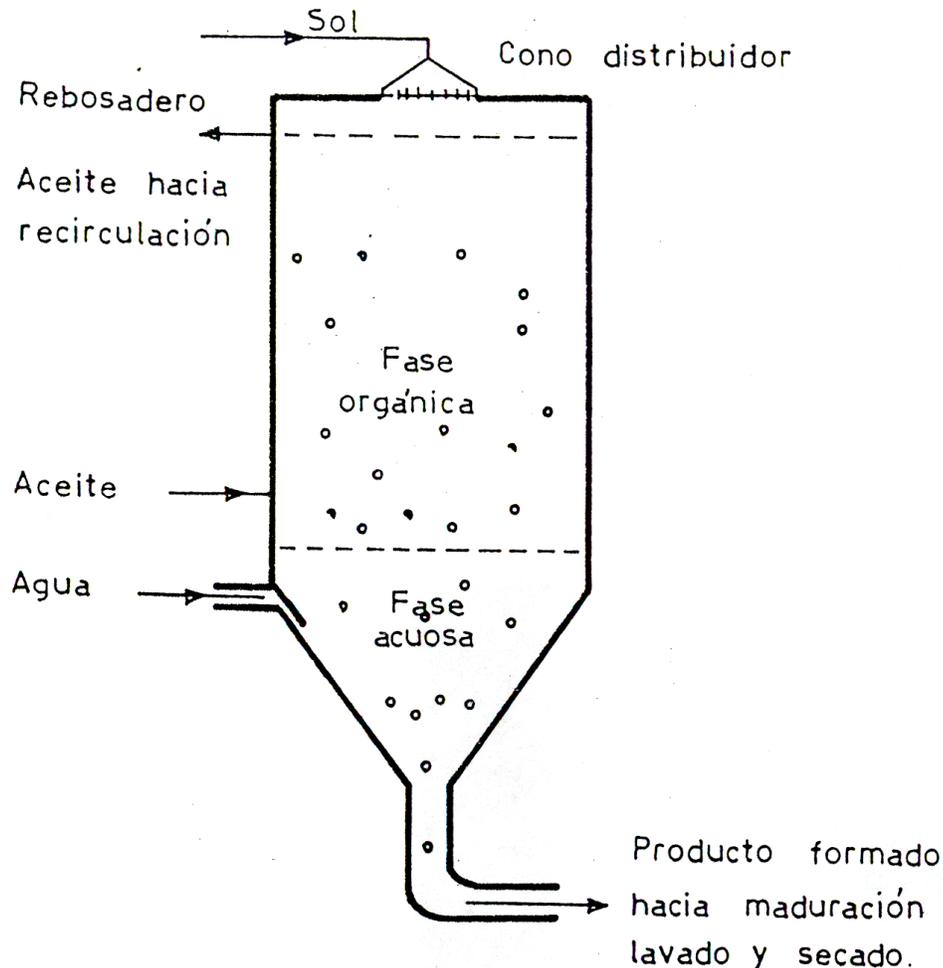


Fig. 3.5.18. Proceso Oil-drop.

Los principales parámetros, son:

- temperatura
- tiempo de contacto
- concentración de la solución
- pH
- solvente (por sus características de densidad y fuerzas de tensión)

3.5.8 Obtención de partículas.

Se parte de una granulometría inferior de $50-60\mu$ o con una pasta de propiedades reológicas apropiadas, es decir, de materia prima que debe de tener ciertas características de fluidez y adhesividad que permitan la obtención de pastillas, extruidos o gránulos.



3.5.8 1 Pastillado.

Consiste de la compresión entre dos punzones, el primero comprime y el segundo expulsa; para ello se requiere de un polvo con fluidez y plasticidad para favorecer la adhesividad. Si el polvo no cumple con estos requisitos, se necesitarán aditivos. Los aditivos lubricantes pueden ser líquidos (agua, aceite mineral) o sólidos (talco, grafito, ácido esteárico, estearatos). También se emplearán aditivos para lograr una mayor adhesión (almidón, carbón activado) o bien, se recurre a peptizar la superficie de los microgramos. Generalmente, la relación diámetro del polvo al diámetro de la partícula, es del orden de 1/50 a 1/20.

Las variables que controlan el tipo de producto obtenido dependen del equipo (presión, frecuencia de vibración para facilitar el avance del polvo) y del polvo usado (granulometría, cantidad y calidad de adhesivos y lubricantes).

3.5.8 2 Extrusión.

Corresponde al tipo de conformación con pastas; la facilidad y la calidad de extrusión dependen de las propiedades de éstas; en particular de:

- viscosidad tixotropial
- estabilidad
- homogeneidad

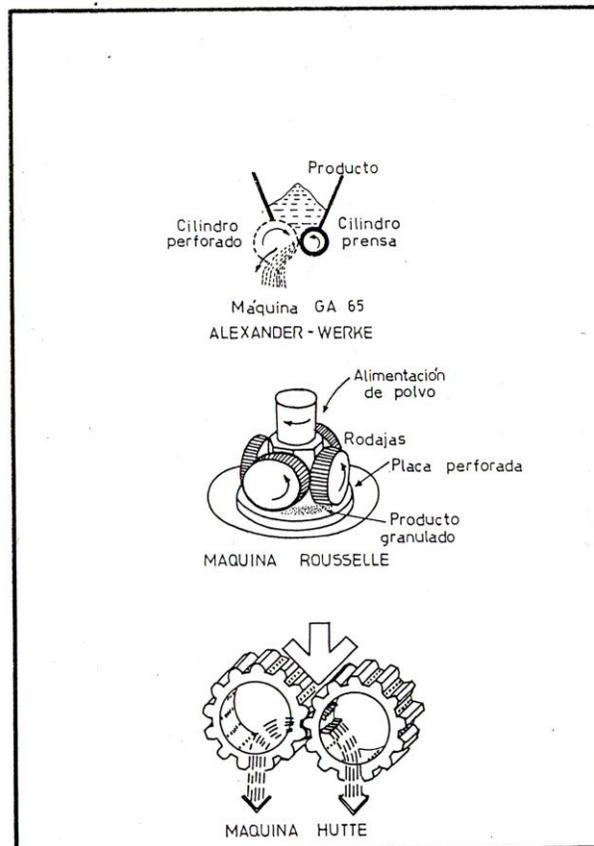


Fig. 3.5.19. Dispositivos de extrusión continua.



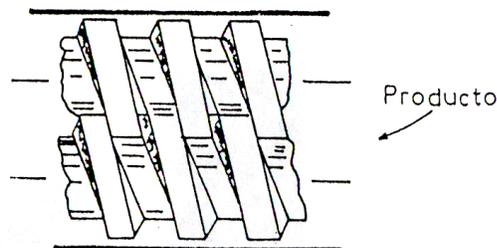
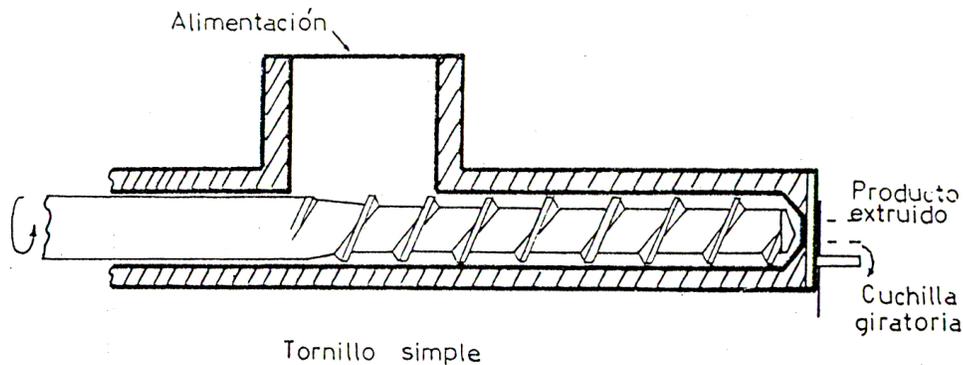
La tixotropía consiste en la disminución de la viscosidad del sistema al someterse a un esfuerzo de cizallamiento, recuperando su estado inicial después de cierto tiempo (tiempo de relajación). Si el tiempo de relajación es corto, la pasta puede ser extraída.

La estabilidad implica que bajo las condiciones de extrusión no se produzca sedimentación dinámica del producto, lo que provocaría una exudación del solvente y una pasta demasiado viscosa.

Es necesario que la pasta sea homogénea para obtener una calidad constante; para lograr esto, se requiere mezclar los componentes bajo condiciones controladas de pH, temperatura y tiempo. Un exceso de mezclado puede densificar demasiado, suprimiendo los macroporos en potencia.

Tipos de extruidos.

Existen dos tipos de equipos de extrusión: los de prensa, (para pastas viscosas), y los de tornillo (para pastas tixotrópicas) que incluyen el mezclado previo a la extrusión. En ambos casos, es preciso controlar la temperatura y la adición de aglutinantes y lubricantes. Los productos son, por lo general, cilindros desde 0.3 hasta 10mm de diámetro.



Tornillo doble, permite una mejor compresión y un efecto cortante más acentuado.

Fig. 3.5.19a Extrusores de tornillo.



3.5.8.3 Granulado.

Consiste en la aglomeración de un polvo mediante la humidificación progresiva en un dispositivo giratorio para formar bolas que deben de fraguar. Generalmente, se introducen gérmenes y se parte de un polvo muy fino, (de 50μ).

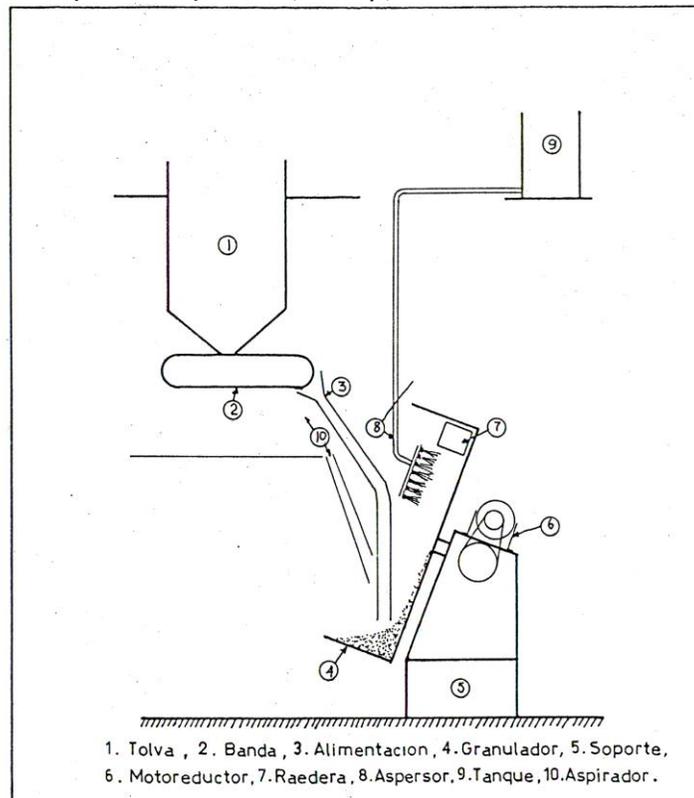


Fig. 3.5.20 Aglomerador de polvos.

Las principales variables de operación son:

- velocidad de rotación
- inclinación del equipo
- gasto de agua
- gasto de polvo
- tipo y cantidad de aglutinantes

En la figura 3.5.20, se presenta un esquema de un granulador. Este tipo de operación tiene un bajo costo, pero se obtiene un producto con un mayor grado de granulometría, por lo que hay necesidad de tamizar, las dimensiones son del orden de 1 a 20 mm.

3.5.9 Otros tipos de conformación.

Existen otros procesos de conformación, tales como:

- fusión (catalizadores para la síntesis de amoníaco).
- Lixiviación (aleaciones Raney).



La figura 3.5.21 ilustra la secuencia de operaciones para la preparación de un catalizador másico (óxidos de molibdeno y hierro para la oxidación de metanol a formol); la segunda corresponde a la obtención de esferas de sílice y la tercera a la del catalizador de hidrodesulfuración.

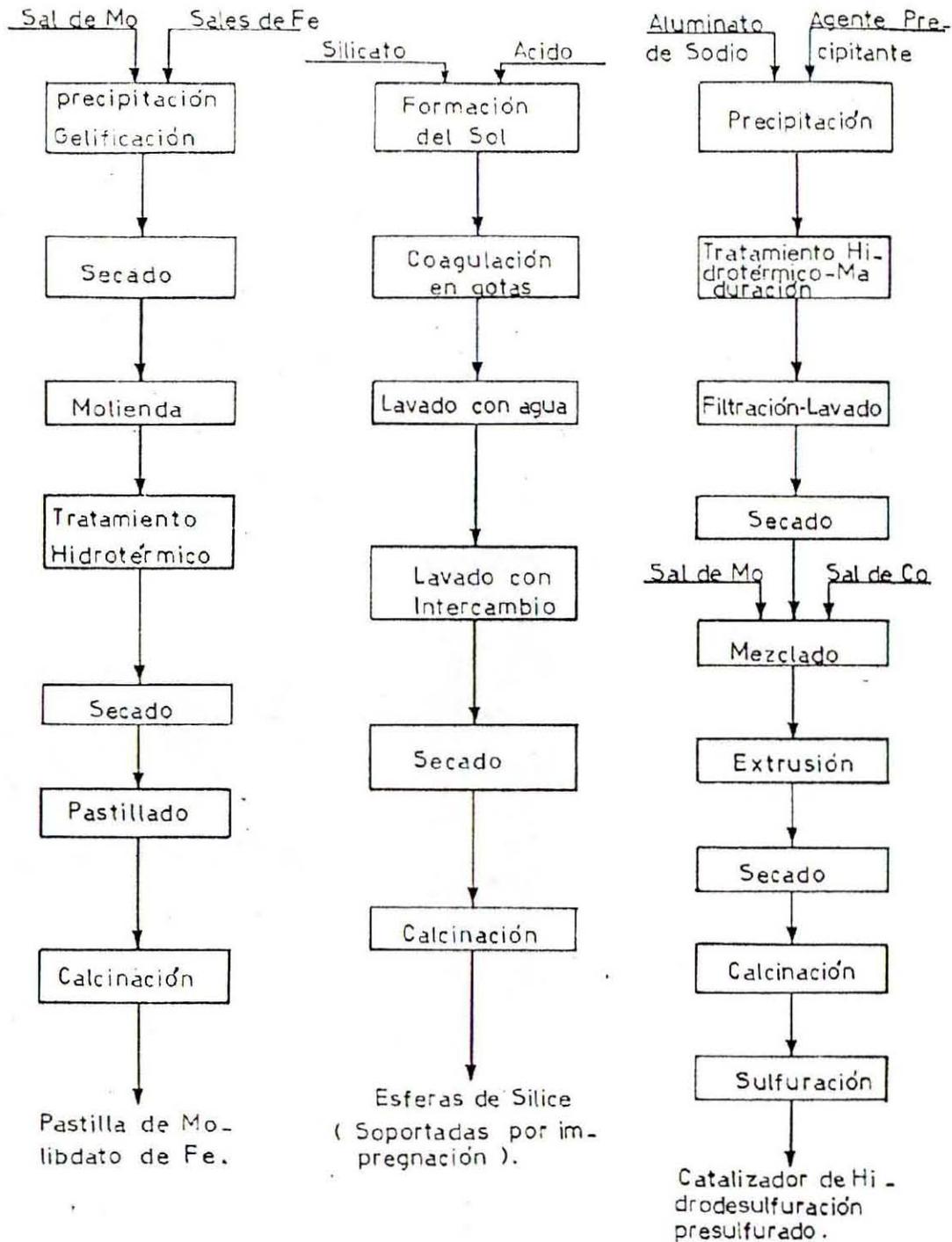


Fig. 3.5.21. Proceso de fabricación de algunos catalizadores.



3.5.10 Impregnación.

La impregnación consiste en la dispersión de un agente activo sobre un soporte. La principal característica de esta operación, es la humidificación del sólido por la solución que contiene las sales. Existen dos tipos: con y sin interacción de la solución con el sólido. Si el soporte no posee actividad catalítica, su función es la de presentar los agentes catalíticos, proporcionando morfología, textura y propiedades mecánicas.

3.5.10.1 Técnicas de impregnación sin interacción.

Deben comprender:

- humidificación
- secado
- calcinación

3.5.10.2 Humidificación.

Las fuerzas de capilaridad provocan que la solución con las especies activas penetre en los poros, proceso que se ve detenido por los gases atrapados en los poros.

La cantidad máxima de precursor que se puede introducir en una operación, depende de la solubilidad y el volumen poroso. Si se requiere de una cantidad mayor, se necesitarán varias impregnaciones con secado y en ocasiones calcinado intermedio.

En ocasiones, los soportes se fragmentan cuando se humidifican como consecuencia de la tensión superficial o por aumentos locales de temperatura; se recomienda para estos casos humedecer el sólido antes con un solvente menos polar que el agua, secarlo y después impregnarlo.

El tratamiento con vapor de agua puede reducir esta tendencia a la fractura.

La humidificación puede llevarse a cabo por dos formas:

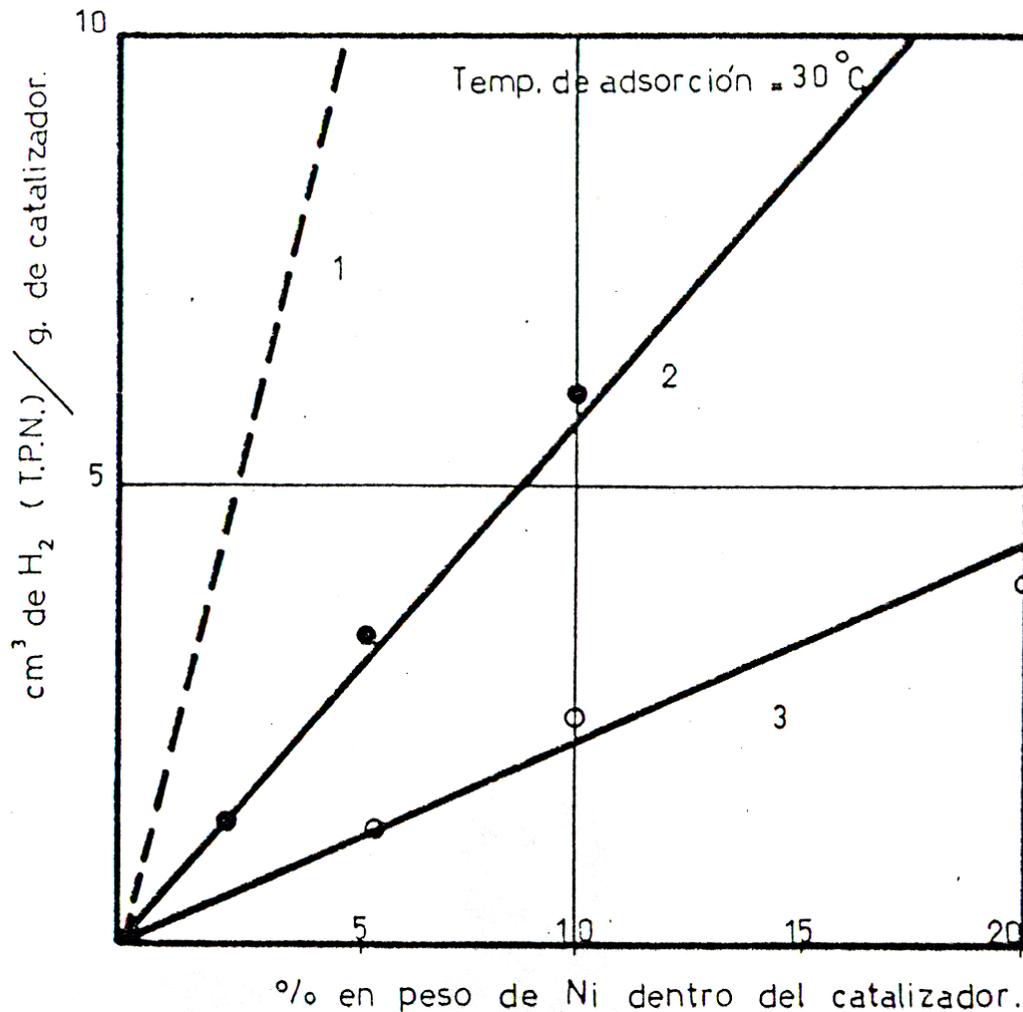
Con exceso de solución. (los soportes se sumergen en la solución, figura 3.5.23)

Por aspersión, en equipos rotatorios de forma cilíndrica en donde el soporte se rocía con la solución. De esta manera se logra un mojado progresivo, con el que se reduce la fragmentación, pero menos homogéneo.

Las principales variables de operación son:

La temperatura, con la que se aumenta la solubilidad y disminuye la viscosidad (aunque esto también se pueda lograr por adición de agentes.

El tiempo



1. Superficie teórica de níquel suponiendo impregnación ideal. Todos los átomos son accesibles al hidrógeno.
2. Superficie del níquel como $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{HCOO})_2$.
3. Superficie del níquel como $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Fig. 3.5.22 Distribución de níquel sobre soporte de sílice.

3.5.10.3 Secado.

El secado produce la cristalización del precursor en los poros. El proceso se efectúa de una manera diferente que en los catalizadores másicos y esto se debe a la gran superficie de contacto entre el soporte y la solución; por ejemplo, 10 cm³ de solución en un tubo de ensayo humedecen 20 cm² de pared, mientras que un soporte de 100m²/g con volumen de poros de 0.5 cm³/g y de 200 Å de diámetro, estos mismos 10 cm³ mojan 2000m², es decir, una superficie 10⁶ veces mayor.



En el caso de soportes con poros de una sola dimensión, el disolvente tiende a desaparecer por capas concéntricas a partir del exterior de la partícula, lo que puede causar una acumulación de materia en ciertos puntos. Si la porosidad es variable, los poros mayores se vacían primero, por lo que la materia se concentra en los más pequeños.

3.5.10.4 Calcinación.

Debido a que ya se tiene la textura y se cuenta con la resistencia mecánica, la operación en este caso resulta más sencilla que con los catalizadores másicos. Sólo se trata de obtener la estructura del último precursor antes de la activación final (reducción, sulfurización, etc.), que por lo general se lleva a cabo en el reactor.

Es preciso tomar en cuenta las posibles interacciones entre soporte y precursor (a la temperatura de calcinación), ya que alguno de estos se descomponen y pueden generar un gran volumen de productos volátiles (acetatos, citratos, oxalatos, etc.), provocando el rompimiento de las partículas. En estos casos se calcina en dos etapas, la primera lenta con poco oxígeno en los gases y en la segunda de manera clásica.

3.5.10.5 EJEMPLOS.

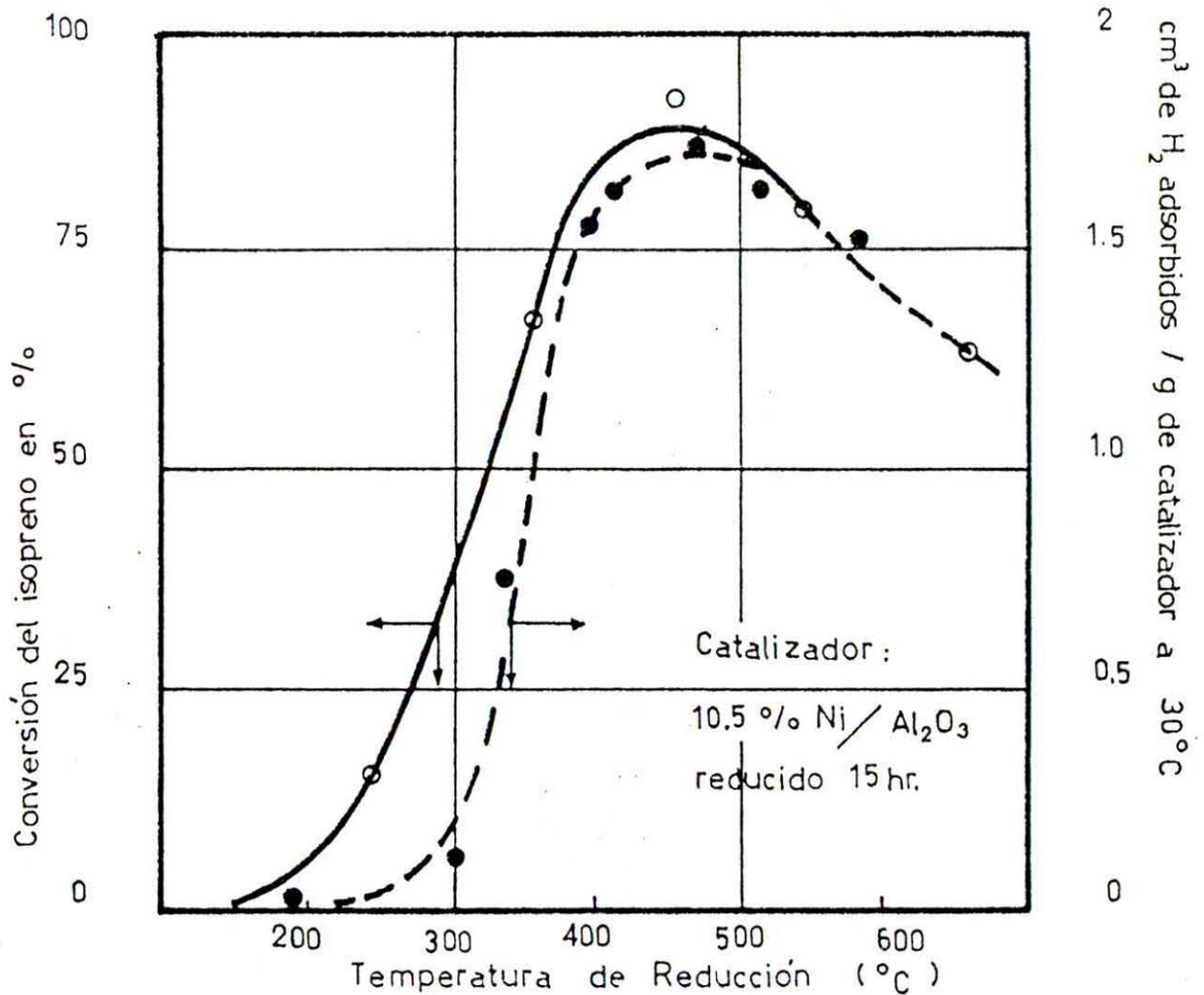
3.5.10.5.1 Catalizador de hidrodesulfuración.

Se obtiene por mezclado y aglomeración o por impregnación sobre alúmina de superficie elevada. Al salir de la calcinación puede tener 12.2% MoO_3 , 2.5% de CoO_3 y 85.3% de Al_2O_3 , con un volumen de poros de $0.6cm^3/g$ que se impregnan con 14.9 kg de paramolibdato de amonio y 9.9 kg de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ disueltos cada uno en el volumen necesario para dar 51 litros de solución. La operación es complicada para realizarse en una sola etapa ya que las sales no son compatibles, es decir, la solución permanece estable por muy poco tiempo. Se hacen dos impregnaciones: primero con los 51 L de paramolibdato, se seca, y posteriormente con la solución de nitrato de cobalto, se calcina y compacta. La activación se hace mediante sulfurización en el reactor.

3.5.10.5.2 Catalizador para la hidrogenación selectiva de gasolinas.

Se prepara con níquel sobre alúmina no ácida. Par obtener un kg de catalizador con 10% de níquel sobre 90 % de alúmina, y con un volumen de poros de $0.53cm^3/g$, se humedece la alúmina con 0.47 L de solución de $0.50kgNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

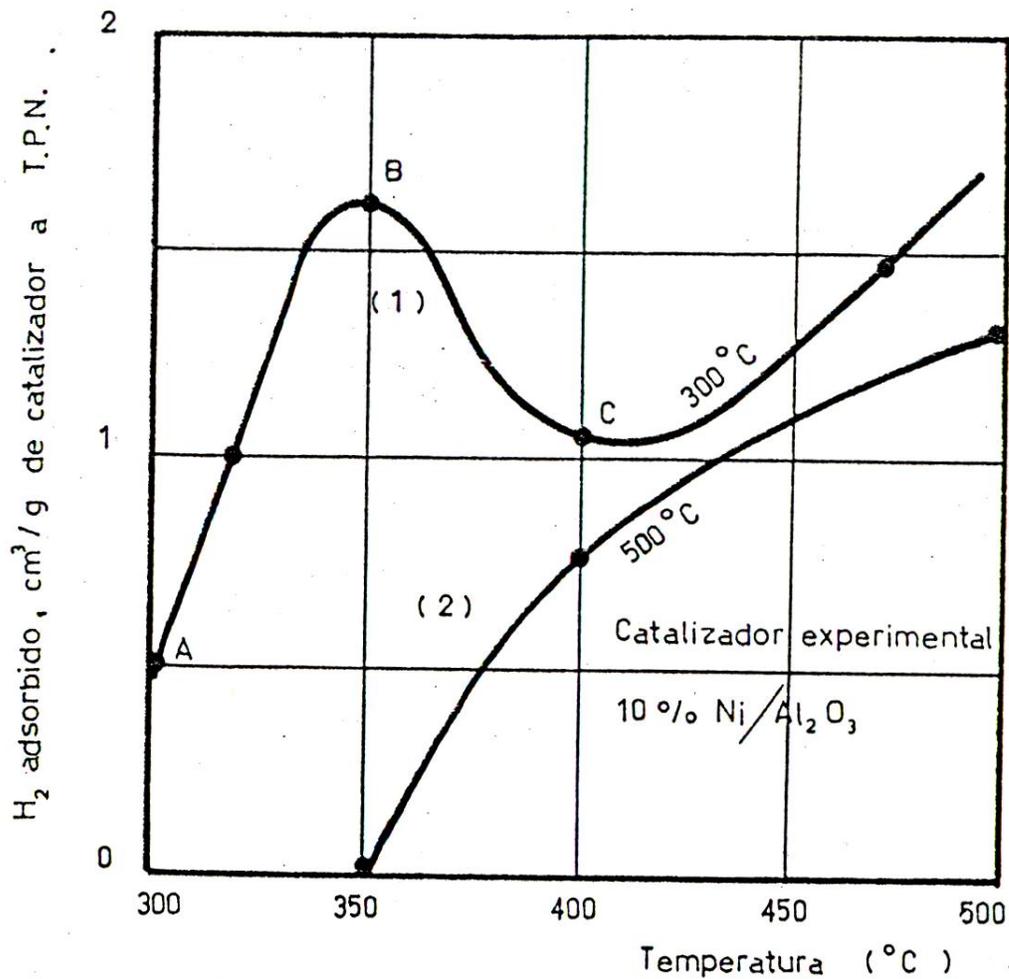
Se seca al vacío a $120^\circ C$ durante 15 horas; la sal de níquel se descompone al calcinar con aire y parte de NiO reacciona con Al_2O_3 , dando el aluminato. La reacción es exotérmica, por lo que se evita sobrepasar los $470^\circ C$, que corresponden lógicamente a la temperatura máxima de regeneración. Posteriormente, se reduce con H_2 a una temperatura que depende de las condiciones de calcinación para una composición dada (figs. 3.5.23 y 3.5.24)



Línea continua : actividad del catalizador medida por la conversión del isopreno diluido en benceno (10 % en volumen) en presencia de 1000 ppm de tiofeno. $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 40\text{ Kg cm}^{-2}$.

Línea punteada : hidrógeno adsorbido a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$
Catalizador de NiO sobre alúmina calcinada a $480\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Fig. 3.5.23. Influencia de la temperatura de reducción del NiO sobre la superficie y la actividad del níquel.



1. Calcinación a 300 °C .
AB Reducción del NiO libre .
BC Sinterización de Ni reducido .
2. Calcinación a 500 °C .

Fig. 3. 5.24. Influencia de la temperatura de calcinación de un catalizador experimental (para la hidroselectiva de gasolinas) sobre su comportamiento durante la etapa de activación (reducción por 15 horas).

3.5.11 Técnicas de impregnación con interacción.

El tipo de interacción puede ser:

- intercambio iónico
- adsorción
- reacción química

Este trabajo se limita al intercambio iónico, que resulta la operación más frecuente.



3.5.11.1 Intercambio iónico.

En la figura 3.5.25 se presenta el proceso de depósito del ácido cloroplatínico (6.5% Pt) sobre alúmina: se observa que si $v = V_p$ (v =volumen de la solución empleada y V_p =volumen de poros), se tiene 0.5% de platino en una capa delgada que difiere de pastilla a pastilla (impregnación heterogénea), si $v=3V_p$, la capa es gruesa y se obtiene 1.5% de platino, si se continúa impregnando (aumentando v) la capa crece hasta llegar a una condición homogénea que para una alúmina de 400m² equivale a 3% de platino. En este caso se trata de intercambio aniónico entre el ión $PtCl_6^{-2}$ y dos iones OH de la alúmina; corresponde a la neutralización de una basa débil con un ácido fuerte que se prosigue hasta la neutralización completa de los OH de la superficie. Para este ejemplo, la velocidad de intercambio es mucho mayor que la difusión del soluto, provocando una preferencia la periferia de la partícula.

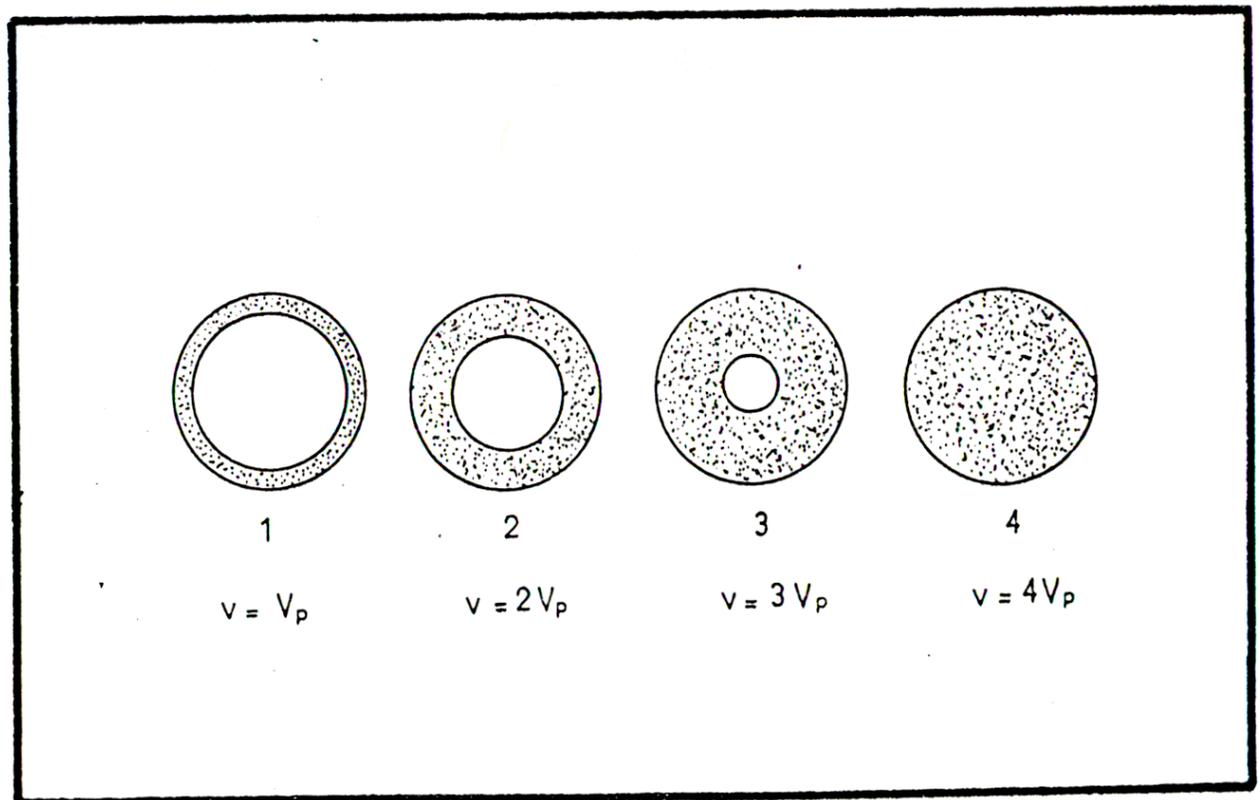


Fig. 3.5.25. Impregnación de η -alúmina ($V_p = 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$) con una solución de 16 g/l de H_2PtCl_6 .

El intercambio iónico en una reacción en equilibrio para iones A y B monovalentes; se puede escribir:



En donde los índices indican:

S=en solución
Z=ligado al soporte



La constante de equilibrio se calcula como:

$$Ka = \frac{a_{AS} a_{BZ}}{a_{AZ} a_{BS}}$$

En donde

a_i = actividad del agente "i".

Si se escribe en función de las concentraciones:

$$Ka = \frac{[A_s][B_z]}{[A_z][B_s]}$$

$$\frac{\gamma_{AS} \gamma_{BZ}}{\gamma_{AZ} \gamma_{BS}}$$

γ = *coeficiente.de.actividad*

$$K_s = \frac{[A_s][B_z]}{[A_z][B_s]} = \textit{coeficiente.de.selectividad.de.intercambio.iónico.}$$

Y si

$$\frac{\gamma_{AS} \gamma_{BZ}}{\gamma_{AZ} \gamma_{BS}} = \epsilon = 1$$

Se tendría que $K_a = K_s$, que representa un caso ideal, en el cual no hay interacciones y se tiene un solo tipo de sitios. Si K_a se expresa como:

$$Ka = \frac{x_{AS} x_{BZ}}{x_{AZ} x_{BS}} = \frac{K_D^B}{K_D^A}$$

Donde X es fracción equivalente y.

$$X_{AS} + X_{BS} = X_{AZ} + X_{BZ} = 1$$

Además,

$$K_D^A = \frac{x_{AZ}}{x_{AS}} ; = \frac{x_{BZ}}{x_{BS}} = K_D^B$$



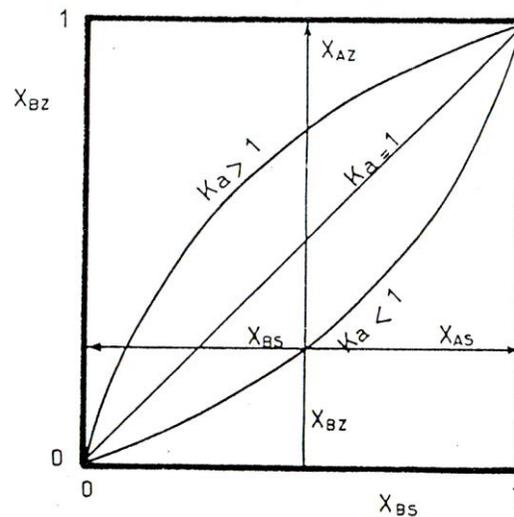
Se puede obtener:

$$K_{BZ} = \frac{k_A x_{BS}}{(k_A - 1)x_{BS+1}}$$

Este caso se ilustra en la figura 5.26a. Si el sistema no es ideal, pero se tiene un solo tipo de sitios, se obtiene una curva como la de la figura 5.26b. estas curvas son complejas con iones no-valentes y particularmente si todos los sitios no son equivalentes.

INTERCAMBIO IDEAL CON UNA SOLA

a) CATEGORIA DE SITIOS.



INTERCAMBIO NO IDEAL CON UNA SOLA

b) CATEGORIA DE SITIOS.

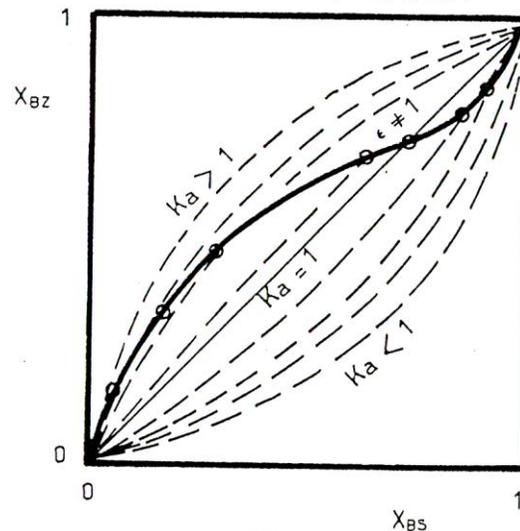


Figura 3.5.26

Estas reacciones de intercambio iónico, obedecen las mismas leyes de catálisis heterogénea, se llevan a cabo en dos etapas consecutivas; transferencia del soluto a la superficie y reacción química. Para sólidos porosos, se tienen limitaciones difusionales externas e internas.



El intercambio en general es rápido, especialmente en el caso de ácido-base, por lo que el paso limitante es la velocidad de difusión.

Si hay menos Bs que sitios Az, solamente los Az de la periferia van a ser intercambiados . Si además, Ks y Ka son grandes, Ds es pequeño y solo habrá difusión en las partículas de tamaño reducido. En este caso, la homogeneidad (función del diámetro de partícula), requiere mucho tiempo, como en el caso del ácido cloroplático en alúmina. Si existen iones Bs en exceso frente a los sitios Az, se alcanza la homogeneidad en poco tiempo.

Algunos ejemplos de este tipo de intercambio, son:

Zeolitas impregnadas con Ca, Cd, Ce, La.

Depósito de iones metálicos con actividad catalítica sobre resinas intercambiadoras.

Impregnación de precursores.

3.5.11.2 Humidificación en intercambio iónico.

Puede ser aniónico o catiónico y en general, son reacciones en equilibrio. Los soportes pueden ser intercambiadores catiónicos como sílice, silicatos, o bien, aniónicos como la alúmina (anfótera). En el caso de impregnación de metales, se puede partir de precursores simples $PdCl_2, Pd[NO_3]_2$, o bien complejos, que a su vez pueden ser catiónicos $Pt[NH_3]_4^{2+}, Pd[NH_3]_4^{2+}$.

Según el tipo de precursor y de soporte, se tienen 4 clases de reacciones de intercambio: ácido-base, ácido-sal, base-sal, sal-sal. En el caso del platino, se puede construir la tabla siguiente:

	Acido $PtCl_nH_n$	Sal		Base $Pt(NH_3)_4(OH)_2$
		anión $PtCl_n^{2-}$	catión $Pt(NH_3)_4^{2+}$	
Ácido $Z - H$			Equilibrio	Reacción completa. Depósito Heterogéneo
Sal $Z - NH_3$			Equilibrio	Equilibrio
Base $Z - OH$	Reacción completa. Depósito Heterogéneo	Equilibrio		
Sal $Z - Cl$	Equilibrio	Equilibrio		

Tabla 3.5.11.2 Tipos de reacciones de intercambio.

En la tabla se observa que las reacciones ácido-base generan un depósito heterogéneo en el caso en que la cantidad de agente de impregnación sea insuficiente para neutralizar los sitios de superficie. En los demás casos, las reacciones alcanzan el equilibrio y se logra una mejor distribución del metal.



Solo si los sitios Cz o Xz son mucho más numerosos que el metal precursor, se alcanzaría un pseudoequilibrio que provocaría un depósito heterogéneo. Cabe señalar, que este tipo de depósito puede evitarse añadiendo un agente iónico, con el propósito de desplazar el equilibrio, al consumir sitios Cz o Xz. A estos agentes iónicos, se les denomina "competidores" y a este fenómeno se le llama "efecto de competencia". En el caso del depósito de Pt sobre alúmina se puede usar como agentes al ácido clorhídrico y al cloruro o nitrato de amonio.

En la tabla 5.2 se ilustra el efecto de la presencia y ausencia del competidor.

TABLA 5.2

ESQUEMA DE LAS OPERACIONES DE INTERCAMBIO DE PLATINO

Reacción	Velocidad sin competencia	Localización del metal	
		sin competencia	con competencia
Ácido-base (casi completa)			
Ácido-sal Base-sal Sal-sal (en equilibrio)			

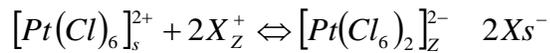
Las reacciones de intercambio pueden presentarse de la siguiente manera:

Reacción catiónica en equilibrio,





Reacción aniónica en equilibrio,



Con sus correspondientes expresiones de equilibrio:

$$Ka = K_d^{PT} \varepsilon \left[\frac{X_{CS}}{X_{CZ}} \right]^2 \quad (\text{catiónico})$$

$$Ka = K_d^{PT} \varepsilon \left[\frac{X_{XS}}{X_{XZ}} \right]^2 \quad (\text{aniónico})$$

en donde:

Kd= coeficiente de distribución del platino entre el soporte y la solución.

Empleando logaritmos, se tiene:

$$\log K_d^{Pt} = \log \frac{Ka}{\varepsilon} + 2(\log X_{CZ} - \log X_{CS})$$

$$\log K_d^{Pt} = \log \frac{Ka}{\varepsilon} + 2(\log X_{XZ} - \log X_{XS})$$

Y la representación gráfica de estas ecuaciones se muestra en la figura 3.5.27, para diferentes sistemas de impregnación. Se observa que la pendiente es prácticamente 2.

En general, se puede afirmar que antes de realizar este tipo de impregnación, hay que:

- Asegurarse si el soporte se trata de un intercambiador aniónico o catiónico.
- Asegurarse que la cantidad de iones del precursor no sea superior al número de sitios del soporte susceptibles de intercambio.

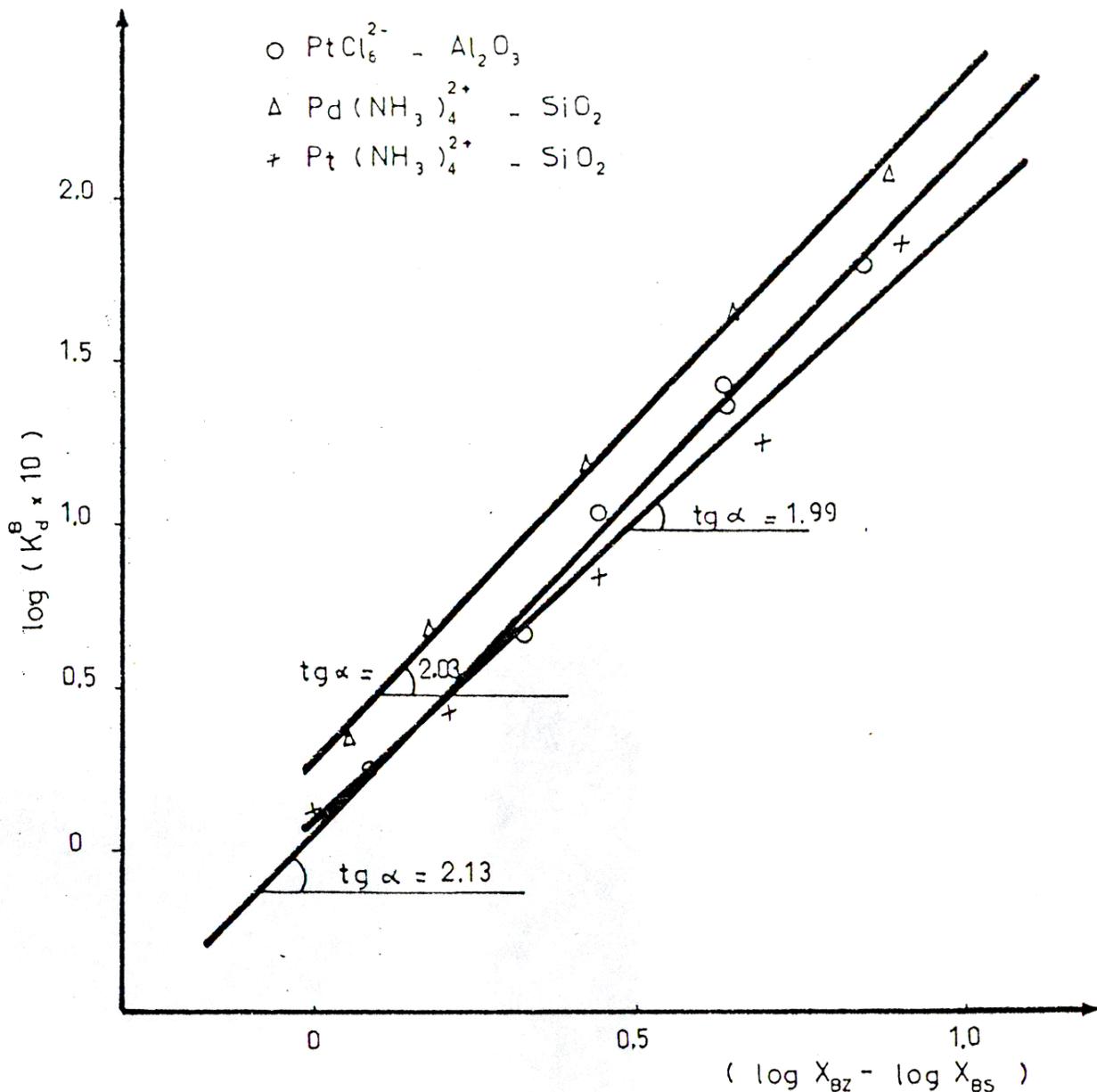


Fig. 3.5.27. Distribución de metales nobles sobre diversos soportes.

El tipo de impregnación es de especial interés cuando se opera con cantidades de precursor inferiores al número de sitios. Si K_s o K_a son muy grandes, se tendrán que utilizar competidores que puedan calcinarse y así descomponerse.

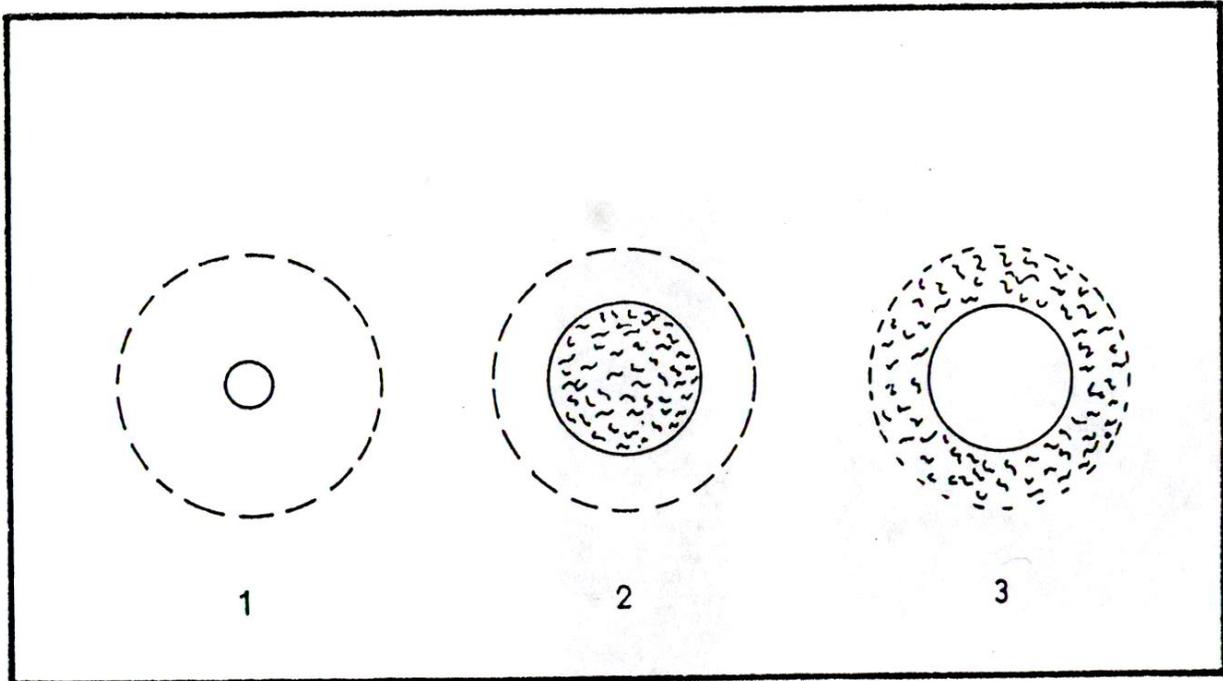
Para estudiar el efecto de los competidores, se recurre a la cromatografía de placa, que consiste en recubrir la placa con una capa delgada del soporte que se va a impregnar y dejando caer una gota de volumen conocido de la solución que contenga al precursor y al competidor. El disolvente y el precursor se reparten distintamente según sea el valor de K_a y la naturaleza del competidor.



Esta situación se ilustra en la siguiente tabla 5.3:

TABLA 5.3

BÚSQUEDA DE AGENTES COMPETITIVOS DE INTERCAMBIO SOBRE PLACAS



1. K_a elevada, sin competidor, el agente precursor se intercambia en el punto donde cae la gota.
2. Estado óptimo de la competencia.
3. Agente competitivo con una constante de equilibrio muy grande o utilizando una cantidad más elevada.

3.5.11.3 Lavado.

El secado no tiene una incidencia notable sobre las propiedades del catalizador, ya que en general, las temperaturas son demasiado bajas como para descomponer al precursor.

3.5.12 Calcinación.

El tratamiento térmico es del mismo tipo que los ya descritos en las impregnaciones sin interacción.



CAPITULO VI MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

3.6.1 DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS.

La optimización de un catalizador industrial, se define por la mejor combinación de propiedades físicas y químicas. En el presente capítulo se plantea el estudio de las propiedades fisicoquímicas, catalíticas, mecánicas y morfológicas de los catalizadores. Ahora bien, resulta obvio que no se requiere del análisis completo del catalizador en cada una de las etapas de elaboración o de prueba. En las primeras fases del proceso, es decir, en la parte de ensayo, de exploración, se determina esencialmente la selectividad y la actividad. El examen completo y preciso de propiedades y características sólo se hace con los catalizadores optimizados. Para el control de la fabricación industrial sólo se determinan características físicas y químicas primordiales. Debe también mencionarse la importancia del empleo de muestras representativas para evaluar los lotes de catalizadores, ya que la generalización de los resultados, depende de la representatividad de la muestra.

Propiedades catalíticas.

Esencialmente el estudio se divide en:

- actividad
- selectividad
- estabilidad
- regenerabilidad

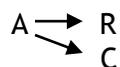
Actividad.

Se caracteriza por el valor de la constante de velocidad de reacción (global). Si no se conoce la expresión de velocidad, se puede comparar la actividad de los catalizadores en términos de la velocidad de desaparición de reactivos, siempre bajo condiciones estandarizadas. También es posible efectuar comparaciones con las temperaturas necesarias para lograr cierta conversión, o de la conversión alcanzada a una cierta temperatura.

Selectividad.

La determinación de la selectividad es similar a la de la actividad, es decir, conociendo las expresiones de velocidad se calcula la relación de velocidad de reacción deseada, a las no deseadas, lo que determina el valor de esta propiedad.

Para una reacción en paralelo.





La selectividad se obtiene (si las reacciones son del mismo orden) por

$$S = \frac{K_1}{K_2}$$

Si R es el producto deseado. Puede calcularse también en función de las cantidades de productos, es decir,

$$S = \frac{R}{C}$$

Estabilidad.

Se determina siguiendo la evolución de la actividad y la selectividad de catalizador durante la operación. Se especifica por la duración de un ciclo de carga tratada entre dos regeneraciones, por unidad de masa del catalizador.

3.6.1.1 Regenerabilidad.

Se caracteriza por el número de regeneraciones y por la calidad de las mismas. Permite evaluar un catalizador de acuerdo a la medición del tiempo de trabajo efectivo a medida que el número de regeneraciones aumenta.

3.6.1.2 Tiempo de vida del catalizador.

Depende de la estabilidad y regenerabilidad; se expresa en tiempo o en masa de reactivos tratada por unidad de masa de catalizador.

Actividad, selectividad, estabilidad y regenerabilidad son propiedades que solo pueden determinarse en el laboratorio bajo condiciones de trabajo similares a las industriales.

3.6.2 Tipos de reactores catalíticos experimentales.

Independientemente de la geometría del reactor y del estado físico de la mezcla reaccionante, los reactores se han clasificado de acuerdo a su régimen de operación, teniendo así:

- reactores en régimen intermitente $C=f(t)$
- reactores en régimen continuo (donde la concentración es homogénea)
- reactores en régimen continuo con gradiente de concentraciones.
- Reactores pulsantes.

Con el fin de comparar el comportamiento de catalizadores y de obtener la cinética de la reacción, es indispensable que los reactores funcionen en régimen isotérmico y libre de la intervención de las resistencias difusionales; de no ser así, las expresiones de velocidad resultantes pueden diferir notablemente.

Par lograr la determinación de la cinética química de la reacción, es preciso variar:



- las características morfológicas internas y externas del catalizador.
- las condiciones de operación.

Para poder asegurarse de eliminar las limitaciones difusionales.

3.6.2.1 Reactores intermitentes.

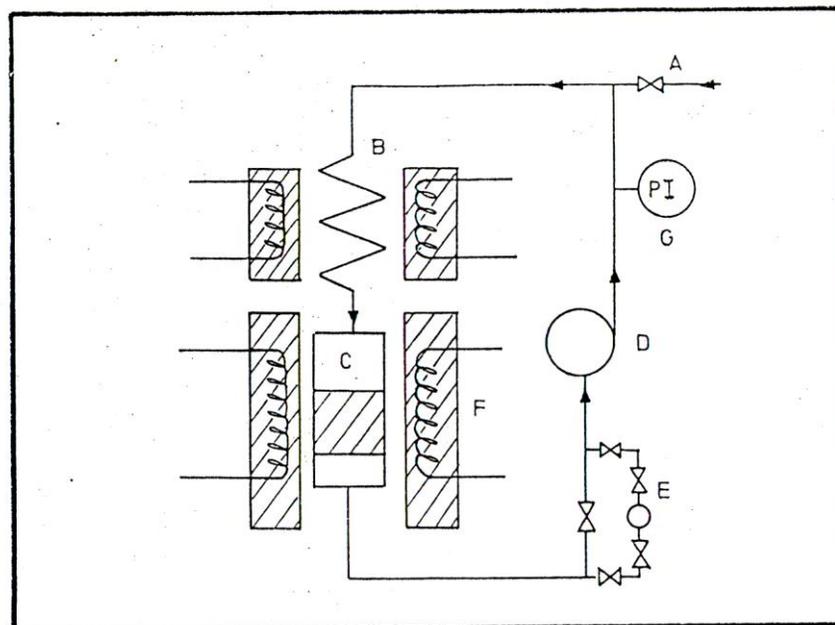
La perfecta agitación del reactor, garantiza la homogeneidad de la temperatura y concentración en el equipo, permitiendo seguir la evolución de la concentración con el tiempo.

Existen dos tipos de reactores intermitentes:

- cerrados
- abiertos.

3.6.2.1.1 Reactores intermitentes cerrados.

Este tipo de reactores se cargan desde el inicio de la operación los reactivos y el catalizador. No existe cambio de materia con el exterior.



- A. Válvula de entrada de la mezcla de reactivos .
- B. Zona de precalentamiento .
- C. Catalizador .
- D. Bomba de recirculación .
- E. Dispositivo para toma de muestras .
- F. Sistema de calentamiento y de control de temperatura .
- G. Manómetro .

Fig. 3. 6.1. Sistema cerrado para determinar la variación de la concentración en función del tiempo para reacciones en fase gaseosa.



En la figura 3.6.1 se presenta un sistema para el estudio de una reacción catalítica en fase gas. Es preciso asegurar que la recirculación sea suficiente para garantizar una concentración homogénea en el conjunto.

3.6.2.1.2 Reactores intermitentes abiertos.

Permiten la entrada o salida de reactivos. Se emplean frecuentemente para reacciones de:

- hidrogenación
- deshidrogenación
- desulfuración
- oxidación

El inconveniente principal de estos reactores abiertos o cerrados radica en la imposibilidad de alcanzar el estado estacionario.

3.6.2.2 Reactores continuos con concentración homogénea.

En este tipo de sistemas, la composición a la salida se considera idéntica a la que impera en el reactor, por ello se las denomina reactores de mezcla perfecta. (fig 3.6.2).

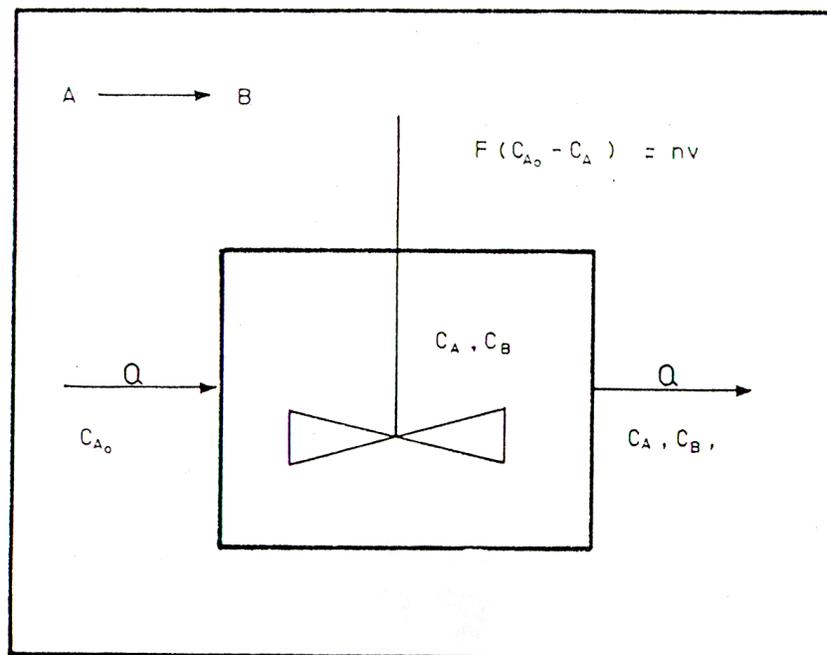


Fig. 3.6.2. Reactor dinámico con concentración homogénea (Reactor Agitado Ideal).

El balance de materia puede escribirse:

$$Q(C_A - C_{A_0}) = -r_A * W$$



en donde:

Q= gasto en volumen total

CA= concentración en el reactor= concentración de salida

CAo= concentración inicial

rA=velocidad de reacción

W= masa de catalizador.

En función de la conversión:

$$QCA_oX = rAW$$

donde

$$X = \frac{CA_o - CA}{CA_o}$$

Dentro de esta clasificación, se incluyen a los reactores:

- de suspensión
- lecho fluidizado
- lecho fijo diferencial
- flujo continuo y agitación interna.

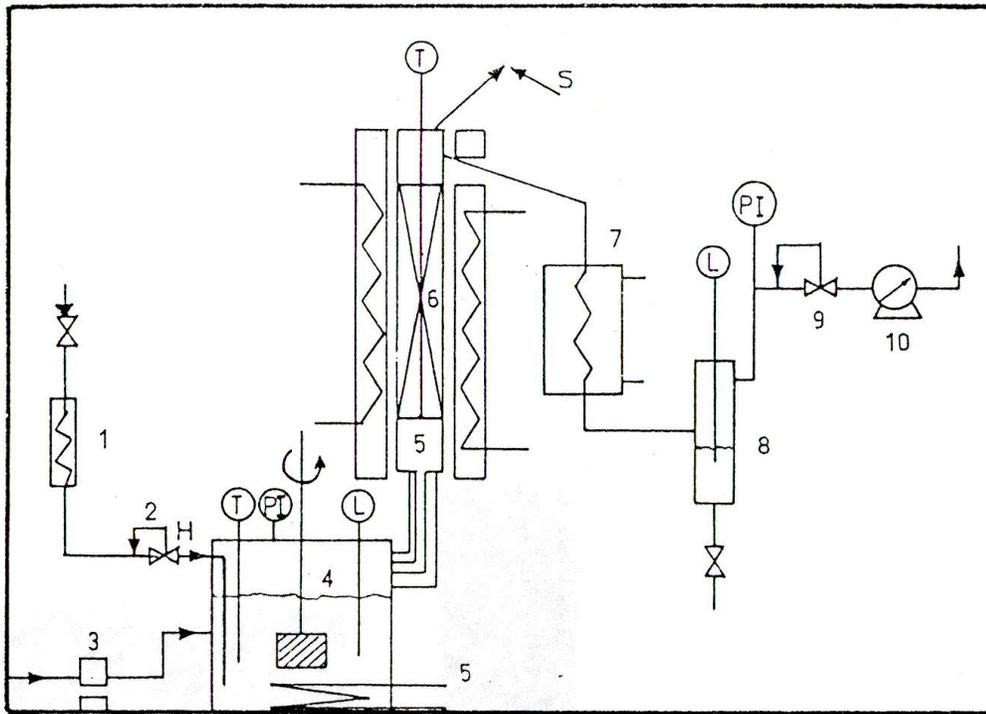
3.6.2.2.1 Lechos de suspensión.

El catalizador se mantiene en suspensión y se produce una agitación mecánica para lograr la homogeneización de la mezcla. Un ejemplo de este tipo de reactores, lo constituye el de hidrogenación de benceno con níquel como catalizador. El burbujeo del gas contribuye a la agitación y en algunos casos, es lo que asegura la dispersión del catalizador.

Los reactores de hidrodesulfuración e hidrodesintegración de fracciones pesadas del petróleo, constituyen algunas de las aplicaciones industriales más comunes de este tipo de sistemas, siendo el hidrógeno el que produce la dispersión.

En la figura 3.6.3 aparece el esquema de un reactor a escala piloto para el estudio de la estabilidad química y mecánica de catalizadores. En particular, se ilustra la hidrogenación de benceno en fase líquida.

En muchas ocasiones los medios utilizados para producir la mezcla no son suficientes, presentándose diferencias de concentraciones que impiden la aplicación eficiente del modelo.



1. Rotámetro para medir el flujo de hidrógeno.
2. Válvula reguladora de presión
3. Sistema de alimentación de benceno
4. Reactor agitado con registro de temperatura (T), de nivel (L) y de presión (PI)
5. Sistema de refrigeración
6. Reactor de lecho fijo con control de temperatura (T) y válvula de seguridad (S)
7. Condensador
8. Separador
9. Regulador de presión
10. Medidor de flujo

Fig. 3.6.3. Sistema empleado en el I.F.P. para el estudio de la estabilidad de catalizadores en suspensión.

3.6.2.2.2 Lecho fluidizado.

En este tipo de reactores, el flujo ascendente de reactivos y productos mantiene el catalizador en suspensión. Requiere del empleo de partículas pequeñas, lo que garantiza una mayor accesibilidad a la superficie, obteniéndose resultados más confiables referentes a la cinética.

Se recurre a este tipo de reactores cuando se desea:

- Determinar la estabilidad química y mecánica del catalizador.



- Juzgar la validez de las ecuaciones de velocidad de reacción obtenidas en otros sistemas.
- Establecer modelos susceptibles de extrapolarse, ya que debido a sus características, puede
- Disminuir las limitaciones difusionales
- Permitir un funcionamiento isotérmico.

Dentro de los inconvenientes, se encuentra la dificultad en producir la fluidización perfecta, es decir, sin la formación de burbujas de gas en el seno del sólido fluidizado que impedirían la uniformidad en la concentración.

3.6.2.2.3 Lecho fijo diferencial.

Debido a sus características, permite suponer que la velocidad de reacción permanece constante en cualquier punto; en consecuencia, la variación de la concentración durante el paso de reactivos por el lecho debe ser muy pequeño.

Se tienen algunas ventajas, como son:

- conversiones pequeñas que permiten operar un régimen isotérmico
- se alcanza fácilmente el estado estacionario
- se pueden determinar las limitaciones difusionales ya que es posible variar las dimensiones de las partículas
- comportamiento prácticamente ideal.

La determinación precisa de conversiones pequeñas, es tal vez el principio de los inconvenientes que presenta.

3.6.2.2.4. Flujo continuo y agitación interna.

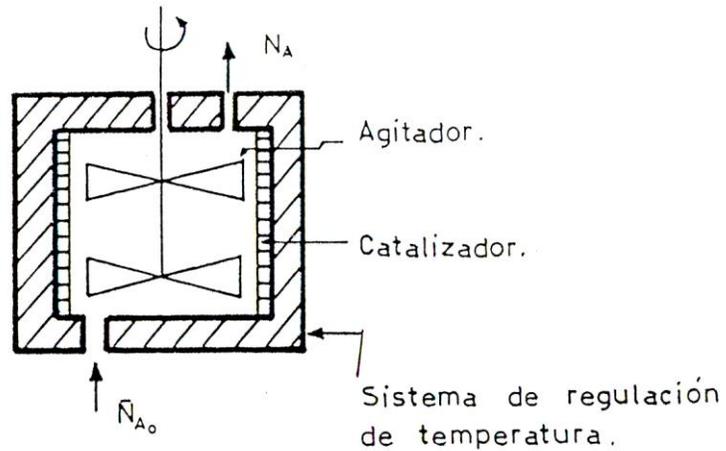
En la figura 3.6.4 se muestran dos reactores, de Perlmutter y Carberry, construidos con la idea de alcanzar las ventajas del lecho fijo diferencial.

Particularmente, el reactor de Carberry se aplica para detectar y eliminar las resistencias difusionales. Ambos pueden trabajar en régimen permanente, pues es posible seguir la evolución de la concentración con el tiempo.

Se presentan algunas dificultades cuando se pretende extrapolar los resultados a escala industrial.



(a) REACTOR DE PERLMUTTER.



(b) REACTOR DE CARBERRY.

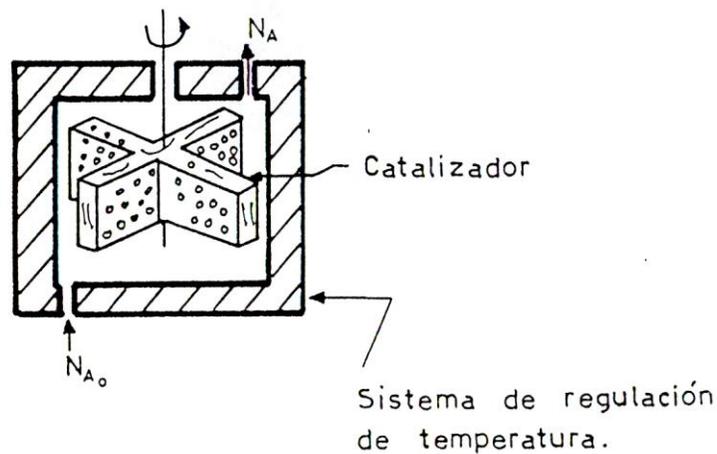


Fig. 3.6.4. Reactores experimentales con agitación interna.

3.6.2.3. Reactores en régimen continuo con gradientes de concentración.

Considerando un sistema isotérmico y gradientes de concentración-radiales nulos, se puede suponer un flujo pistón, el cual se caracteriza por:

$$N_{Re} > 30$$

$$6 < \frac{L}{D_p} < 10$$

$$\frac{L}{D_p} > 50$$



Definiendo el número de Reynolds como:

$$N_{Re} = \frac{d_p v \rho}{\mu}$$

L= longitud del tubo

D= diámetro del tubo

d_p =diámetro de la partícula.

ρ = densidad

μ = viscosidad

El hecho de trabajar con conversiones bajas reduce los gradientes axiales de concentración y permite operar con concentraciones homogéneas, lo que resulta equivalente a la operación de un reactor de lecho fijo diferencial. Si las conversiones son grandes, la velocidad de reacción no es constante y es preciso plantear el balance de materia para un elemento diferencial. (Figura 3.6.5).

$$QdC_A = -rAdW$$

Por el lecho fijo diferencial, se integra la ecuación anterior, obteniendo:

$$\frac{W}{FA_0} = \int \frac{dx}{rA}$$

El término $\frac{W}{FA_0}$ tiene dimensiones de $\frac{\text{tiempo} \times \text{masa}}{\text{mol}}$ y se considera como una representación del tiempo de contacto.

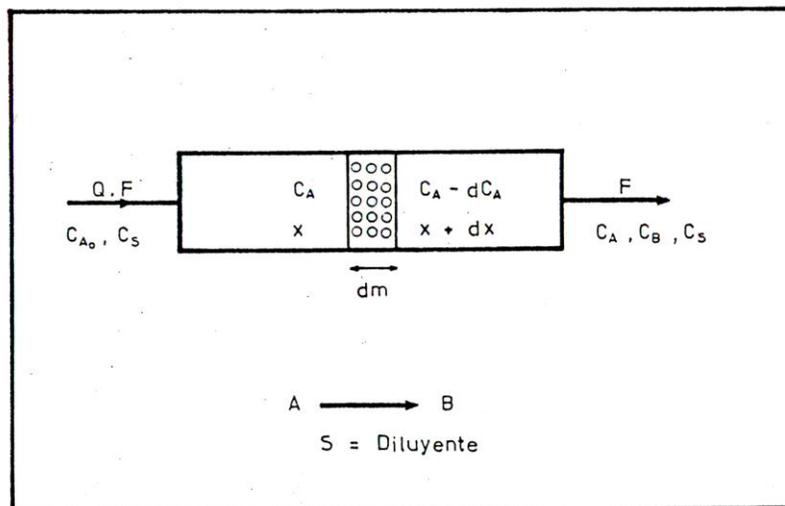


Fig. 3.6.5. Reactor tubular experimental.

Es conveniente indicar que en el reactor diferencial la velocidad de reacción se obtiene directamente, mientras que en el integral sólo se determina después de derivar, lo que involucra



una cierta imprecisión. La cantidad de materia transformada por unidad de masa de catalizador y por unidad de tiempo está dada por la pendiente de la línea que resulta de graficar X vs $\frac{W}{FA_0}$, figura 3.6.6

$$r_A = \frac{dX}{d\left(\frac{W}{FA_0}\right)}$$

Además, si

$$x \rightarrow 1$$

$$x \rightarrow x_{eq}$$

$$\frac{W}{FA_0} \rightarrow x$$

Salvo en casos de reacciones de orden cero.

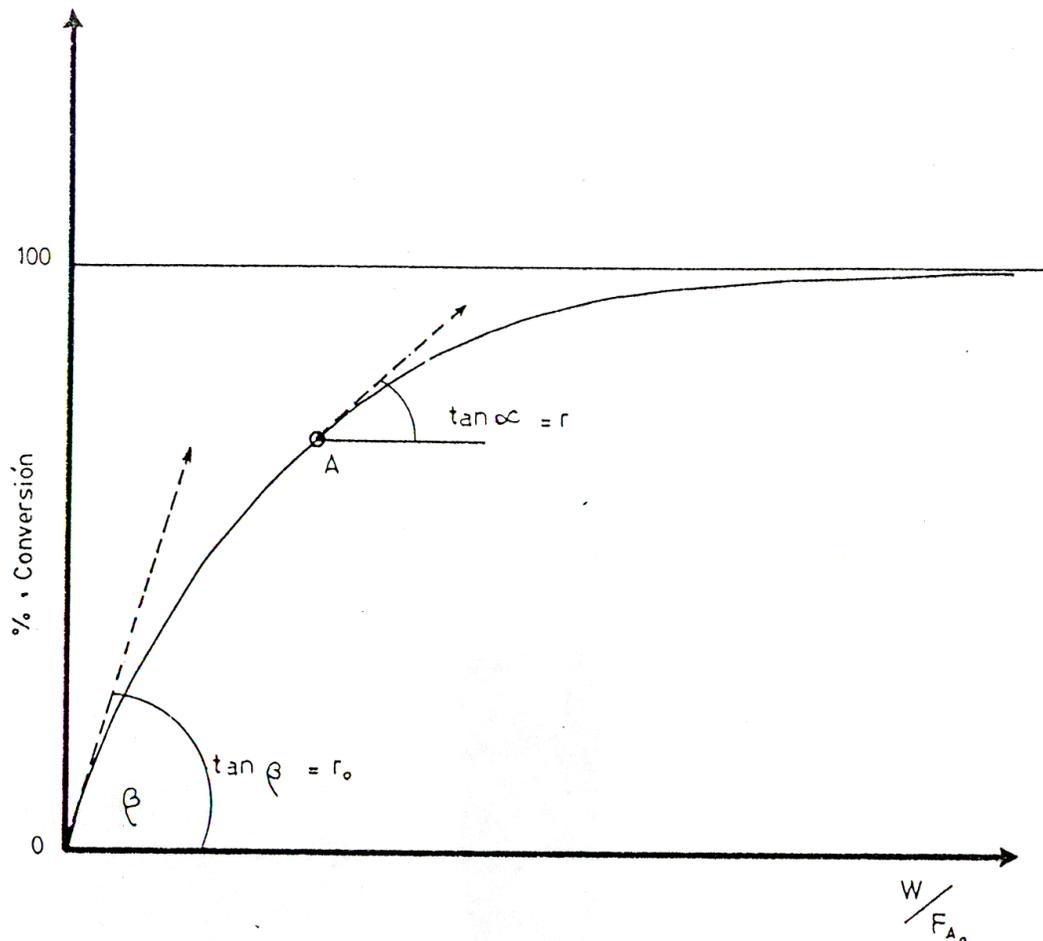


Fig. 3.6.6. Variación de la velocidad de reacción en función de la conversión.



En la figura 3.6.7, se ilustra un ejemplo experimental de un sistema con gradientes de concentración: reacción de oxidación de dióxido de azufre sobre catalizador de V_2O_5 soportado sobre sílice.

El reactor integral se utiliza para:

- detectar fácilmente, antes del estudio cinético, las resistencias difusionales;
- verificar, antes de extrapolar, la validez de una expresión de velocidad para condiciones industriales; estudios de selectividad bajo condiciones hidrodinámicas semejantes a las de la industria;
- estudios de selectividad con cargas industriales;
- definir condiciones de arranque y regeneración.

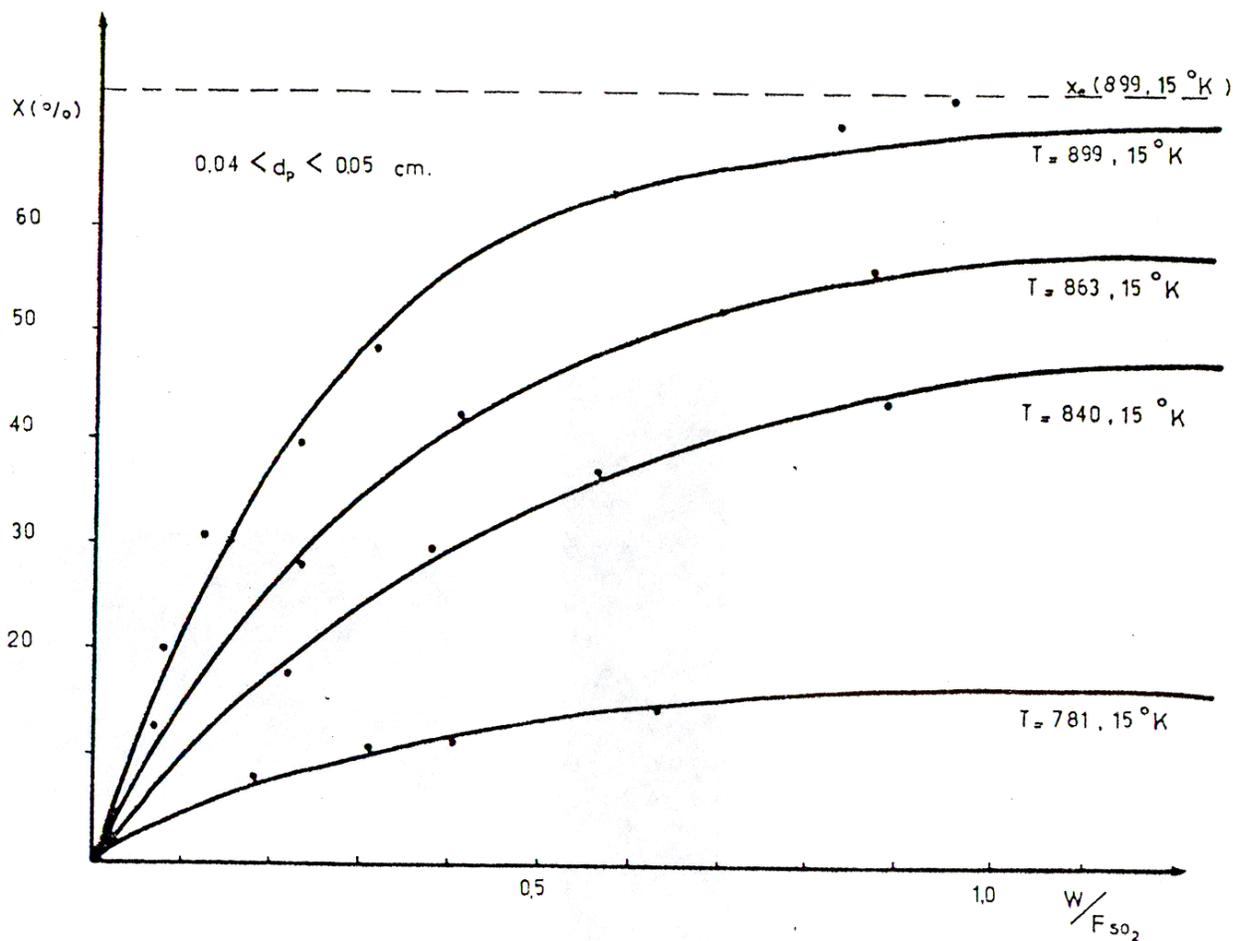


Fig. 3.6.7. Resultados obtenidos en un reactor integral.



3.6.2.4. Reactor pulsante cromatográfico.

El tipo de reactor pulsante, que resulta de interés por su sencillez y porque emplea cantidades pequeñas de reactivos y catalizador, sólo permite determinar la actividad en forma aproximada. Resulta particularmente útil para ensayos de exploración.

Para cargas muy complejas, no es posible obtener la cinética de las reacciones; por ello se recurre a métodos empíricos.

3.6.3 Selección de condiciones experimentales.

Las condiciones experimentales dependen del tipo de datos a determinar. En general, se especifican por:

- tipo de reactor
- medio de reacción
- condiciones de régimen permanente del catalizador
- condiciones de operación
- método de análisis
- pruebas sobre las características catalíticas del sólido.

Tanto en el laboratorio como en la planta piloto, se pueden distinguir 4 tipos de experimentación:

- 1.- Exploración.
- 2.- Optimización del catalizador.
- 3.- Optimización del proceso.
- 4.- Control de preparación.

La dificultad primordial en la definición de la experimentación está en encontrar una relación entre dos propiedades: simplicidad y representatividad.

3.6.3.1. Pruebas de exploración.

En la primera fase, se tiene una gran cantidad de formulaciones, por lo que los análisis de los parámetros a determinar, deben de ser simples.

En el caso de mezclas complejas de reactivos, como lo son las fracciones de petróleo, se usa un modelo con un sistema reactivo más sencillo, en el que se incluye una molécula clave que ha de emplearse para correlacionar el modelo con el sistema real. Su función equivale a la de los componentes clave utilizados para el cálculo de las columnas de destilación para multicomponentes.

Por ejemplo, en el caso de la hidroisomerización de n-heptano y en particular el estudio de la influencia de la naturaleza del medio hidrogenante, es necesario realizar el siguiente análisis: en el estudio exploratorio de catalizadores de hidrotaratación, un ensayo simple con n-C7 permite apreciar rápidamente, dentro de una familia dada de catalizadores, el mejor en cuanto a selectividad y actividad (fig 3.6.8). Se ha observado que los catalizadores tienen una capacidad más isomerizante mientras más activos sean para la hidrogenación-deshidrogenación. Si los catalizadores se prueban en el hidrotaratación de bases de aceites lubricantes, las cuales se quieren hidrogenar e isomerizar desintegrándolas lo menos posible, se observa un



comportamiento como la figura 3.6.8. Para un soporte dado, el catalizador más hidrogenante es el más isomerizante y proporciona, a su vez, los mejores rendimientos en hidrotratamiento de aceites.

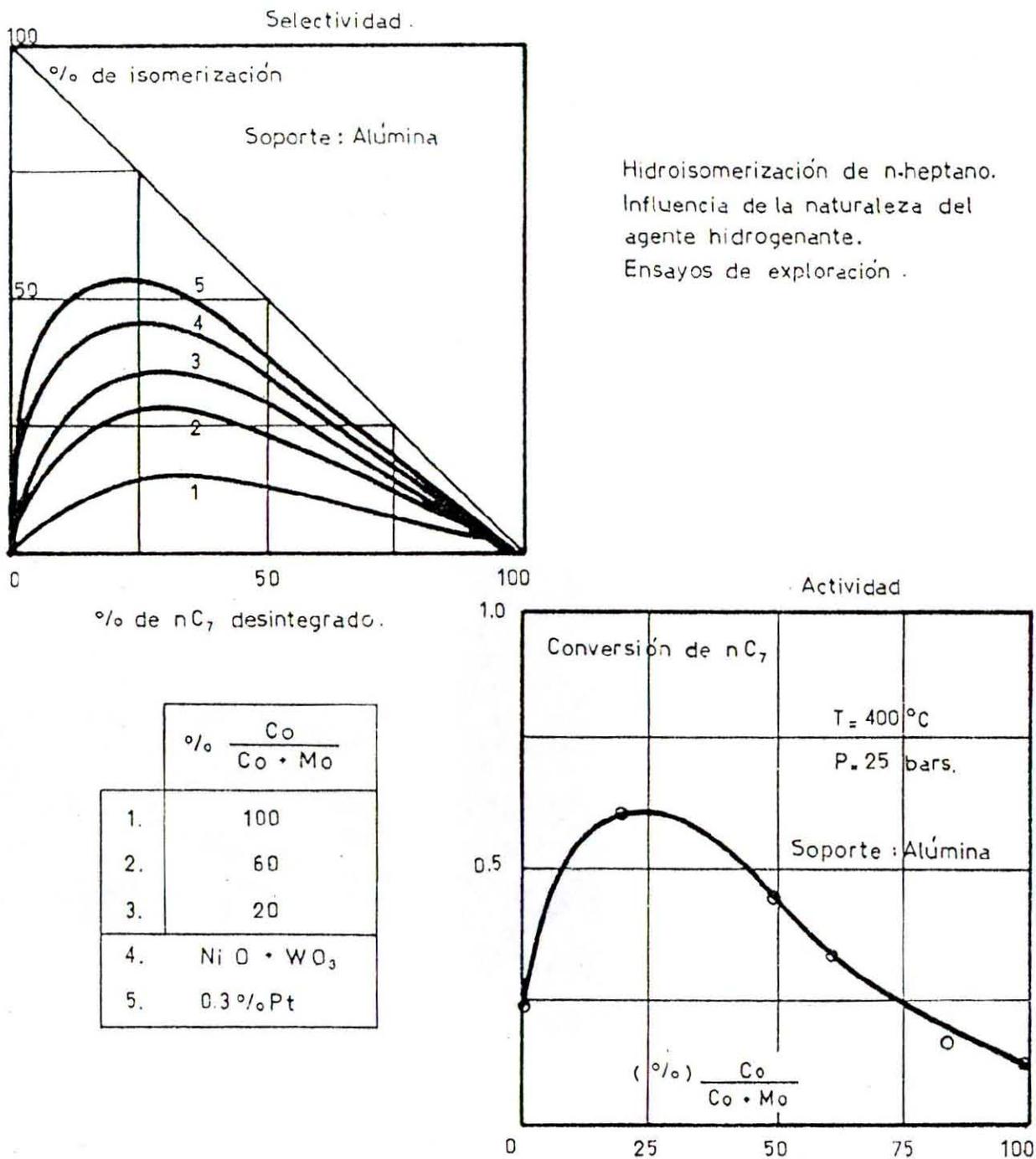


Figura 3.6.8

En ocasiones, se puede utilizar la mezcla compleja de reactivos escogiendo una molécula como patrón y siguiendo su transformación durante la experimentación. Por ejemplo, en el caso



de la hidrogenación selectiva de acetilenos y del propadieno de las fracciones C3 olefínicas, el propadieno puede servir como patrón para apreciar la actividad y selectividad del catalizador.

3.6.3.2 Pruebas de optimización del catalizador.

Resulta difícil discutir la selección del tipo de experimentación, ya que depende de la transformación a efectuar y de las características del catalizador.

3.6.3.2.1 Optimización de actividad y selectividad.

Con la finalidad de obtener información para prever los resultados finales, es importante llevar a cabo el estudio cinético de la transformación con una de las composiciones de la serie de catalizadores que se estudia. Si se conoce la forma general de la expresión de velocidad, pueden analizarse en términos más precisos, las propiedades de los sólidos. En esta fase, la comparación se realiza por medio de las fórmulas, basándose en la actividad y selectividad intrínsecas, independientemente de las características morfológicas de los sólidos.

3.6.3.2.2. Optimización de la textura del catalizador.

Con la fórmula catalítica optimizada, se procede a mejorar la morfología interna y externa, con la idea de reducir ó suprimir las limitaciones difusionales, cuidando que el catalizador posea características mecánicas aceptables.

La optimización de la textura del catalizador debe conducir a un estudio cinético adicional que culmine con la determinación de la expresión de la velocidad global de reacción.

3.6.3.2.3 Estudio de la estabilidad del catalizador.

Las pruebas de estabilidad se realizan con compuestos de actividad y selectividad aceptables y en condiciones industriales o con un "reactivo clave", junto con los venenos normales de la industria.

Dada la representatividad de estas pruebas frente a la operación industrial y considerando su costo, debe obtenerse al máximo de información posible; para ello se debe:

- hacer un análisis detallado de cargas y productos para cada balance de materia
- examinar minuciosamente el catalizador
- someter el catalizador a regeneraciones en el reactor mismo
- analizar la reproductibilidad de los ciclos
- comprobar la estabilidad térmica.

Las pruebas de estabilidad se llevan a cabo mediante:

- análisis térmico gravimétrico (ATG)
- análisis térmico diferencial (ATD) en atmósfera controlada.

Antes y después del tratamiento térmico, se hace un examen por difracción de rayos X para señalar los posibles cambios de fase o la descomposición del catalizador. Este tipo de pruebas indica la temperatura límite a la que se puede operar sin disminución en la eficiencia.



3.6.3.3 Optimización del proceso.

La experiencia indica que el comportamiento de los catalizadores industriales, solo es representativo al cabo de un cierto tiempo de operación y depende de la transformación estudiada y del catalizador mismo.

Las condiciones de arranque tienen un gran efecto sobre el comportamiento posterior del catalizador, por lo que deben de ser optimizadas. Por ejemplo, en la hidrorefinación de gasolinas ricas en olefinas, se utilizan catalizadores de $Ni, Mo / Al_2O_3$ (óxidos). En la hidrogenólisis de los compuestos R-S para producir H_2S , los óxidos de Ni y Mo pasan progresivamente a sulfuros. Si la operación arranca a $300^\circ C$ sin sulfuración, se forma un depósito de carbón importante sobre el catalizador, bajando considerablemente su eficiencia. Sin embargo, si se sulfura a baja temperatura, $220^\circ C$, con H_2S u otro compuesto con azufre a con la misma presencia de H_2 , se evita este depósito. En este caso, el comportamiento posterior del catalizador depende de las condiciones de presulfuración y del agente sulfurante.

En ocasiones es preciso detener el funcionamiento de una unidad de reacción: es importante que este paro se efectúe bajo condiciones tales que el catalizador pueda recuperar su comportamiento anterior sin que sea necesario regenerarlo antes de ponerlo en operación nuevamente. Por ejemplo, si se quiere conservar la actividad catalítica en los catalizadores de hidrogenación de hidrocarburos se tiene primero que parar la inyección de hidrocarburos y enfriar después el lecho catalítico con flujo de H_2 .

3.6.3.4. Control de fabricación.

Para lograr un control en la calidad de los lotes, se recurre a evaluaciones de actividad y selectividad en muestras. Una vez que la técnica de fabricación ha sido controlada totalmente, el análisis de las características morfológicas, como:

- superficie específica
- volumen de poros
- granulometría
- densidad

Y de las mecánicas:

- resistencia a la abrasión
- resistencia a la atrición

3.6.4 Determinación de las características morfológicas.

Las pruebas anteriores, permiten determinar el peso y volumen de catalizador necesario para realizar la transformación de reactivos bajo condiciones bien definidas de volumen-temperatura-gasto-concentración-presión.



Deben señalarse además, las dimensiones del lecho catalítico para el mejor aprovechamiento del catalizador, y para ello es preciso conocer las siguientes características morfológicas:

- forma de las partículas
- distribución granulométrica
- características morfológicas internas (superficie específica, densidad del sólido de partícula, etcétera)
- características morfológicas del lecho
- características físico-mecánicas.

3.6.4.1 Forma de las partículas.

El catalizador puede presentarse como:

- esferas
- pastillas
- anillos
- elipses
- amorfos

Para determinar el diámetro equivalente (que corresponde al de una esfera de igual relación volumen-superficie) es preciso definir la forma. Para una esfera, el diámetro y el diámetro equivalente son iguales:

$$d_p = \frac{6v}{s}$$

Para un cilindro, el diámetro equivalente se calcula por:

$$d_p = \frac{6v}{s} = \frac{3d_c P_c}{2p_c + d_c}$$

Donde d_c es el diámetro, y P_c la altura.

El hecho de recurrir al diámetro equivalente de la esfera, permite simplificar la interpretación de los fenómenos de transferencia y generalizar las expresiones que intervienen en los cálculos de pérdidas de presión en lechos catalíticos.

3.6.4.2 Distribución granulométrica.

Para la determinación de la distribución granulométrica, se utilizan distintos métodos, dependiendo del tamaño de las partículas; mientras más pequeños, más complejo es el equipo y su empleo es más delicado.



Las dimensiones de partículas grandes se determinan con tamices calibrados:

- para partículas mayores de $30\ \mu$ se utilizan tamices de tela mecánica;
- entre $10\ \mu$ y $200\ \mu$, se utilizan tamices electroformados;
- entre $5\ \mu$ y $100\ \mu$, se emplean métodos de elutriación;
- del orden de $1\ \mu$, métodos de sedimentación.

Para el caso de partículas submicrónicas, como en las coloidales, los métodos se hacen más complejos, pueden ser mecánicos ópticos, eléctricos, magnéticos, etc.

Debido a que la mayoría de los catalizadores industriales sólidos tienen dimensiones superiores a $1\ \mu$, se describen a continuación solamente los métodos de tamizado, elutriación y sedimentación.

3.6.4.2.1 Tamizado.

Se hace pasar la muestra a través de tamices de dimensiones decrecientes y se cuantifica lo que se va obteniendo. El tamiz está definido por el lado (en mm) del cuadrado interior de la malla; las dimensiones van de 0.010 mm a 50 mm. Debido a que no siempre son regulares los orificios, para un análisis de mayor precisión, es necesario encontrar la dimensión promedio con la ayuda de un microscopio o tamizando partículas ya calibradas. El sólido se tamiza en forma sucesiva hasta que la diferencia en peso en cada tamiz no varíe significativamente. (fig 3.6.9).

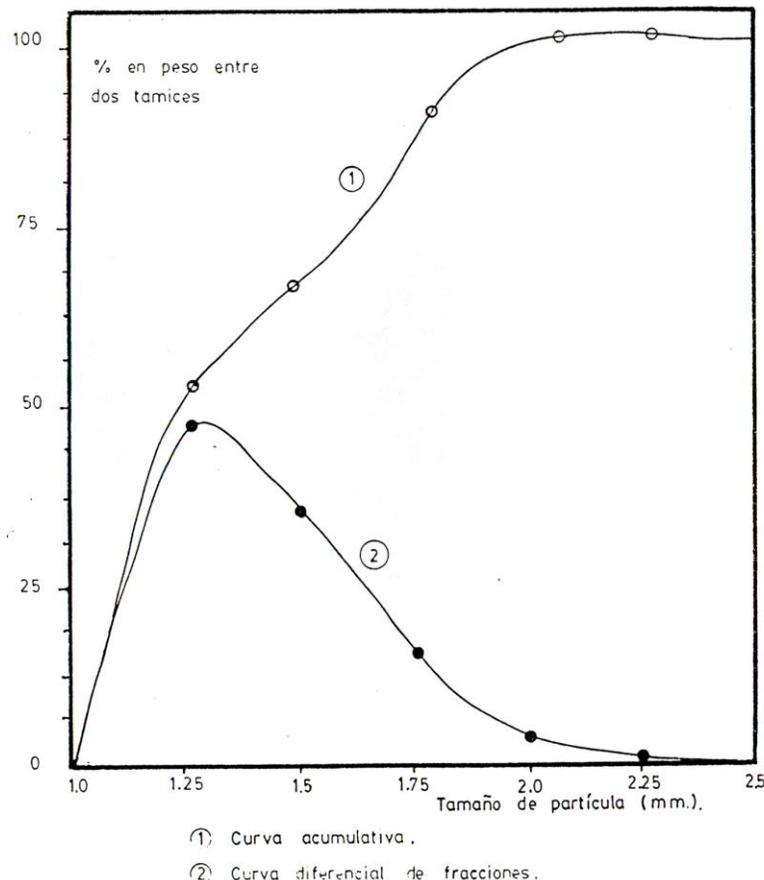


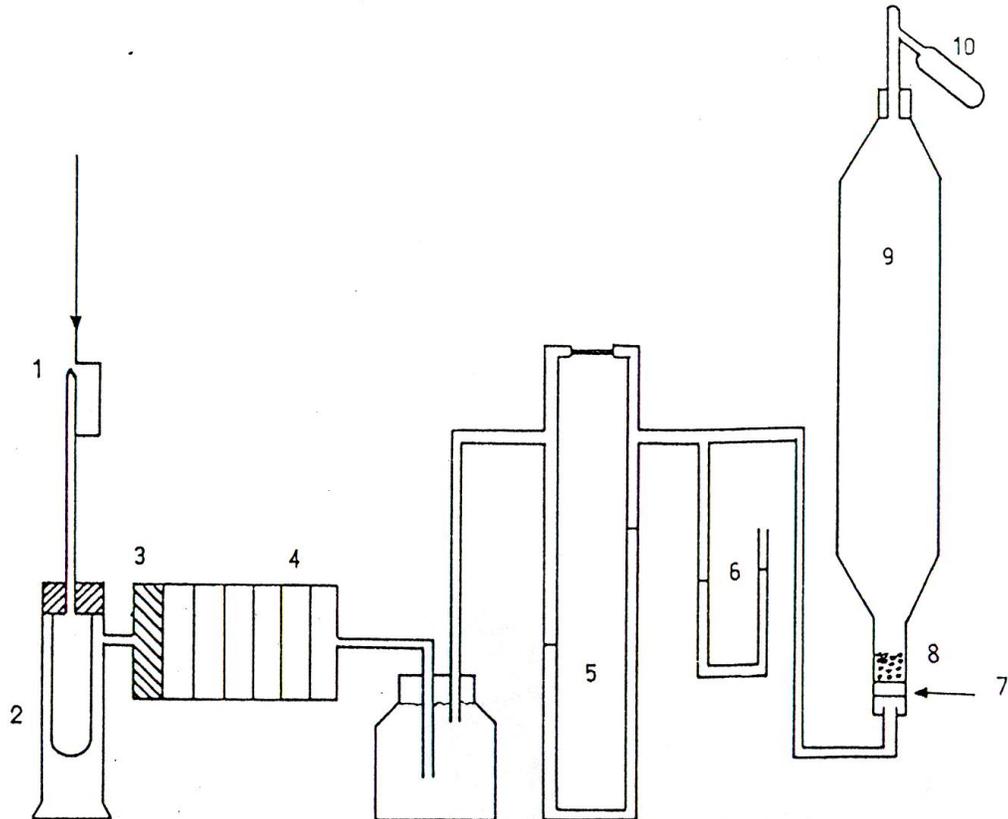
Fig. 3.6.9. Análisis granulométrico de un catalizador de forma esférica para hidrodesulfuración.



3.6.4.2.2 Elutriación o método Soller.

Las partículas se separan haciéndolas flotar por medio de una corriente de aire (lecho fluidizado), con una velocidad lineal controlada y en el interior de un tubo calibrado. La corriente de aire arrastra una fracción de partículas siguiendo la Ley de Stokes. El aire debe de estar húmedo para evitar que se electricen las partículas.

El aparato tiene una serie de tubos de diferentes diámetros, lo que permite, para un mismo caudal, separar la muestra en diferentes fracciones de acuerdo a su tamaño (fig 3.6.10).



- | | |
|-----------------------------|--------------------------------|
| 1. Regulador de presión. | 6. Manómetro de mercurio. |
| 2. Filtro de aire. | 7. Placa de bronce poroso. |
| 3. Cámara humidificadora. | 8. Catalizador. |
| 4. Recipientes para lavado. | 9. Columna de fraccionamiento. |
| 5. Medidor de flujo. | 10. Colector. |

Fig. 3.6.10. Aparato para el análisis granulométrico por elutriación de catalizadores de desintegración en lecho fluidizado.

3.6.4.2.3 Sedimentación.

Se utiliza para partículas de 1 a 50 μ . La sedimentación se determina en base a la velocidad de caída de las partículas de un líquido.



Se introduce la solución defloculada y fuertemente agitada en una probeta graduada, se deja reposar, y después de un determinado tiempo, se sacan muestras de la suspensión a distintas alturas; se evapora el líquido y se pesa la fracción de muestra. Otra forma de llevar a cabo la operación, consiste en pesar lo que se deposita en función del tiempo.

De acuerdo a la Ley de Stokes:

$$d_p = \sqrt{\frac{18\eta v}{(\rho_p - \rho_L)g}}$$

donde $v = \frac{H}{t}$

d_p = diámetro.de.partícula

η = viscosidad.del.líquido.(poises)

ρ_p = densidad.de.las.partículas.es tan do.los.poros.llenos.de.líquido.

ρ_L = densidad.del.líquido

g = aceleración.de.la.gravedad(cmseg^{-2})

H = altura.de.caída

t = tiempo.de.caída

v = velocidad.de.se dim entación

Si se comparan los resultados de los distintos métodos, se puede observar que para sedimentación y microtamizado, los valores son muy cercanos, mientras que en elutriación, son diferentes, siendo los diámetros de partícula, más elevados que en los otros casos, esto se debe a la dificultad en el tiempo necesario para una elutriación correcta (figura 3.6.11).

El análisis granulométrico es particularmente importante en el caso de catalizadores de sistemas fluidizados y en suspensión, ya que una distribución granulométrica adecuada, produce la fluidización deseada.

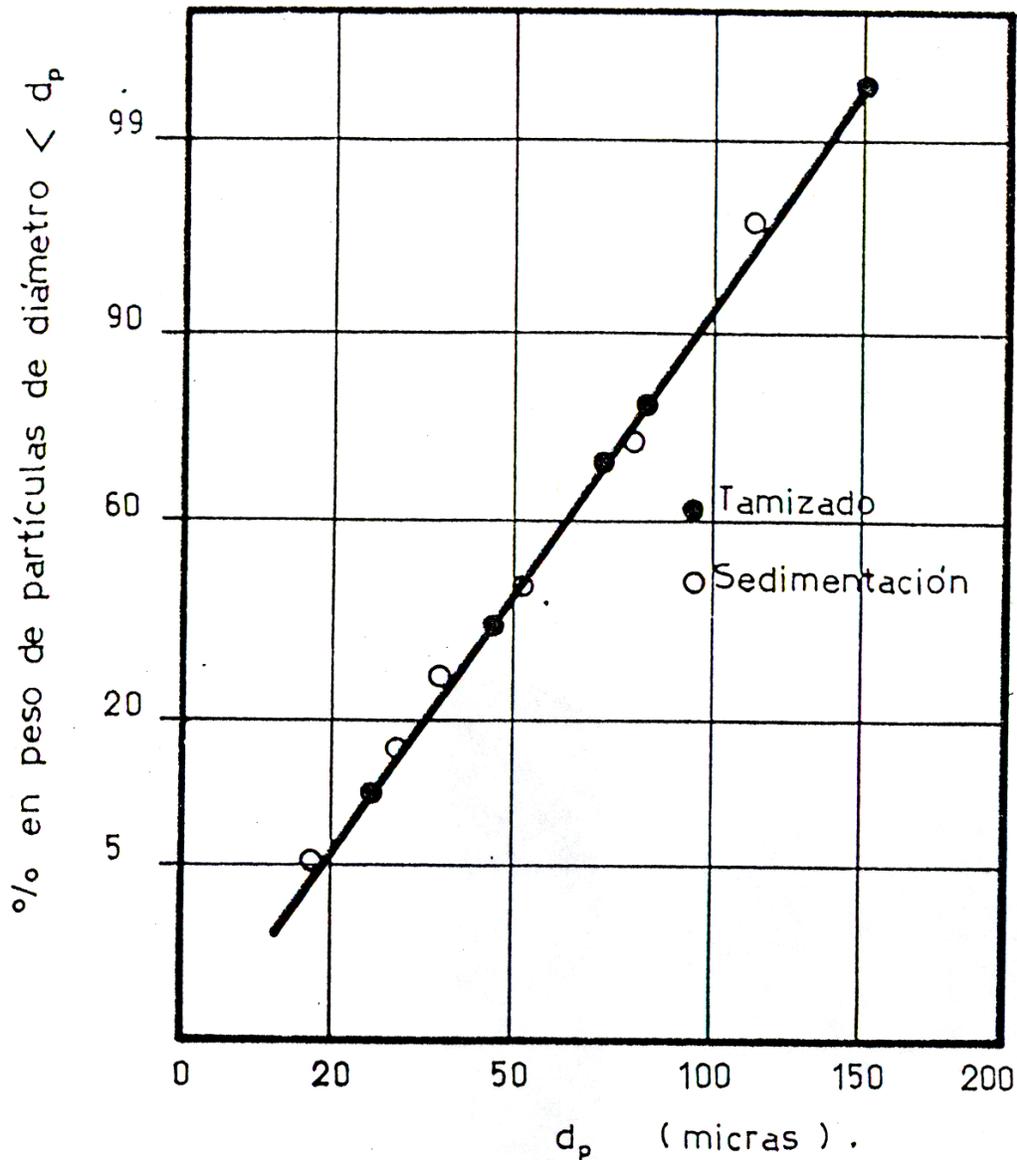


Fig. 3.6.11. Análisis granulométrico de un catalizador para lecho fluidizado.

3.6.4.3. Características morfológicas internas.

Pueden citarse:

- superficie específica
- distribución porosa
- densidad real del sólido o densidad estructural
- densidad de grano
- volumen poroso total.

Debido a que para el diseño de un reactor es preciso conocer la cantidad necesaria de catalizador, más que la superficie o el volumen poroso, se hace tan solo énfasis en las características relacionadas con la masa.



3.6.4.3.1 Densidad del sólido.

Puede determinarse por:

- picnometría en fase líquida
- picnometría con helio.

3.6.4.3.1.1 Picnometría en fase líquida.

Consiste en obtener la densidad de un sólido por medio de un picnómetro, eliminando con vacío el aire contenido en los poros del catalizador.

$$\rho_s = \frac{W}{V_T - \frac{P_T - W}{\rho_{\text{liquido}}}}$$

Donde

$W = \text{masa.de.sólido}$

$V_T = \text{volumen.total}$

$P_T = \text{peso.total}$

$\rho_s = \text{densidad.del.sólido}$

3.6.4.3.1.2. Picnometría con helio

El método se basa en la ley de Boyle-Mariotte; el aparato consiste de dos cilíndricos idénticos con pistones móviles, conectados a un manómetro diferencial y comunicados entre sí por válvulas. En uno de los cilindros se introduce la muestra y se hace vacío en ambos para evacuar el aire, incluyendo el de los poros de la muestra, Se introduce helio a los cilindros, se cierran ambas válvulas de acceso y se comprime con los pistones al hacerlos recorrer una misma distancia.

Si v_s es el volumen de la muestra del sólido, se tiene:

$$P_1(v_1 - v_s) = P_2v_1$$

$P_2 < P_1$

Al continuar comprimiendo el segundo cilindro hasta llegar a una presión diferencial igual a cero, se tendrá entonces,

$$V_2 = V_1 - v_s, \quad v_s = V_1 - V_2$$

de donde se puede obtener la densidad de sólido

$$\rho_s = \frac{W}{v_s}$$



3.6.4.3.2. Densidad de grano y volumen poroso total

Se determinan por la picnometría con mercurio. El mercurio a presión atmosférica no penetra en poros de diámetro inferior a 10, μ , se puede entonces deducir:

$$\rho_s = \frac{W}{v - vhg}$$

y el volumen poroso total:

$$\frac{1}{V_g} - \frac{1}{V_s} = V_{pt}(cm^3 / g)$$

3.6.4.4. Características morfológicas del lecho catalítico

El lecho se caracteriza por:

- dimensión - diámetro - altura - densidad
- fracción de vacío entre los granos de catalizador.

3.6.4.4.1. Densidad del lecho

Se pueden considerar dos valores: densidad del lecho compactado, p_c : se determina llenando progresivamente un cilindro graduado cuyas dimensiones dependen de ciertas normas. Entre cada adición se debe sacudir el cilindro de tal manera que el sólido se compacte hasta volumen constante.

Densidad sin compactar, p_s : se obtiene llenando el mismo cilindro con catalizador por medio de un embudo cuya salida se encuentra a 5 cm de distancia de la última graduación del cilindro. La densidad de llenado del reactor p_A se encuentra comprendida entre los dos valores anteriores:

$$p_A = p_c + a(p_c - p_s)$$

A es un factor que depende de la geometría del reactor, de la forma y dimensión de los granos; generalmente varía entre 0.3 y 0.8.

3.6.4.4.2. Fracción del lecho vacío

Se obtiene por medio de la siguiente ecuación:

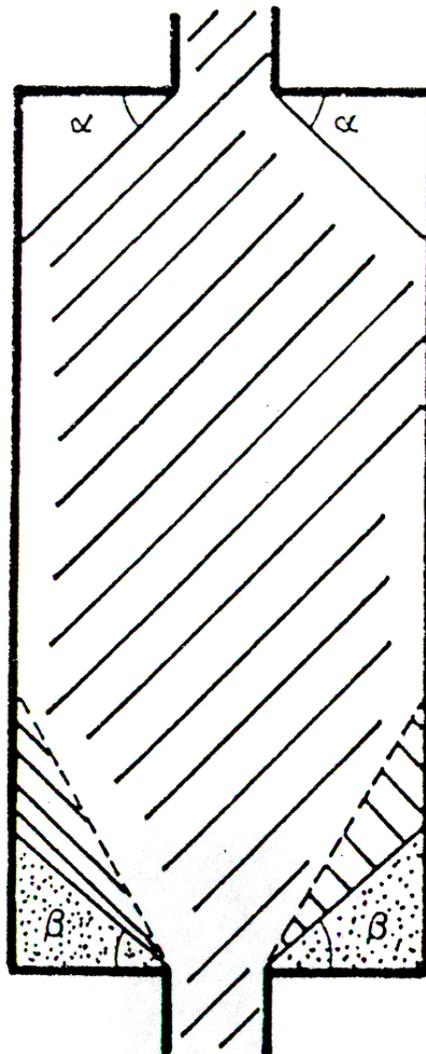
$$E = p_A \left(\frac{1}{\rho_A} - \frac{1}{\rho_p} \right)$$

Para calcular las pérdidas de presión a través del lecho, es necesario conocer la fracción de lecho vacío y el diámetro equivalente de las partículas.



Además, para algunos lechos, es necesario conocer el ángulo de talud. Dicho ángulo es el que forma con el plano horizontal la figura que se produce cuando se vierte libremente el catalizador a través de un embudo, manteniendo constante la distancia de 5 cm entre el extremo del embudo y el vértice del conjunto de catalizador. Este ángulo puede oscilar entre 35° y 45° , Este valor interviene en la concepción geométrica del reactor a fin de evitar las zonas muertas (fig. 6.13).

En el caso de un lecho móvil, el que gobierna el derrame de la parte sólida es el llamado ángulo de frotamiento interno (fig. 3.6.13).



α : Angulo de talud .

β : Angulo de frotamiento interno .

Fig. 3.6.13. Geometría del reactor: ángulos talud y frotamiento interno.



3.6.4.5. Características fisicomecánicas

Una vez fabricado el catalizador, se somete a una serie de operaciones, como son:

- envase
- transporte
- almacenaje
- cargas al reactor.

En el reactor, el catalizador experimenta un esfuerzo debido al peso del sólido que reposa sobre él. La altura de la columna depende del diámetro del reactor y del ángulo de talud.

En el arranque, la temperatura se incrementa y el lecho se compacta como consecuencia de la dilatación. En la operación normal, el catalizador se encuentra sometido al esfuerzo ocasionado por la presión de trabajo; al ponerlo nuevamente a las condiciones atmosféricas en forma instantánea, puede producirse una pérdida de carga que puede provocar el "hundimiento" del lecho y la destrucción de los granos. Como un esfuerzo adicional se presenta además el desgaste por atrición en los reactores de lecho móvil.

Estos factores conducen hacia un solo resultado: la formación de polvo que puede obstruir el paso, aumentar las pérdidas de presión y erosionar tubería. Por ello la resistencia del catalizador es una de las propiedades fundamentales en el proceso de fabricación.

3.6.4.5.1. Resistencia al aplastamiento

La mecánica de los medios granulados permite definir la experimentación ideal para evaluar la resistencia al aplastamiento: puede utilizarse la relación empírica de Huitt aplicable a granos esféricos.

$$L = c(dp)^2$$

Donde L, carga de ruptura

dp, diámetro de partículas

C, constante (depende del equipo y del material a aplastar).

Esta relación se verifica aceptablemente cuando las muestras sólo difieren en su dimensión. Otra relación empírica es la de Kapur y Fllerstenaul, también para esferas:

$$L = P_o M^p$$

L=carga de ruptura

P_o = constante

M = masa de grano

p= módulo (- 0.6)



Si se emplea el diámetro del grano:

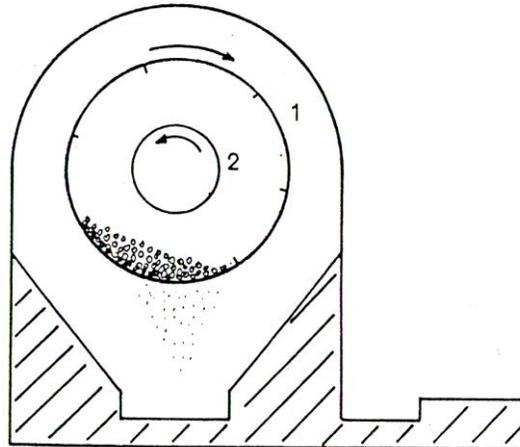
$$L(dp)l.S = \text{cte. (muy aproximada a la de Huitt)}$$

Shuikin expresa la resistencia mecánica en función de las características fisicoquímicas en vez de las morfológicas; concluye que la solidez es proporcional a la fuerza de enlace entre las partículas de menor tamaño que la forman e inversamente proporcional al cuadrado del diámetro de los poros.

3.6.4.5.2. Resistencia a la abrasión y atrición

Dada la escasez de datos fundamentales, el estudio se basa en los resultados de Shuikin, que presenta las siguientes conclusiones

- en el esquema del equipo que se muestra en la figura 3.6.13, el desgaste se produce particularmente por abrasión (frotamiento de partículas con la pared de los cilindros), más que por atrición (frotamiento entre partículas)



El cilindro exterior gira a velocidades comprendidas entre 30 y 200 r.p.m.; el interior a velocidades entre 1000 y 10000 r.p.m. El cilindro exterior posee orificios para el paso de polvos cuyo peso se registra en función del tiempo.

Fig. 3.6.13 Equipo para estudios de atrición.

- en el caso de partículas esféricas, la abrasión se realiza con una cinética de orden aproximadamente igual a uno, tal como se indica en la figura 3.6.14, donde la conversión está dada por la cantidad de finos

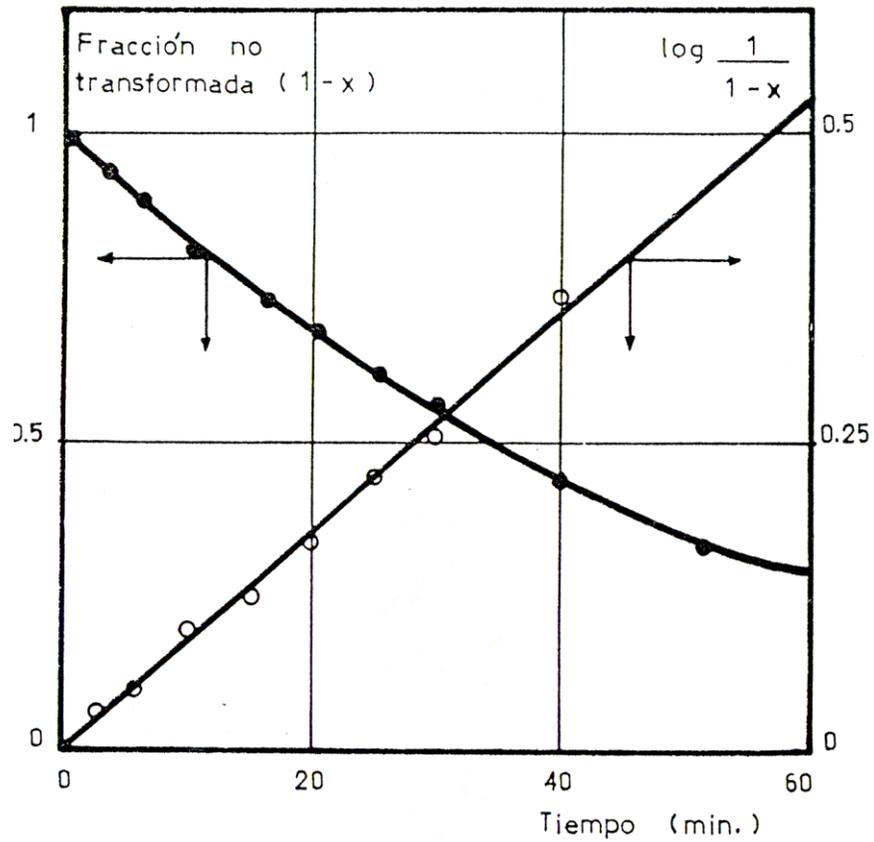
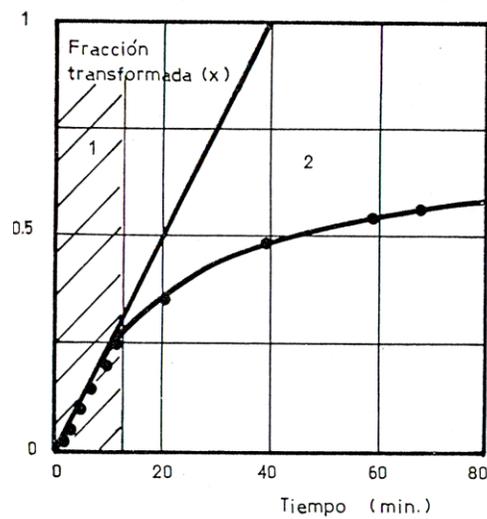


Fig. 3.6.14 Cinética de atrición de un catalizador esférico.

- para partículas cilíndricas, los resultados mostrados en la figura 3.6.15 indican que durante un periodo inicial los cilindros tienden a adquirir la forma esférica, y posteriormente su atrición adopta una cinética de primer orden.

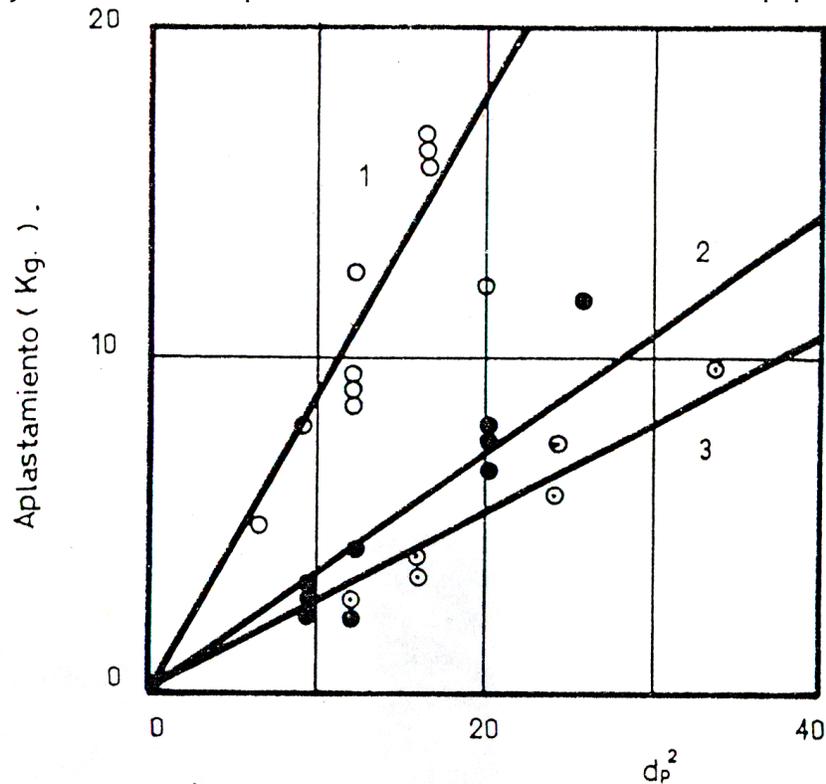


Zona 1 : orden cero.
Zona 2 : orden uno.

Fig. 3.6.15 Cinética de atrición de un catalizador cilíndrico.



Cabe señalar que en este equipo la velocidad de atrición no depende de la cantidad de carga, siempre y cuando ésta ocupe del 1 al 10% del volumen libre del equipo.



Aplastamiento partícula-partícula de tres catalizadores esféricos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para la hidrogenación selectiva de gasolinas de desintegración. Los tres soportes son de naturaleza y porosidad diferentes. La presión aumenta aproximadamente en relación directa con el cuadrado del diámetro.

Fig. 3.6.16. Resistencia al aplastamiento en función del tamaño de partícula.

3.6.4.5.3. Breve descripción de algunos métodos de atrición y abrasión

En general son pruebas muy sencillas como:

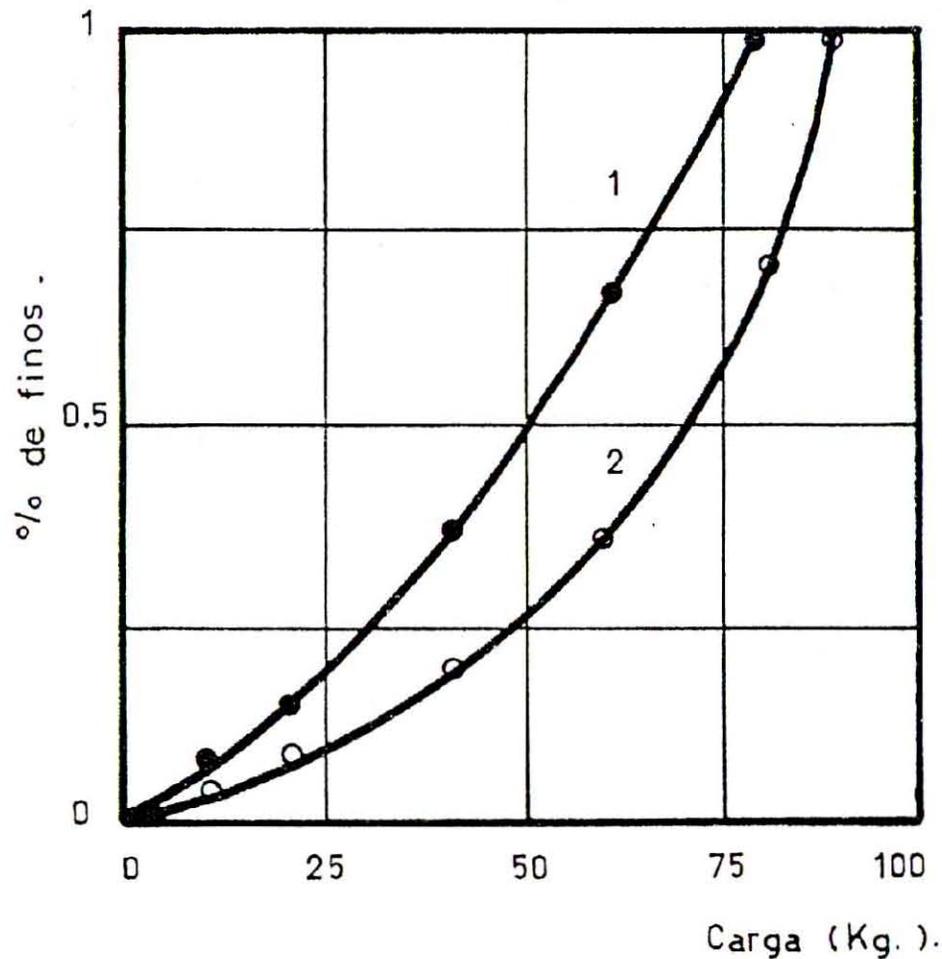
- aplastamiento partícula por partícula
- aplastamiento en lecho
- atrición en sistemas fluidos
- atrición en tubo giratorio
- atrición por otros métodos (IFP y Socony).

3.6.4.5.3.1. Aplastamiento partícula-partícula

Partículas algunas regresan al tubo inferior y los finos son arrastrados a los filtros de acuerdo a la ley de Stokes.



Para evitar los fenómenos electrostáticos provocados por la aglomeración de partículas se recomienda humidificar el catalizador (por ejemplo, en el caso de desintegración en lecho fluizado, se humidifica hasta un 10% en peso).



La resistencia se reporta en función de la presión necesaria para obtener 0.5 % de finos.

Catalizador 1 : esferas , $d_p = 4$ mm. $P = 8.3$ bars.

Catalizador 2 : extruido, $d_p = 1.5$ mm $P = 11.6$ bars.

Fig. 3.6.17. Aplastamiento en lecho.

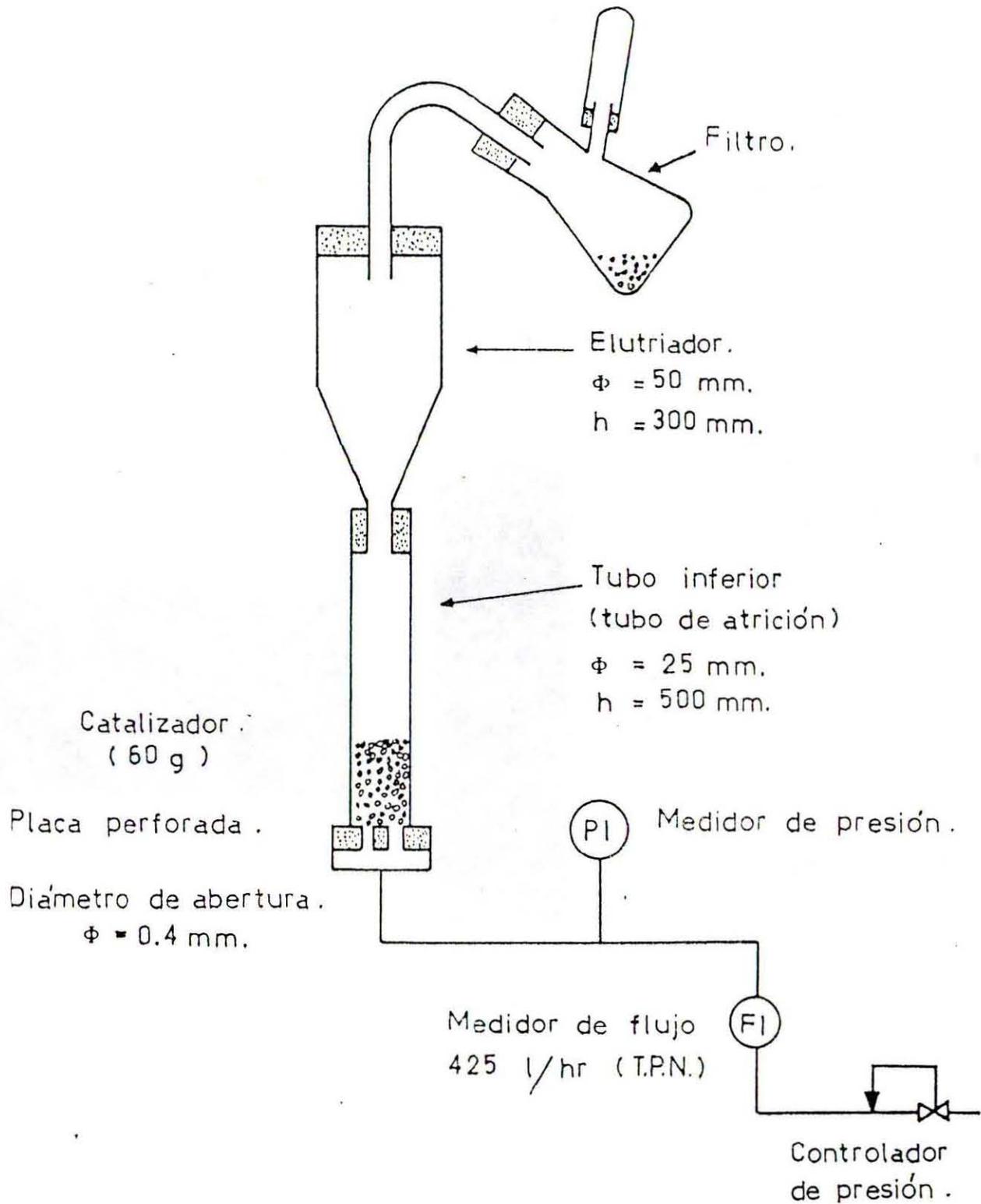


Fig. 3.6.18. Equipo para el estudio de la resistencia a la atrición para catalizadores en lecho fluidizado.



3.6.4.5.4 Atrición en tubo giratorio (método Spence)

Una muestra de 25 g de catalizador se hace girar en un tubo cilíndrico de 36 mm de diámetro y 305 mm de longitud. El tubo gira en un eje perpendicular al del cilindro a razón de 25 p durante una hora; los resultados se reportan en función de los finos formados. La resistencia a la atrición (R) se obtiene por la siguiente ecuación:

$$R = \frac{P_2}{P_1} * 100$$

$$P_2 = P_1 - P_3$$

En donde

P₁: peso inicial de catalizador

P₂: peso de finos

P₃: peso del catalizador que permanece en el equipo.

3.6.4.5.5 Atrición con el método IFP

Consiste en tratar 10 g de catalizador durante 5 minutos en un aparato comercial conocido como micromojino Dangooman de Prolabo. Se aplica a catalizadores particularmente resistentes a la atrición y los resultados se reportan de la misma forma que en el caso anterior.

3.6.4.6 Atrición con el método LSA (Socony)

Se realiza esta prueba con catalizadores de lecho móvil que son más resistentes a la atrición. Consiste en introducir 50 g de sólidos en un recipiente de 60 mm de diámetro y 80 mm de altura. El equipo se pone en movimiento de vaivén (1 000 oscilaciones por minuto). La prueba se efectúa con arranques instantáneos. Entre cada ciclo se pesan los finos y los resultados se reportan como porcentaje de finos en función del tiempo.

En este método, como en los anteriores, se recomienda tratar el catalizador con aire a 2500 C durante dos horas, particularmente si ha estado almacenado por un tiempo largo.

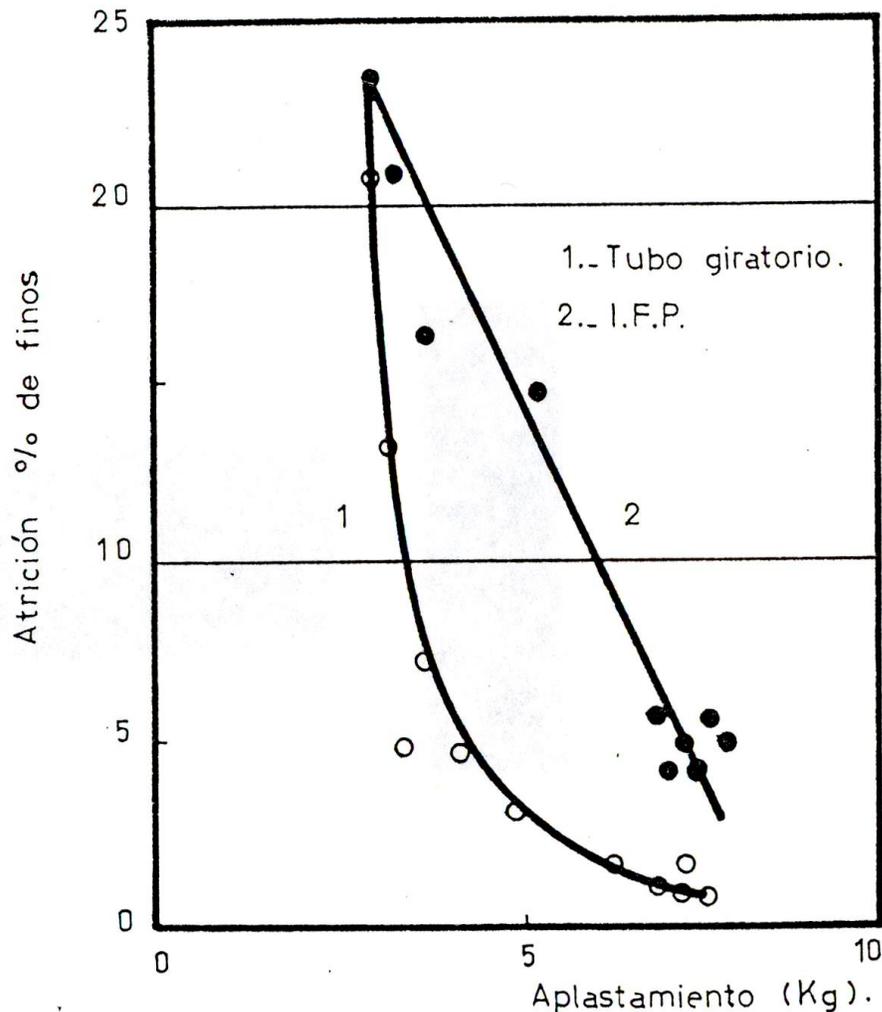
3.6.4.7 Correlaciones de resultados obtenidos por los diferentes métodos

La explotación de los resultados obtenidos pretende determinar la utilidad de los catalizadores. Si se tiene un sólido, con características mecánicas definidas, que se comporta en forma conveniente cuando se somete a las condiciones de operación, se deduce que todo catalizador con características iguales o superiores puede considerarse como adecuado para el mismo tipo de operación.

Se han creado tablas basadas en la experiencia industrial para definir las características mínimas que deben satisfacer los catalizadores de acuerdo a las condiciones de operación a las que han de ser sometidos. En el caso de hidrodesulfuración, por ejemplo, se exige un aplastamiento medio, partícula por partícula de 9 kg Y atrición en tubo giratorio inferior al 2%.



A pesar de ser resultados del empirismo, las pruebas mencionadas rara vez divergen y permiten en consecuencia una clasificación de los catalizadores. Por ejemplo, la figura 3.6.19 muestra la relación existente entre la atrición Spence o atrición IFP y el aplastamiento partícula por partícula para una familia de catalizadores de hidrotratamiento de igual composición, pero con características morfológicas internas diferentes. La atrición IFP y la Socony, aplicadas a catalizadores esféricos de reformación, varían en el mismo sentido, como se muestra en la figura 3.6.20.



Relación entre la resistencia al aplastamiento y la atrición en una familia de catalizadores ($d_p = 2.2$ mm.).

Fig. 3.6.19. Relación entre la resistencia al aplastamiento y la atrición en una familia de catalizadores.

En lo concerniente a correlaciones entre características fisicoquímicas y mecánicas puede recurrirse a la figura 3.6.21, referente a catalizadores en forma de cilindros de 4 x 4 mm. La compactación se realiza con el mismo lote y se puede comprobar que la resistencia mecánica aumenta al incrementar la presión de compactación, que a su vez motiva la disminución del volumen de poros y hace que la densidad de la partícula aumente.

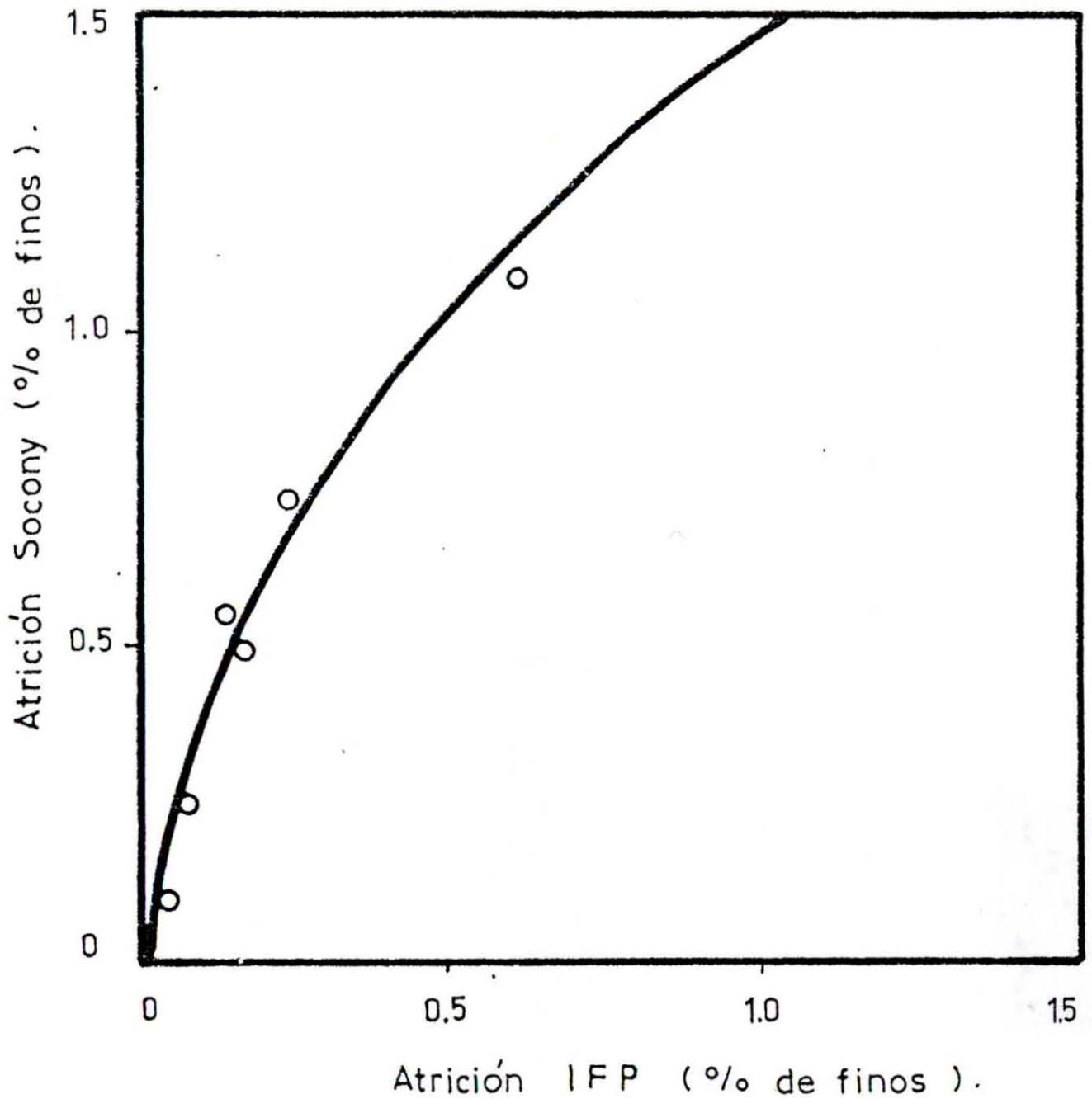
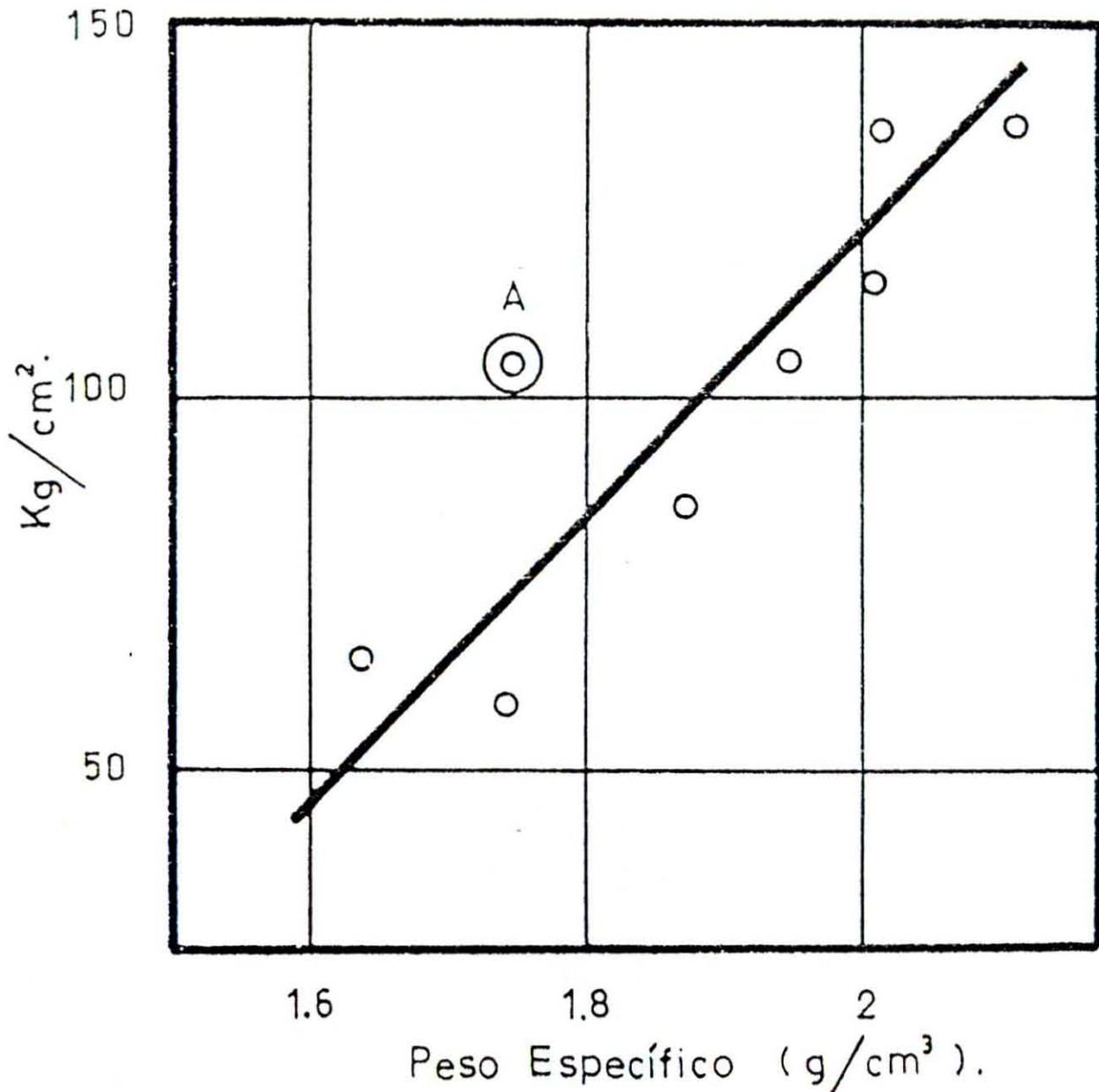


Fig. 3.6.20. Relación entre las atricciones IFP y Socony en catalizadores de reformación de forma esférica.



Relación entre el aplastamiento partícula - partícula y la densidad en catalizadores de molibdato de hierro usados para oxidación de metanol. El punto A corresponde a partículas de diferente textura antes de compactar.

Fig. 3.6.21. Resistencia al aplastamiento en función de la densidad.



3.6.5 La experimentación industrial

Los equipos y métodos utilizados en investigación para comparar las propiedades catalíticas y fisicoquímicas de los catalizadores son muy numerosos y variados. Desgraciadamente la extrapolación a escala industrial de los resultados del laboratorio es muy delicada; por ejemplo, resulta muy sencillo determinar en el laboratorio la resistencia a la atrición y al aplastamiento, pero no pueden determinarse de manera precisa los valores mínimos que deben presentar estas características para que el catalizador pueda ser empleado sin dificultad en un reactor industrial. También puede ser muy simple la determinación de la estabilidad con pruebas de envejecimiento acelerado, pero es difícil deducir en forma absoluta la duración del ciclo para las condiciones de operación industriales. Estas mismas reflexiones se pueden hacer, en diversos grados, con relación a la actividad, selectividad o cualquier otra propiedad.

Las consideraciones presentadas conducen a la búsqueda de la forma de minimizar eventualidades para poder efectuar extrapolaciones a escala industrial, con el menor riesgo posible, de los resultados obtenidos en el laboratorio.

CAPITULO VII CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DE CATALIZADORES

En la actualidad no solamente se consideran las propiedades catalíticas y físico-mecánicas de lo sólidos, sino que es preciso analizar las características fisicoquímicas para poder determinar las causas de un cierto comportamiento bajo condiciones específicas. Para la interpretación de los resultados obtenidos con catalizadores o para elaborar una hipótesis sobre el mecanismo de la reacción, es necesario conocer estas características del sólido y establecer correlaciones entre ellas y las propiedades catalíticas. En la tabla 7.1 se resumen las características principales y los métodos empleados para su determinación.

En el presente capítulo se señala el interés que presentan correlaciones entre propiedades fisicoquímicas y catalíticas; para ello se recurre a ejemplos de aplicación industrial.

3.7.1. Composición química elemental

Es evidente que las propiedades catalíticas (actividad, selectividad, etcétera) se ven afectadas al modificarla composición elemental del catalizador. La forma en la cual se producen estos cambios es particularmente importante; por ejemplo, si se altera en forma sistemática la composición de las especies activas y se recurre a la experimentación para obtener datos de la evolución de los resultados, es posible las reacciones que se presentan entre los diferentes constituyentes del catalizador. En la figura 3.7.1, se ilustra un ejemplo. Este tipo de correlaciones constituyen la primera etapa de análisis del comportamiento catalítico. Para poder profundizar se requiere del conocimiento de las características fisicoquímicas del sólido responsable de la variación de las propiedades catalíticas observadas al modificar la composición. Puede entonces comprenderse fácilmente que el proceso de fabricación de un catalizador requiere del análisis continuo, no sólo del sólido, sino además de las soluciones de preparación y las aguas de lavado.



Los métodos de control recurren generalmente al empleo de sistemas espectrales. Los más comunes son fluorescencia, espectrometría de emisión, espectrometría de masas, espectrometría, espectrometría de flama y por absorción atómica (tabla 7.2)

3.7.2. Naturaleza y estructura de los compuestos químicos

Los agentes activos de los catalizadores se pueden clasificar de acuerdo a su estructura, dividiéndose así, en cristalinos y amorfos.

TABLA 7.1

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE CATALIZADORES

Propiedad	Método de medición
1. Composición química elemental	Métodos químicos clásicos
	Fluorescencia
	Activación neutrónica
	Espectrometría de emisión
	Absorción atómica
2. Naturaleza y estructura de los compuestos químicos	Espectrometría de flama
	Diafragma de rayos X
	Diafragma de electrones
	RPE, RMN
	Espectrometría infrarroja y Raman
3. Textura del catalizador, del soporte (porosidad, superficie específica, distribución de radio de poros)	Espectrometría visible y ultravioleta
	Métodos magnéticos
	Análisis termogravimétrico
	Análisis térmico diferencial
	Espectrometría Mossbauer
4. Dispersión de agentes activos	Método BET
	Porosímetro
	Quimisorción
	Difracción de rayos X
	Microscopia electrónica
5. Calidad de la superficie activa	Microscopia electrónica de barrido
	Métodos magnéticos
	Métodos químicos
	Microsonda electrónica
	Cinética de quimisorción
6. Propiedades electrónicas	Desorción flash
	Calorímetro (calor de reacción)
	RPE
	IR
	RPE
Conductividad, semiconductividad	

(a) R. Montarnal y J. F. Le Page, La Catalyse au Laboratoire et dans l' Industrie, Paris, De. Masson, 1967.

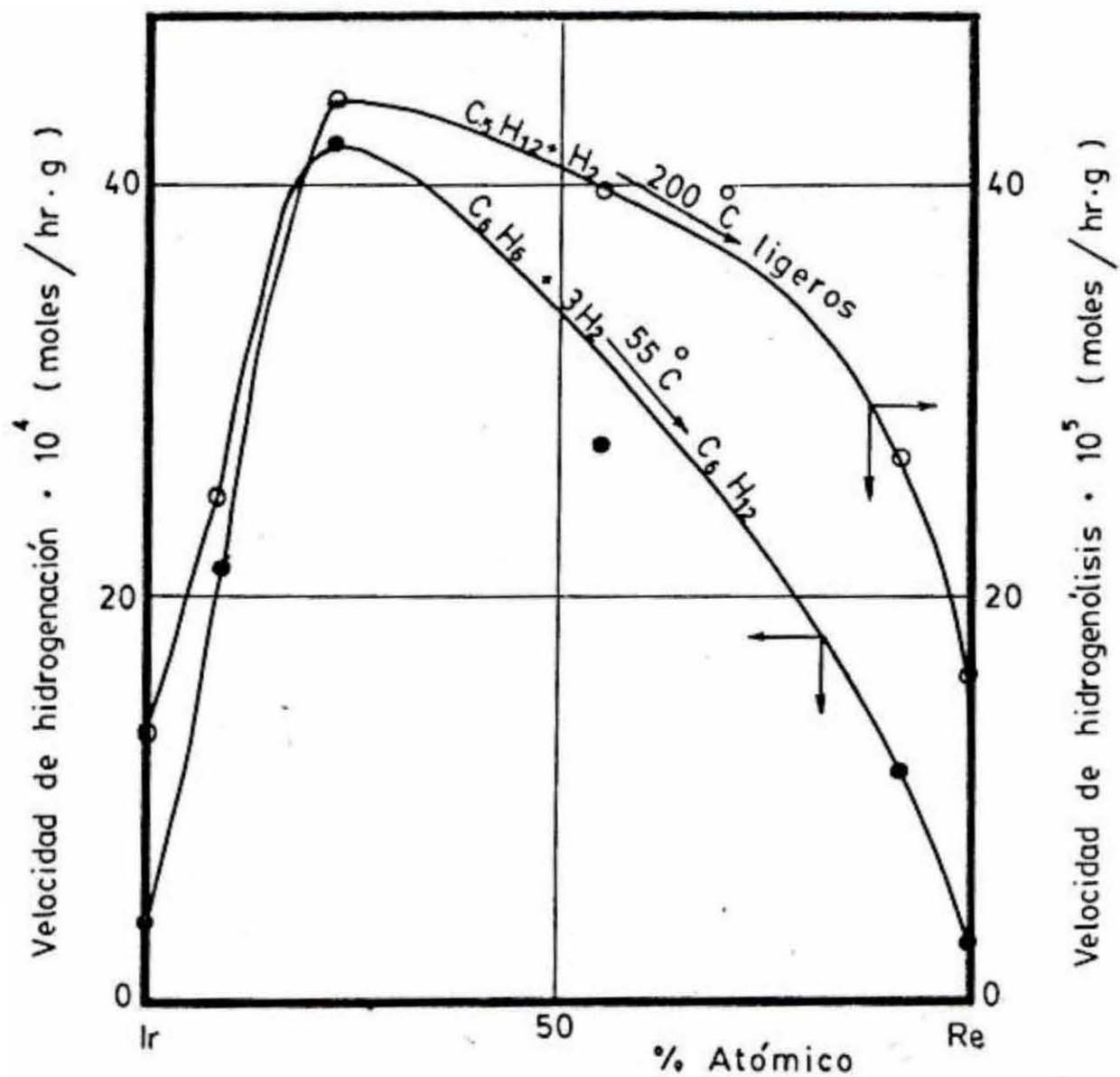


Fig. 3.7.1 Hidrogenólisis del n-pentano e hidrogenación de benceno con Ir-Re.



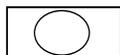
Tabla 7.2

PERIODO	GRUPO																	
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	O		
1	H															He		
2	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	A		
4	K	Ca	Sc	Ta	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	No	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac															

LANTANIDOS IIIB	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ACTINIDOS	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv	No	Lw



Elementos analizados por espectroscopía de flama



Elementos analizados por absorción atómica



Elementos analizados por los dos métodos (más sensibles por absorción atómica)

3.7.2.1 Compuestos cristalinos

La forma más adecuada para la identificación de los compuestos cristalinos es por medio de rayos X; permite identificar las estructuras conocidas para poder correlacionarlas con propiedades catalíticas.

Ejemplos:

En el caso de la oxidación catalítica de buteno a anhídrido maleico por medio de V_2O_5 y utilizando MoO_3 como promotor; por medio de difracción de rayos X se puede determinar la composición del sólido y encontrar que el límite de solubilidad (30% de MoO_3 en V_2O_5) corresponde a un máximo en la selectividad.

En la tabla 7.3 se presenta la evolución del catalizador de Co-Mo en el proceso de deshidrogenación del butano a buteno y butadieno, de acuerdo a la posición que ocupa en el reactor. Las diferentes composiciones se deben al aumento del carácter reductor de la mezcla reaccionante.



3.7.2.2 Compuestos amorfos

La identificación de los compuestos amorfos es más sencilla y para ella se emplean métodos generales para detectar los posibles cambios de estructura y composición:

- Análisis térmico gravimétrico
- Análisis térmico diferencial
- Infrarrojo
- Raman

Se recurre además a métodos particulares para determinar el estado de valencia de los metales, como:

- RMN
- RPE

Se cuenta también con algunos métodos químicos, como la extracción selectiva de iones con una valencia determinada.

3.7.2.2.1 Convergencia de los métodos

Boreskov y sus colaboradores han participado notablemente en la solución de este problema para la identificación de la naturaleza química de la fase activa. Realizaron una serie de experiencias con molibdato de hierro en la reacción de oxidación de metanol a formol a baja temperatura. En este tipo de catalizador la relación atómica óptima de Mo/Fe corresponde a 1.5-1.7. Los diagramas de difracción de rayos X señalan, para esta composición solamente la existencia de molibdato férrico $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Para composiciones diferentes aparecen el MoO_3 y el Fe_2O_3 . Un estudio paralelo en RPE indica una señal intensa para una relación Mo/Fe = 1.5. El tipo de señal corresponde al ion Fe^{3+} , lo que concuerda con el resultado anterior, ya que no puede atribuirse al Fe_2O_3 (antiferromagnético) ni a MoO_3 o Mo^{6+} (diamagnéticos).

TABLA 7.3

Posición del catalizador en el reactor	color	Espectro por difracción de rayos X
entrada	violeta	CoMoO_4 (fase α)
primera parte	azul	CoMoO_4 (α) + trozos de molibdito
segunda parte	gris	$0.6\text{CoMoO}_4 + .4\text{molibdito}$
salida	negro	molibdito + $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_{80}\text{CoO}$

J.C. Dumas (tesis de doctorado, Paris, 1970) y R. Montarnal

Por medio del infrarrojo se puede detectar la proximidad de la relación Mo/Fe = 1.5 por las bandas características del molibdato férrico. Para valores superiores se encuentra el espectro del MoO_3 modificado por la presencia de este molibdato.



El diagrama de análisis térmico diferencial se interpreta fácilmente cuando se tiene la relación de 1.5, gracias a la aparición de dos picos exotérmicos: uno a 350°C que corresponde a la cristalización del $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ y otro a 955°C que corresponde a la fusión de este compuesto.

3.7.3. Textura del catalizador

La catálisis heterogénea es un fenómeno de superficie, por lo que no basta con una composición química adecuada para lograr una cierta transformación. Para una masa determinada de catalizador es preciso contar con la mayor superficie posible; siendo evidente que la accesibilidad a estos centros activos debe ser favorecida por la distribución de poros, con la finalidad de facilitar la entrada de los reactivos y la salida de los productos.

A continuación se examinan sucesivamente los siguientes aspectos:

- superficie específica
- dispersión de centros activos (dimensiones y gradientes de dispersión en las partículas)
- distribución de radio de poros.

3.7.3.1 Superficie específica

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

p : presión del adsorbato
 p° : presión de saturación

En general, la monocapa (capítulo v) se cubre con valores de p/p° cercanos a 0.1. A partir de este valor comienzan a formarse las multicapas, hasta llegar a los valores de p/p° aproximadamente iguales a 0.4, en las cuales se inicia el fenómeno de condensación capilar.

Existen diferentes formas de isotermas, por lo que resulta difícil establecer una teoría general de adsorción física que contemple todos los casos particulares. Brunauer, Emmett y Teller desarrollaron una teoría de adsorción en multicapas que se basa en los postulados de Langmuir, extrapolando la ecuación para la monocapa. La teoría conduce a una expresión analítica adecuada para los fines de medición, que se expresa como:

$$\frac{p/p^\circ}{v \left(1 - p/p^\circ\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{c-1}{V_m C} \frac{p}{p^\circ}$$

En donde

v = volumen total del gas adsorbido

V_m = volumen de la monocapa

c = constante característica del sistema que se relaciona exponencialmente con el cambio de entalpía de condensación del adsorbato.



La ecuación puede no representar la isoterma de adsorción particular para todo el intervalo de presión estudiado, ya que no considera la condensación capilar, aunque puede ser empleada para valores pequeños de p/p° para calcular la superficie específica.

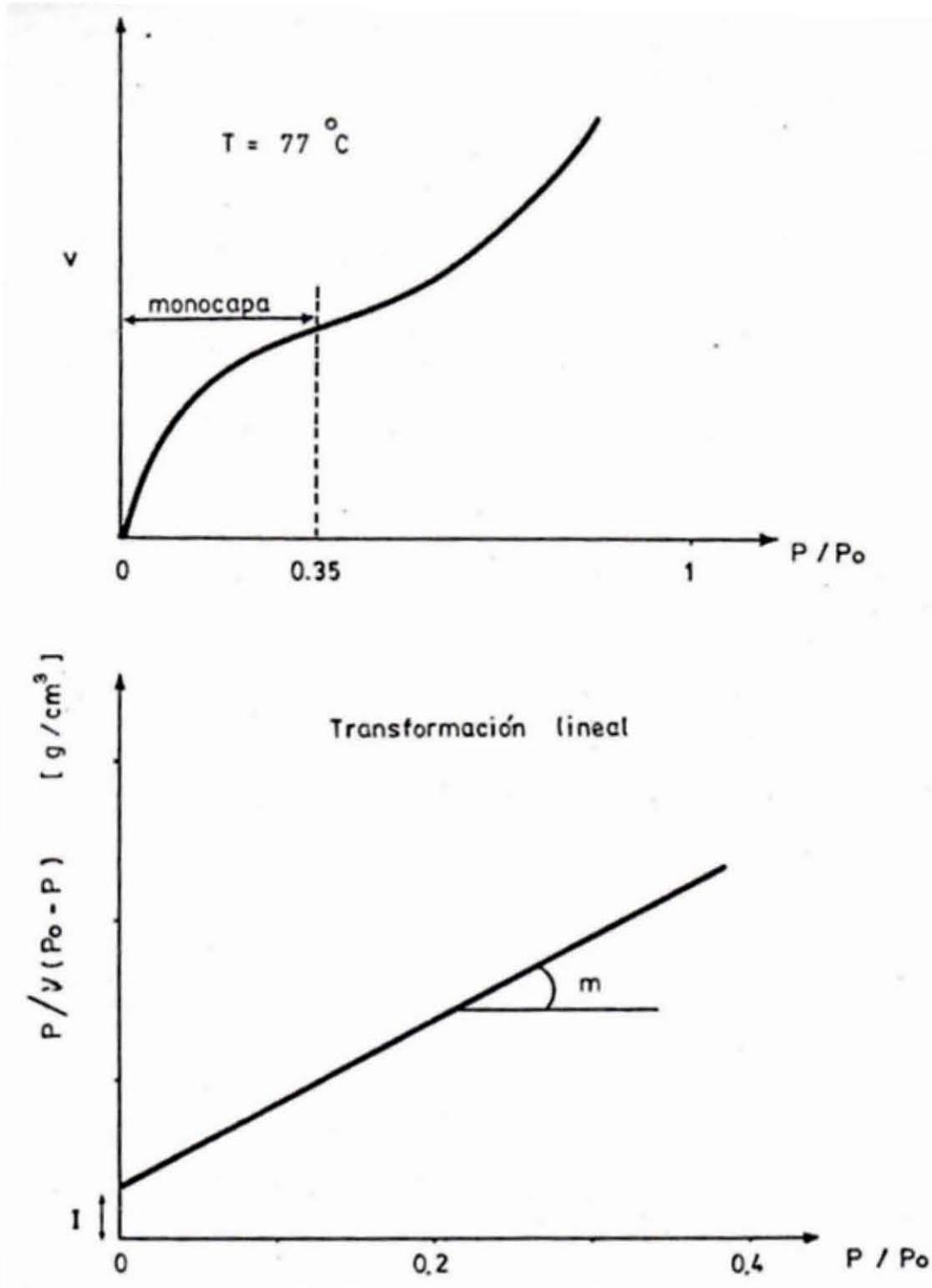


Fig. 3.7.2. Isotherma de adsorción.



Si se representa $(p/p^0)/v(1-p/p^0)$ en función de p/p^0 se obtiene una recta con pendiente m (fig. 3.7.2):

$$m = \frac{c-1}{V_m c}$$

y ordenada al origen

$$1 = \frac{1}{V_m c}$$

Por lo que el volumen de la monocapa se calcula por

$$V_m = \frac{1}{1+m}$$

Conociendo el volumen de la monocapa, se puede calcular la superficie total por unidad de masa de sólido, para ello se emplea la ecuación

$$S_g = \left[\frac{N_o V_m}{m V} \right] \alpha$$

En donde

N_o = número de Avogadro

α = área cubierta por una molécula

m = masa del sólido

V = volumen molar

y se propone que

$$\alpha = 1.091 \left[\frac{M_A}{N_o \rho_A} \right]^{\frac{2}{3}}$$

En donde

ρ_A : densidad del adsorbato a las condiciones de adsorción

M_A : peso molecular del adsorbato

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

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

Para superficies pequeñas (del orden de $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), el empleo de nitrógeno introduce grandes errores, por lo que se recomienda el uso de Kriptón. También es posible determinar la superficie específica por medio de la distribución de radios de poros, obtenida con un porosímetro de mercurio.



3.7.3.2 Dispersión de agentes activos

Cuando se trabaja con catalizadores soportados es necesario conocer no sólo la superficie específica, sino la superficie catalítica disponible o accesible, que representa el número de centro o sitios activos sobre los cuales ha de llevarse a cabo la reacción. En el caso de los catalizadores másicos constituidos exclusivamente por los agentes activos, la superficie activa es igual a la total.

El término de superficie activa presupone que todos los átomos o moléculas que la constituyen poseen las mismas propiedades catalíticas. La realidad es más compleja, las propiedades dependen de la posición de los átomos en el cristal ya que sus números de coordinación son diferentes si estos se encuentran en vértices, aristas o en diferentes planos. Por esta razón, las combinaciones que puedan establecerse entre las propiedades catalíticas y la superficie activa no corresponden sino a una interpretación muy aproximada del fenómeno.

El estudio de la superficie activa puede hacerse por los siguientes métodos:

- quimisorción
- difracción de rayos x
- microscópicas electrónicas
- análisis de las propiedades magnéticas
- microsonda electrónica

3.7.3.3 Quimisorción

Dado que la quimisorción, al contrario de la adsorción física, es un fenómeno selectivo, permite distinguir la superficie del soporte de la del agente activo. El método consiste en adsorber los átomos superficiales del agente, un átomo o una molécula capaz de producir un complejo; de esta manera se constituye una monocapa (que es otra de las características de este fenómeno). Al determinar la cantidad de complejo adsorbido se puede hacer una apreciación del estado de dispersión del agente activo. Se utiliza particularmente para conocer la distribución de los metales sobre el soporte.

La superficie activa (S_m) y el número de átomos del metal sobre ella pueden relacionarse por medio de las expresiones siguientes (fig. 3.7.3):

$$N_s = \frac{v}{V} N_0 n$$

$$S_m = N_s \cdot S$$

en donde

v = volumen de gas quimisorbido

V = volumen del gas molar

N_s = número de átomos sobre l metal

S = superficie de un átomo

n = coeficiente estequiométrico (depende del gas y del metal empleados)

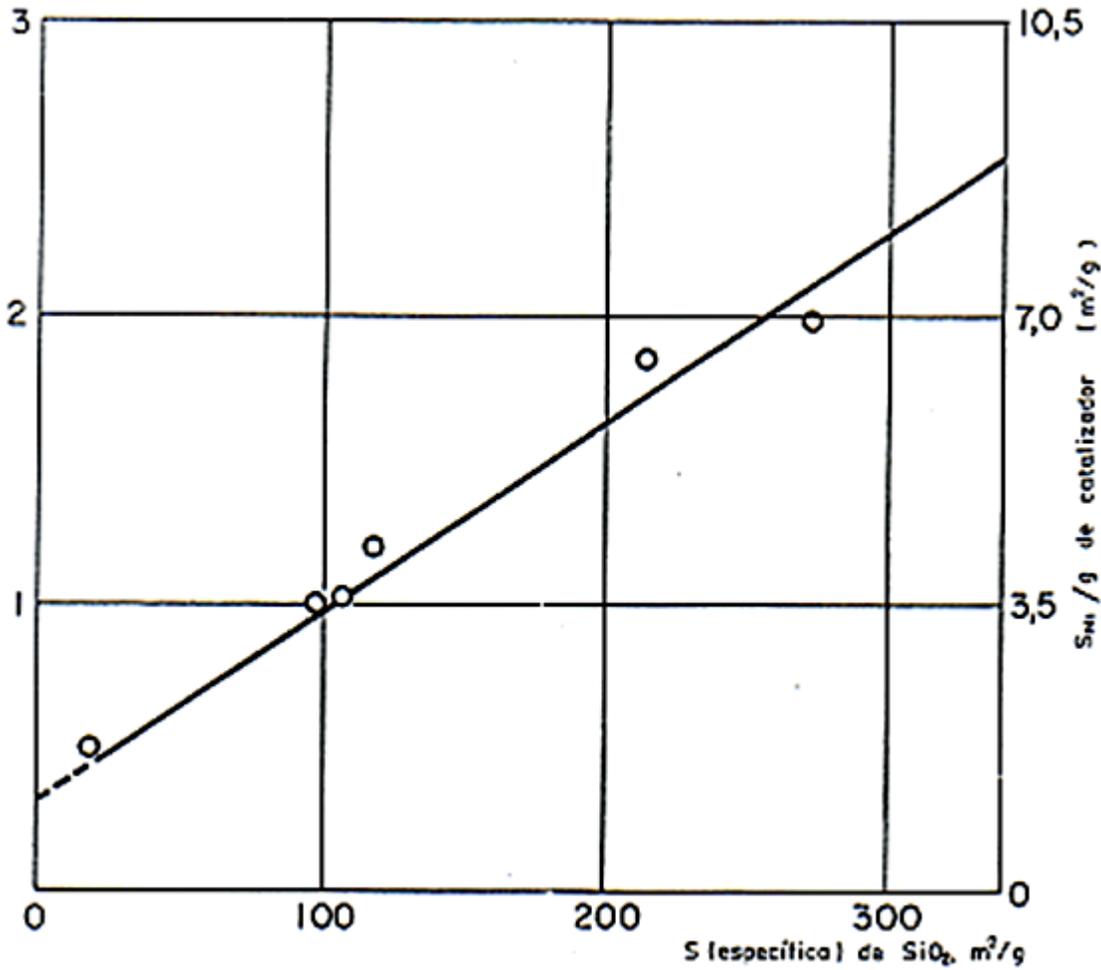
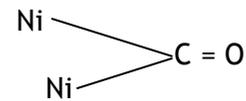
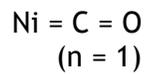


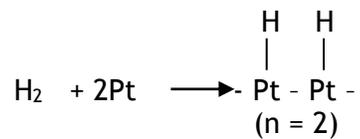
Fig. 3.73. Quimisorción de H₂ sobre Ni.

En la tabla 7.6 se presentan algunos valores de n para diversos gases y metales. Si tiene por ejemplo:

- para la adsorción de CO en Ni



- para la adsorción de H₂ en Pt





Para la adsorción de O₂ en Pt

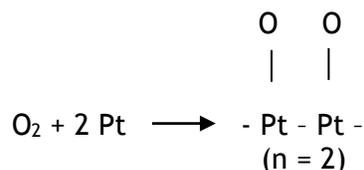


Tabla 7.4
COEFICIENTES ESTEQUIOMETRICOS (n) EN LA QUIMISORCIÓN
DE DIFERENTES GASES SOBRE METALES

a) Condiciones de operación				
Metal	Gas	T en °C	P en Torrs	Estequiometria (n)
Cu	CO	20	10	1 a 2
Ag	O ₂	200	10	2
Co	H ₂	20	10	2
Ni	H ₂	20	10	2
Ni	C ₂ H ₄	0	100	2
Rh	Co	20	10	2
Pd	Co	20	10	1 a 2
Pt	H ₂	20	10	2
Pt	H ₂	250	100	2
Pt	O ₂	25	100	2
Pt	CO	20	100	1 a 2

La figura 3.7.4 ilustra la importancia de las mediciones de quimisorción; presenta la relación entre la velocidad de las diferentes reacciones que pueden experimentar el n- pentano en presencia de Pt a 250 °C (es decir, la hidrogenólisis y la isomerización) y la quimisorción sobre este metal. Se puede concluir que la velocidad de isomerización crece linealmente con la dispersión del metal, mientras que la hidrogenólisis aumenta más rápidamente. Esto puede interpretarse suponiendo que la reacción de hidrogenólisis se realiza preferencialmente sobre átomos de los vértices y aristas, mientras que la isomerización emplea cualquier tipo de átomo sobre la superficie.

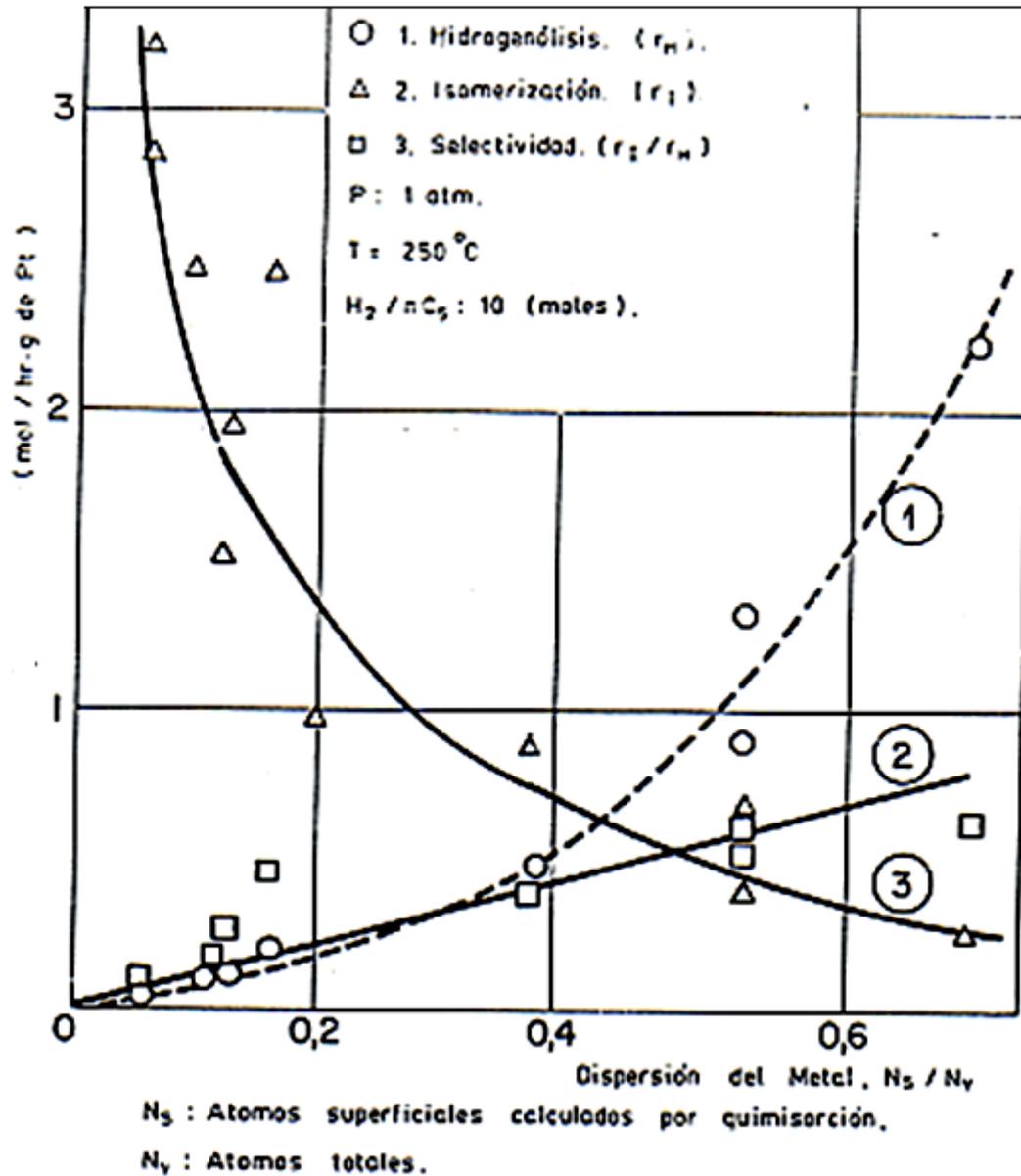


Fig. 3.7.41. Hidrogenólisis e isomerización de n-Pentano sobre Pt.

La quimisorción también se aplica para obtener correlaciones para catalizadores constituidos por sulfuros de los metales del grupo VIB y VIII, empleados en hidrodesulfuración y para los cuales se ha observado que la actividad aumenta linealmente con relación al volumen de Co adsorbido.

En ocasiones se utiliza también líquidos para evaluar la superficie activa, tal es el caso de la adsorción de piridina sobre Ni-Raney en suspensión en heptano líquido. Esta operación permite conocer el número de moles de piridina necesarias para formar la monocapa y con ellas indicar la superficie accesible a los reactivos.



La determinación de los "sitios ácido" o de la acidez, en los sólidos catalíticos se realiza por medio de la quimisorción, en fase líquida o gaseosa, de bases nitrogenadas. Los resultados permiten conocer no solamente la cantidad de sitios ácidos sino además su distribución de acuerdo a la fuerza de acidez.

Otra forma de determinar, por medio de reacciones químicas, los posibles centros activos, consiste en evaluar el número de OH presentes en la superficie de los catalizadores ácidos, tales como Al_2O_3 , SiO_2 , etcétera, utilizando para ello el trietil aluminio (fig. 3.7.5).

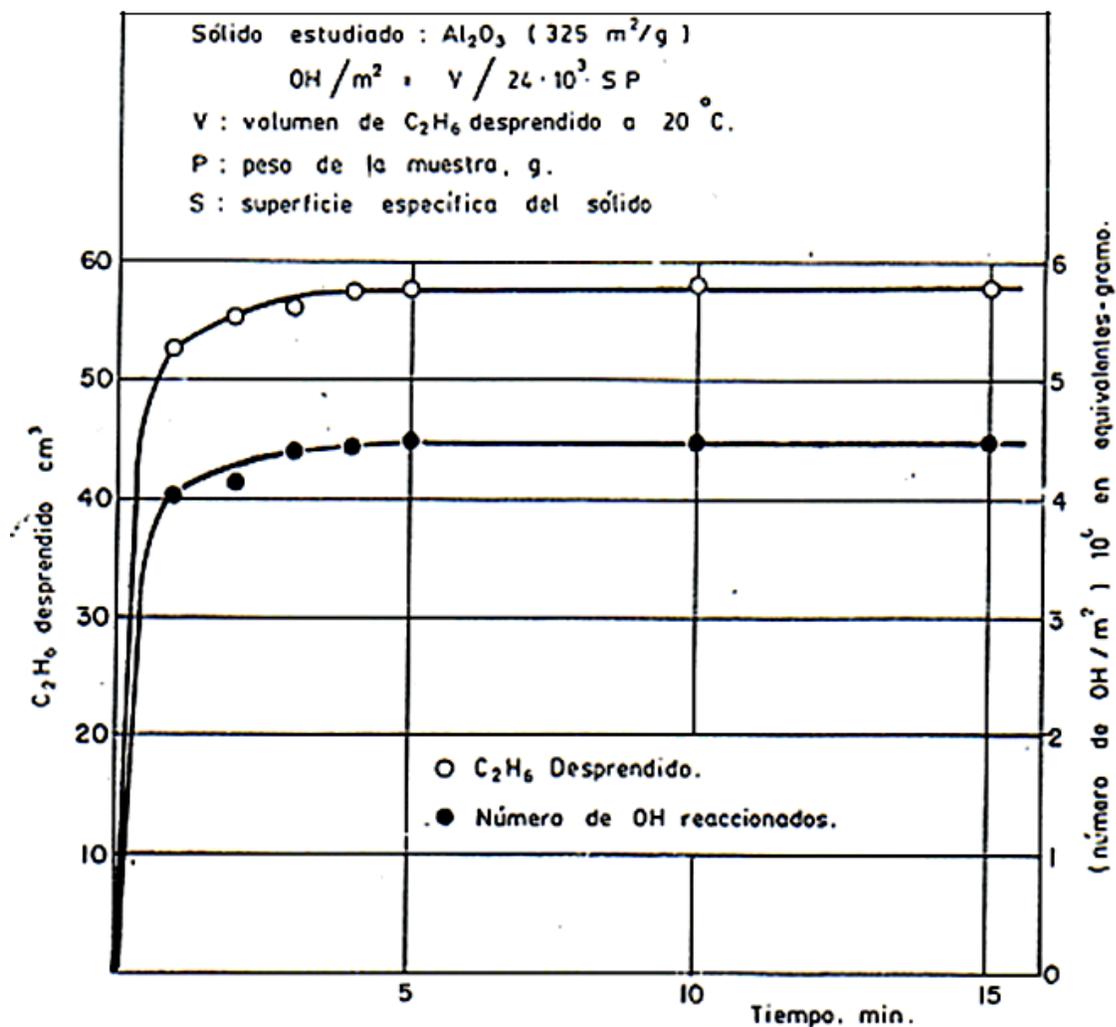
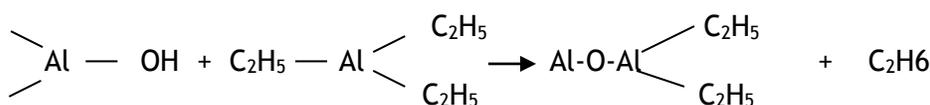


Fig. 3.7.5 Evaluación de sitios ácidos.



3.7.3.3.1. Difracción de rayos X

En el análisis por rayos X se observa un ensanchamiento de las líneas de difracción y la aparición de un pico central; en base a estos fenómenos es posible indicar las dimensiones aproximadas de los cristales (que son función esencialmente de la temperatura de calcinación), considerando como punto de partida la relación

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$$

En donde

D = diámetro de los cristales

β = anchura de la línea de difracción a la mitad de la altura

θ = abscisa angular del punto máximo

λ = longitud de onda

(esta ecuación se corrige dependiendo de las características del equipo)

En la figura 3.7.6 se presentan los resultados de difracción de rayos X para un catalizador de Pd sobre SiO_2 y en la tabla 7.5 se incluyen los cálculos para el diámetro de los cristales para sistemas Pt/ SiO_2 .

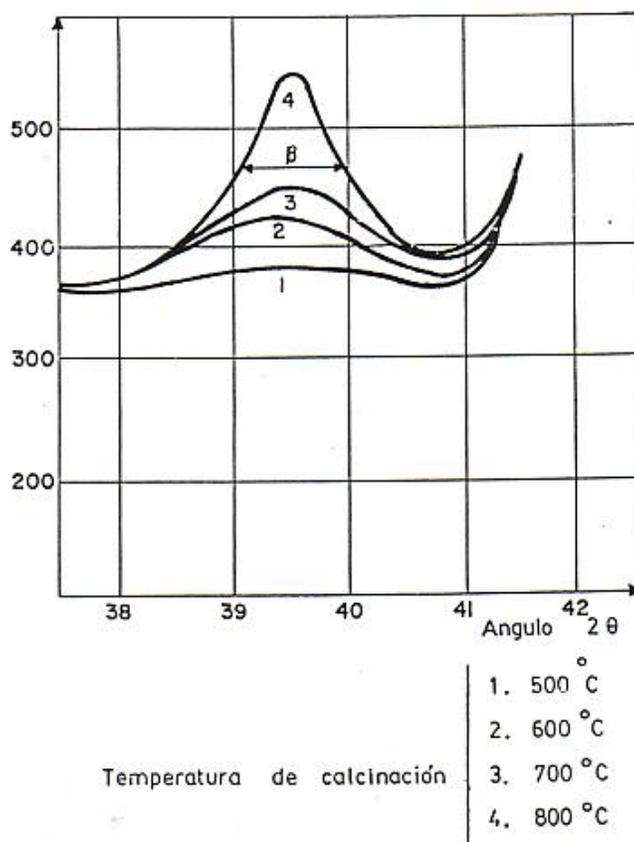


Fig. 3.7.6 Difracción de rayos X. Catalizador de Pd al 2% soportado sobre SiO_2 .

En la figura 3.7.7 se ilustra una correlación entre el grado de cristalización del ZnO y las propiedades de un catalizador (ZnO depositado en SiO_2 y en presencia de CaO, que se utiliza como agente selectivo y estabilizante) para la deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona.



Se puede observar que las propiedades están en relación inversa con el estado cristalino. La selección del precursor, en este caso, permite variar el tamaño del cristal de ZnO.

TABLA 7.5

DISPERSIÓN DE Pt EN CATALIZADORES Pt/SiO ₂ PREPARADOS POR INTERCAMBIO CATIÓNIC EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN. TEMPERATURA DE REDUCCIÓN, 410 °C (6 HORAS)					
% Pt	Calcinación (3 hrs.) T en °C	Diámetro de cristales D en Å			
		1	2	3	4
1,26	350	20	24	—	25
1,53	450	55	55	60	65
1,26	520	69	68	100	82
1,26	600	92	90	110	112
1,26	700	148	146	180	185

1) D se calcula a partir del volumen de CO quimisorbido, suponiendo una configuración cúbica de los cristales y con una de las caras sobre el soporte.
2) D se calcula por la fórmula

$$D = \frac{6V}{S} = \frac{6(\% \text{ de Pt})}{10^4 \cdot S \cdot \rho}$$

en donde:

D: diámetro en Å
S: superficie específica en m² g⁻¹
ρ: 21.45 (densidad del platino g/cm³)
V: volumen del cristal

3) D se determina por difracción de rayos X.
4) D se calcula por medio del volumen de CO quimisorbido suponiendo una configuración octaédrica.

Brunella, P. Sugier, A., Montarnal, R. Resultados no publicados.



Espectro de Rayos X para $ZnO + CaO + KOH / SiO_2$ 18 + 4 + 4.8 % en peso	Precursoras de CaO y ZnO	Selectividad %
	Nitratos Conversión : 80% T : 400 ° C	98.5
	Acetatos Conversión : 80% T : 400 ° C	98.5
	Citratos Conversión : 80% T : 400 ° C	99.5

Fig.3.7.7. Relación entre la selectividad y el grado de cristalización para un sistema ZnO-CaO-KOH/SiO₂. La sílice presenta 30 m²/g de área y se le adiciona 45% de KOH.



En la figura 3.7.8 se ilustran los resultados de distribución de la fase activa de acuerdo al tamaño de los cristales para un catalizador de Pt soportado de Al_2O_3

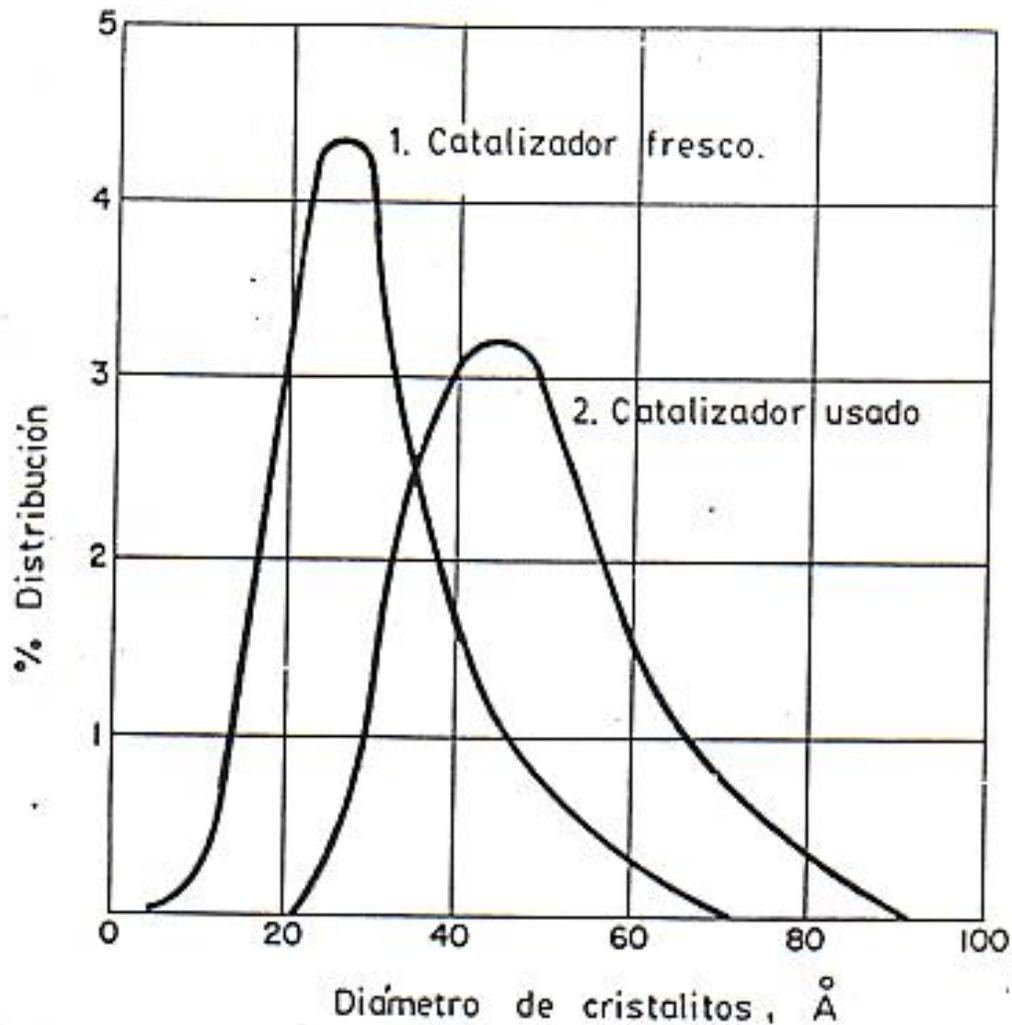


Fig. 3.7.8 Distribución del tamaño de cristalitas para un catalizador de Pt/ Al_2O_3 .

3.7.3.3.2 Microscopía electrónica

La aplicación de las técnicas de microscopía electrónica permite determinar las dimensiones del cristal sobre la misma muestra de una manera directa. Los resultados son comparables con los que se obtienen por difracción de rayos X y quimisorción, como se puede apreciar en la tabla 7.6 para catalizadores de Pd soportados sobre SiO_2 .



TABLA 7.6

DISPERSIÓN DE Pd EN CATALIZADORES Pd/SiO₂ (2%)
PREPARADOS POR INTERCAMBIO CATIONICO, EN FUNCIÓN
DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN. TEMPERATURA
DE REDUCCIÓN, T=150 °C (1.5 horas)

COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR DIVERSOS
MÉTODOS: QUIMISORCIÓN, MICROSCOPIA
ELECTRÓNICA Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X

T °C	CO quimisorbido cm ³ /g	D en Å* (quimisorción)	D en Å (microscopia)	D en Å** (rayos X)
300	1,3	27	20	—
350	1,15	31	25	—
400	1	37	30	—
500	0,55	72	50	55
600	0,42	97	60	70
700	0,31	125	70	75
800	0,25	158	140	140

* D se calcula suponiendo una configuración cúbica y con una cara sobre el soporte.
** D se calcula por la relación de Scherrer.

$$D (\text{Å}) = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

$\lambda = 1.54178$ (longitud de onda de la línea K α del cobre).
 $\theta =$ ángulo de Bragg.

B. Samanos., *L'acétoxydation de l'éthylene en phase gazeuse*, París, These de Doctorat, 1971.

Estos mismos catalizadores, impregnados con acetato de sodio, se emplearon en la síntesis de acetato de vinilo a partir de ácido acético y etileno en presencia de oxígeno; el rendimiento de acetato de vinilo, en función del volumen de CO adsorbido, aparece en la figura 3.7.9. Se puede comprobar la presencia de un máximo de rendimiento para una cierta dimensión del cristal, que corresponde al tamaño óptimo.

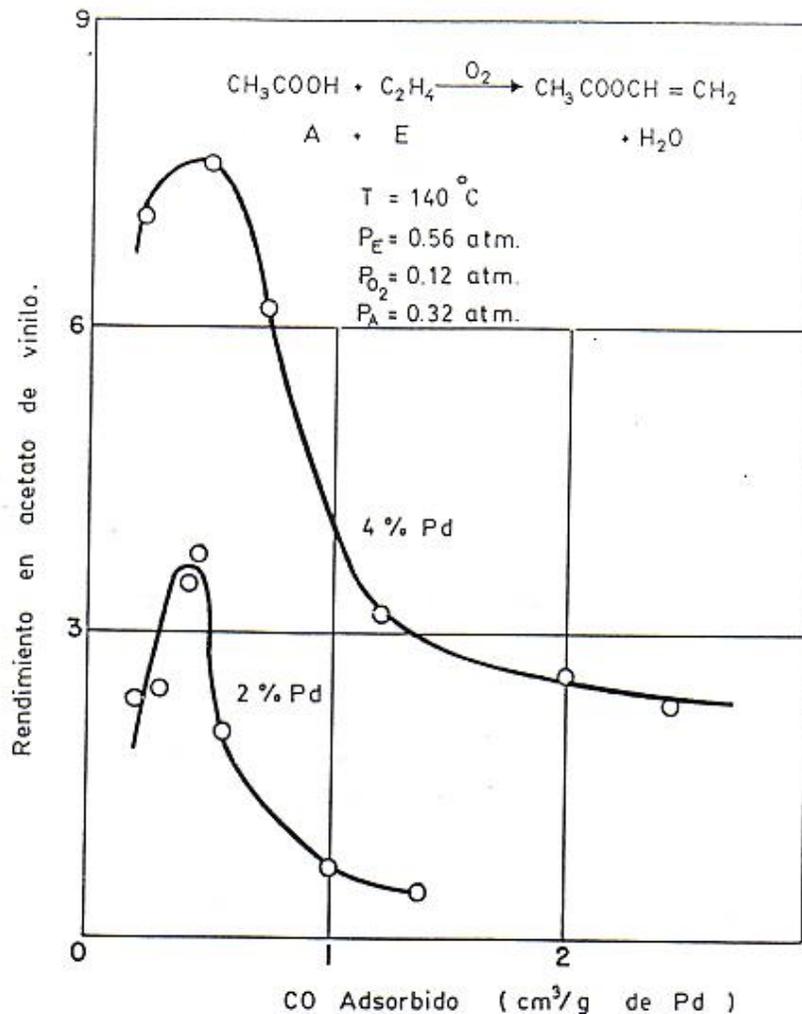


Fig. 3.7.9 . Relación entre el rendimiento y tamaño de cristal para la síntesis de acetato de vinilo. Catalizador: Pd-Acetato de sodio/SiO₂.

La microscopía electrónica se ha ido perfeccionando paulatinamente, de tal forma que en la actualidad es posible observar aglomeración de agente activo con dimensiones del orden de 5 Å (tamaño de las aglomeraciones de Pt en los catalizadores de reformación preparados por intercambio aniónico con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

3.7.3.3.3 Análisis de las propiedades magnéticas

El estudio de las propiedades magnéticas de algunos agentes activos depositados permite obtener una aproximación de las dimensiones del cristal, dado que el ferromagnetismo y el diamagnetismo "dependen" de la estructura cristalina. En ciertos casos es necesario relacionar este análisis con algunos de los métodos presentados para poder construir una base de cálculo.

3.7.3.3.4 Microsonda electrónica

En la partícula catalítica debe contarse con la dimensión óptima del cristal del agente activo y además en una distribución o dispersión conveniente sobre todo el volumen. La microsonda electrónica permite determinar (a escala de micras) la forma en que se encuentra disperso el agente activo sobre el catalizador. En los sistemas en donde son las limitaciones



difusionales las que controlan el proceso, resulta claro que el agente debería estar localizado sobre las partes cercanas a la superficie externa de la partícula.

En la figura 3.7.18 se ilustran perfiles de concentración para un catalizador de Co-Mo, obtenidos con la microsonda electrónica.

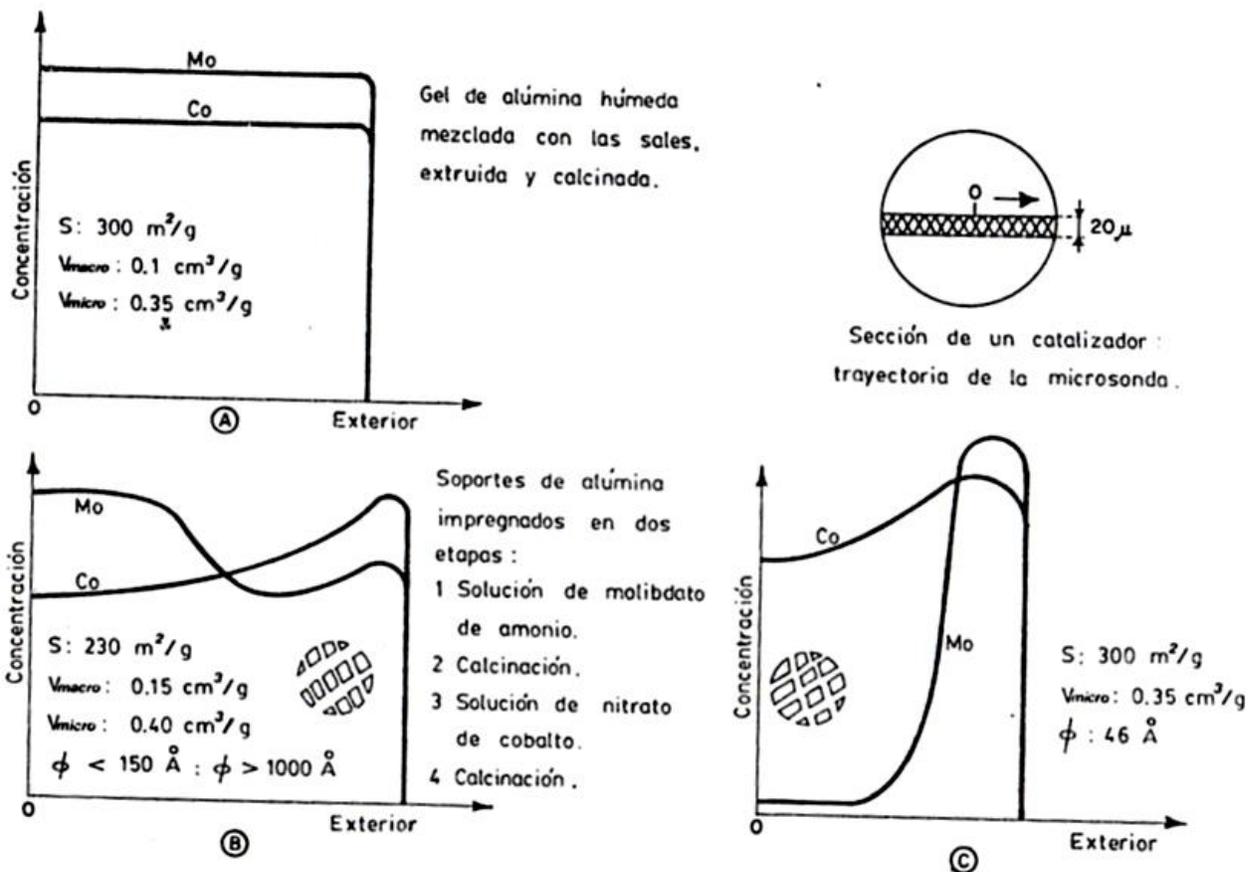


Fig. 3.7.10. Distribución de concentraciones de agentes activos obtenida por microsonda electrónica.

Distribución de radio de poros.

Las curvas de distribución de tamaños de micro y macroporos se pueden representar como $dV/d(\log r)$ en función de $\log r$. De esta manera, el pico de la curva indica el tamaño de poro más frecuente, aunque el valor de mayor utilidad es el promedio. La aparición de dos picos, uno en la zona de microporos y otro en la de macroporos corresponde a un modelo bidisperso.

El conocimiento del tamaño de poro promedio es indispensable para la interpretación cinética de los resultados experimentales cuando tiene la intervención de la resistencia a la difusión en el interior de la partícula.

La determinación de las características de distribución está basada en el fenómeno de condensación capilar y, en consecuencia, se pueden utilizar las isothermas de adsorción, para los microporos (hasta 300°A). Para macroporos se recurre al porosímetro de mercurio (de 25°A hasta 10μ).



El punto inicial para el estudio de la distribución de los microporos se encuentra en la ecuación de Kelvin:

$$\ln \frac{P}{p_o} = 2\sigma \cos \beta \frac{V_e}{rRT}$$

en donde:

- σ = tensión superficial del líquido que llena el capilar
- β = ángulo de contacto
- r = radio de poro
- V_e = volumen molar del líquido

En la figura 3.7.11 se encuentra representada la isoterma adsorción-desorción para un catalizador de sílice-alúmina.

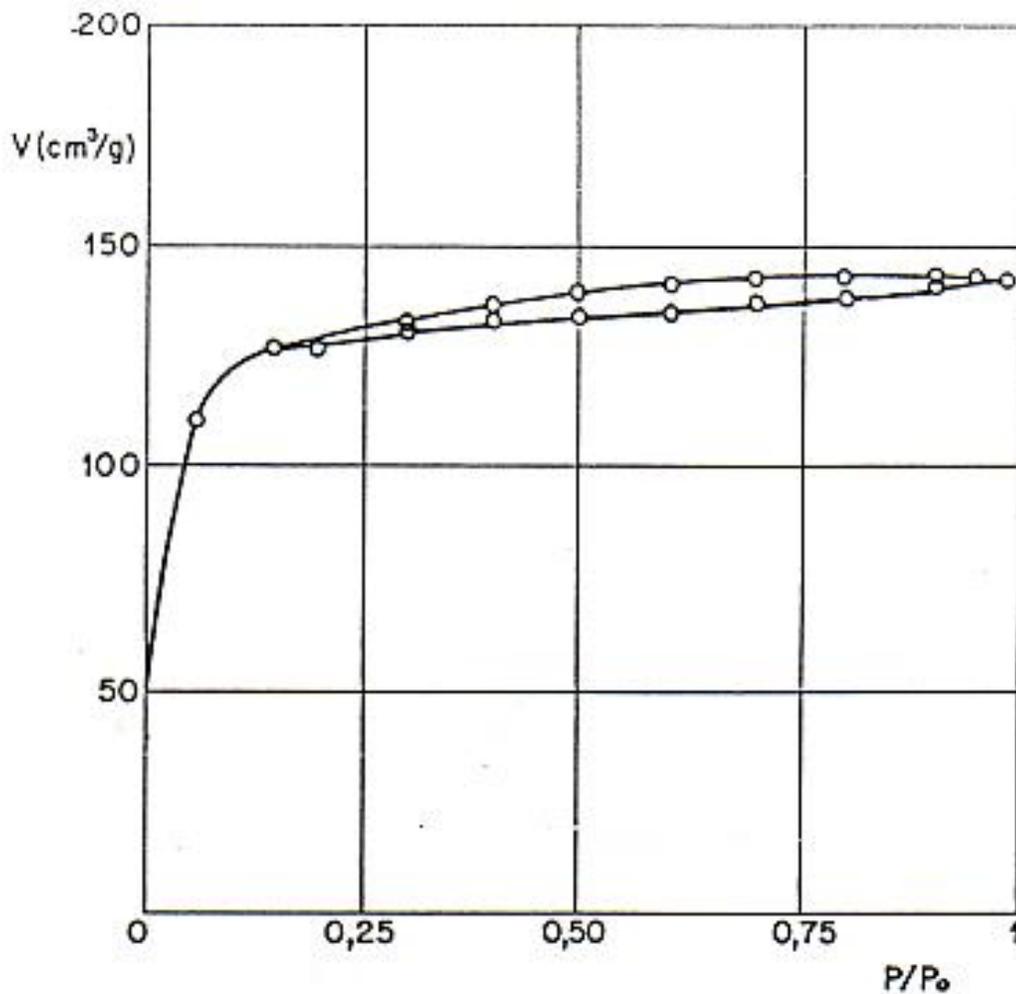


Fig. 3.7.11 Relación de volumen adsorbido contra P/P_0 para un catalizador de sílice-alúmina con $V_g = 0.57 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $S_g = 430 \text{ m}^2/\text{g}$.



Debe aclararse que r corresponde al radio libre del poro, que no es necesariamente el verdadero, en virtud de las capas que ya pueden estar adsorbidas. En consecuencia, es necesario calcular el espesor de la capa adsorbida para así conocer el valor correcto del radio; esto se realiza generalmente por computadora de acuerdo a los modelos de Brunauer, Deboer, Barret, Joyner y Halens, etcétera.

Así como la determinación de las características de los microporos está basada en el fenómeno de condensación capilar, la de los macroporos se basa en un fenómeno físicamente opuesto: la depresión capilar. En efecto, siempre que el ángulo de contacto entre un líquido y un sólido sea mayor de 90° , la tensión superficial del líquido se pone a que haya penetración en los poros. El ángulo superior a 90° corresponde a los líquidos que no "mojan" la superficie, como es el caso de mercurio; por lo tanto, debe existir una fuerza externa que equilibre la generada por la tensión superficial.

Para un poro cilíndrico la fuerza desarrollada por la tensión superficial está dada por $2\pi r\sigma$ y la componente axial es $-2\sigma\pi r \cos\beta$. La fuerza externa está dada por $\pi r^2 p$. En el equilibrio la fuerza axial y la externa son iguales, en consecuencia:

$$pr = -2\sigma \cos\beta$$

Según datos de Ritter y Drake, el valor promedio del ángulo de contacto para el mercurio en diferentes sólidos es de 140° y, dado que su tensión superficial a 15° C es de $487 \text{ dinas cm}^{-1}$, la ecuación anterior se reduce a

$$p = \frac{746.1}{r}; \text{ donde } p = (\text{dinas} / \text{cm}^2) \text{ y } r (\text{cm})$$

Por tanto, una vez determinada experimentalmente una curva de penetración de mercurio en el sólido en función de la presión externa aplicada, es posible transformar la relación en una de volumen de penetración en función del tamaño de poro (Fig. 3.7.12)

Cuando se tienen sólidos de superficie específica pequeña, es posible evaluarla a partir de la distribución de radio de poros (particularmente si se trata de poros mayores de 300 \AA) de acuerdo a la relación

$$S_g = 0.324 \int_0^v p dv$$

A partir de resultados como los que se muestran en la figura 3.7.13.

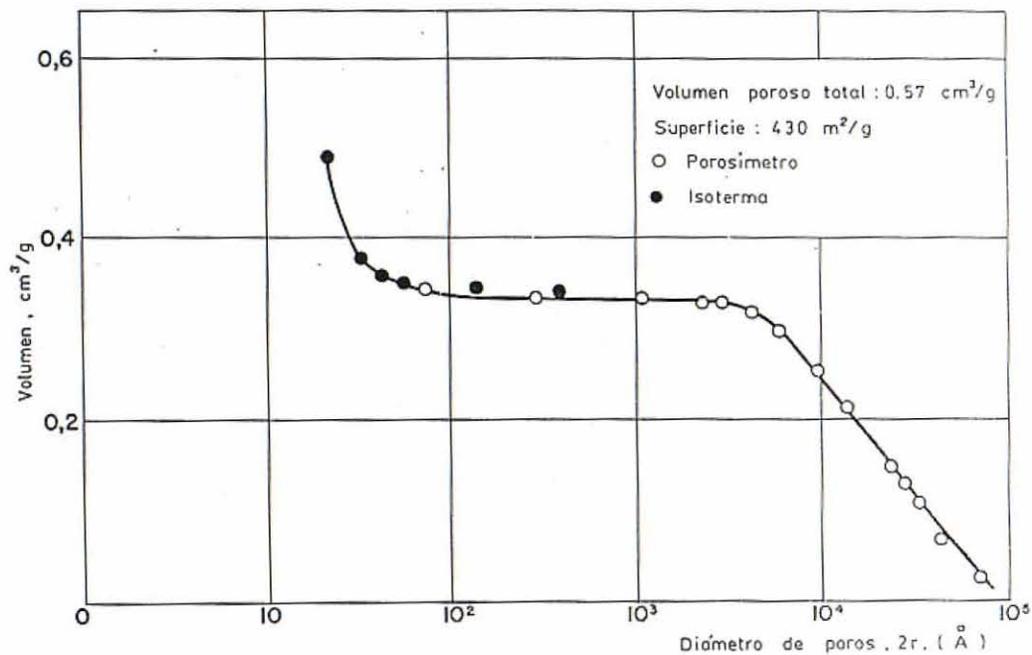


Fig. 7.20. Distribución de radio de poros para un catalizador de sílice-alúmina.

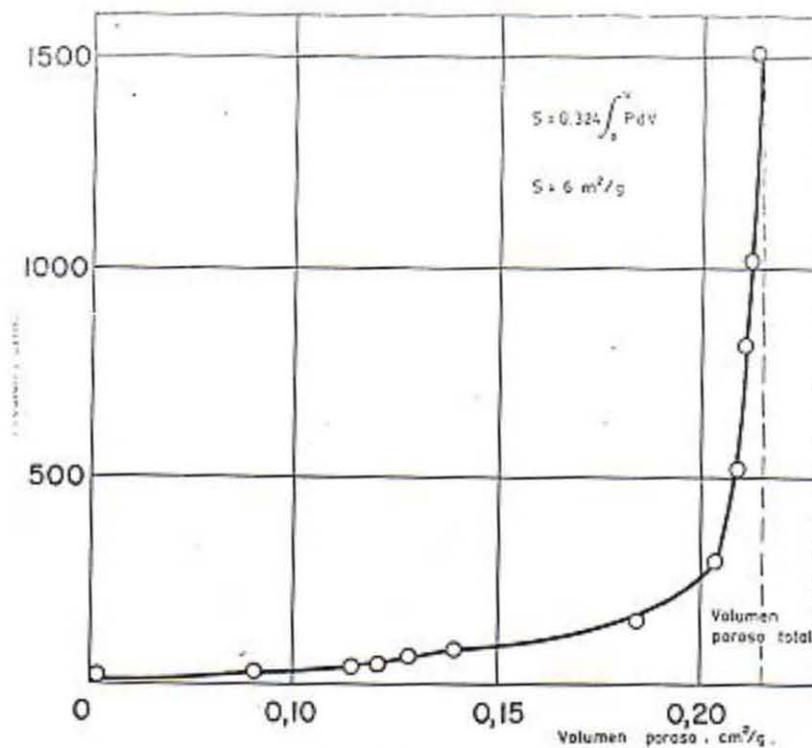


Fig. 3.7.13 Cálculo de la superficie específica a partir de la distribución de radio de poros.



La importancia del conocimiento de las características del catalizador pueden ilustrarse en la figura 3.7.14, en donde se presenta la reacción de



Sobre un catalizador de 10% de Ni sobre Al_2O_3 . La velocidad de la reacción es controlada por la difusión interna y, en consecuencia, la constante aparente de velocidad de reacción puede expresarse en función de las características del catalizador: V_g (volumen poroso) y S_g (superficie específica).

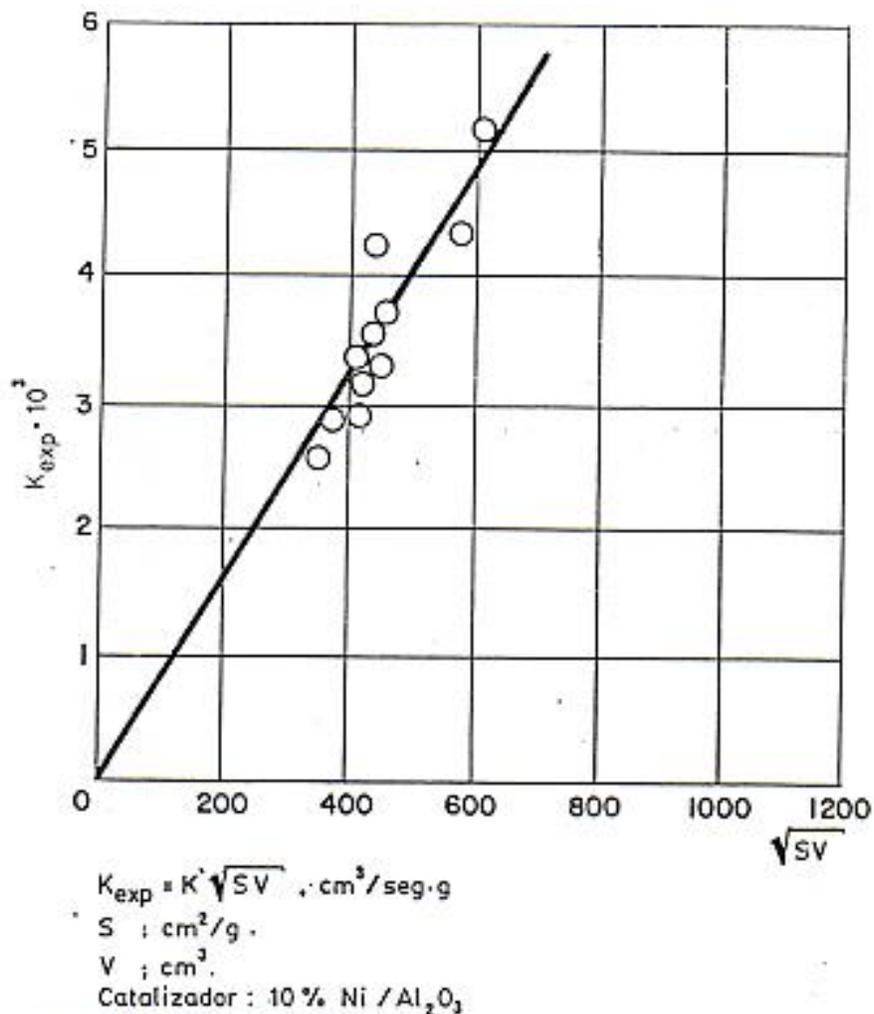


Fig. 3.7.14 Relación entre la constante de velocidad de reacción y las características del catalizador para la reacción de hidrogenación de Isopreno.



Dispersión de agentes activos

Para el análisis preciso del comportamiento del catalizador, el conocimiento de la superficie específica, en la cual se considera que todos los átomos y moléculas poseen las mismas propiedades catalíticas, resulta insuficiente. La formación de enlaces entre catalizador y los reactivos dependen de las propiedades electrónicas de ambos; entonces es necesario considerar que los átomos en la superficie no tienen las mismas características, por lo que no son igualmente activos o selectivos. Como ejemplo pueden citarse las reacciones de hidrogenación de aromáticos y olefinas con sulfuro de tungsteno o con sulfuros de Ni-W. Los resultados obtenidos, tanto en el estudio de la cinética como en el de las determinaciones fisicoquímicas, pueden interpretarse admitiendo que en la superficie del catalizador existen dos tipos de centros activos:

- iones W^{3+} que catalizan la hidrogenación del benceno, como puede apreciarse en la figura 3.7.15, en donde se observa una correlación en la constante de velocidad y la intensidad de la señal de RPE que se atribuye a los iones W^{3+} .
- en la hidrogenación de ciclohexeno (y olefinas) esta correlación no existe; lo que lleva suponer la presencia de iones W^{4+} .

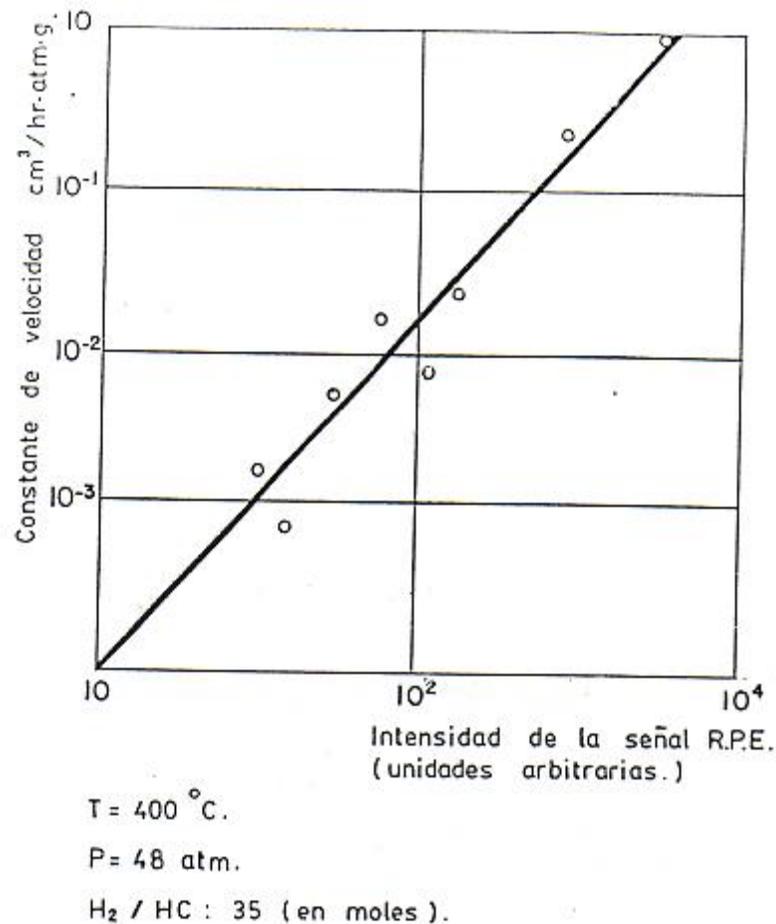


Fig. 3.7.15 Relación entre la constante de velocidad y la señal RPE para un catalizador de hidrogenación de benceno y aromáticos.

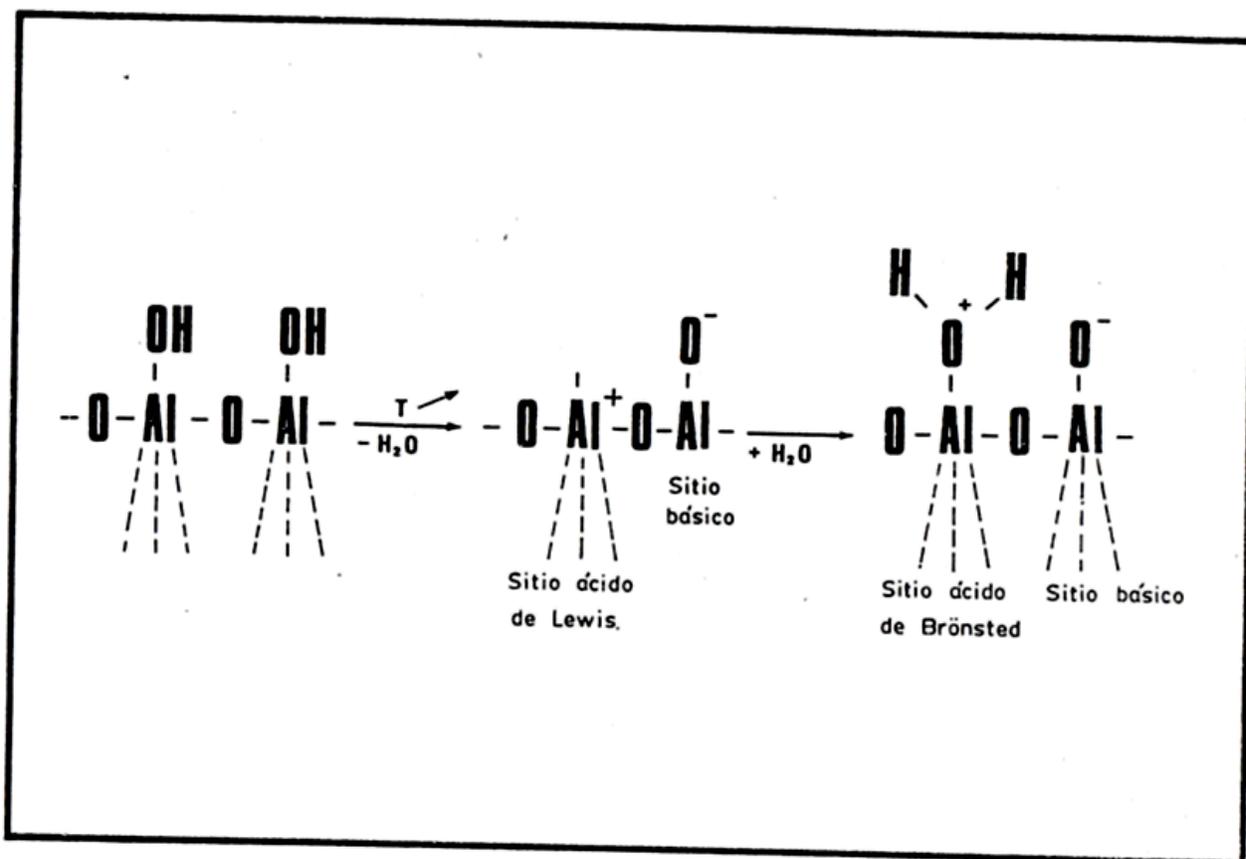


Fig 3.7.16 Naturaleza de la superficie de la alúmina.

Otro ejemplo típico de diversidad en naturaleza y fuerza de los centros activos los presentan los soportes ácidos. La sílice alúmina se caracteriza por una acidez tipo Bronsted, pero la fuerza de estos sitios es muy diferente. La alúmina es más compleja: en la superficie coexistente los sitios ácidos de Lewis, de Bronsted y algunos sitios básicos, dependiendo del grado de hidratación de la superficie (figura 3.7.16).

En la oxidación de hidrocarburos aromáticos, en presencia de V₂O₅, la especie activa la forma el vanadio con grado de oxidación inferior a cinco en consecuencia se adicionan promotores que hacen pasar el V³⁺ a V⁴⁺ cuando el hidrocarburo no tiene suficiente poder reductor. En caso de la oxidación de benceno a anhídrido ftálico el promotor es K₂SO₄; en cambio, no se adiciona promotor alguno para la oxidación del orto-xileno.

Puede entonces concluirse que los sitios activos sobre la superficie del catalizador, accesibles a los reactivos, no poseen las mismas características, además de que su constitución puede variar en función del medio reaccionante en que se encuentran.

El problema sobre la calidad de la superficie activa es entonces sumamente compleja. Entre los métodos empleados para su estudio destacan los de quimisorción que, debido a las características de los distintos tipos de catalizadores, son muy numerosos y variados.



La quimisorción se ha empleado esencialmente para el análisis de acidez; las correlaciones acidez-propiedades se han aplicado particularmente al estudio de catalizadores de desintegración, polimerización, alquilación, isomerización, ciclización, etcétera. La técnica general consiste en adsorber bases (en la tabla 7.7 se incluyen las bases más utilizadas), en fase líquida o gaseosa, midiendo:

- cantidad total adsorbida
- calor de adsorción
- desorción
- quimisorción de bases en presencia de indicadores (que permiten clasificar los sitios ácidos según su fuerza y tipo de acidez. Así también puede realizarse el estudio fisicoquímico del complejo por IR, RPE, RMN, etcétera).

En la figura 3.7.17 se ilustra a polimerización del propileno con catalizador de ácido fosfórico depositado sobre Kieselguhr en función de la acidez, y en la figura 3.7.18 se presentan los resultados de la isomerización del n -C₅ con catalizador de 0.5% de Pt soportado en diversos silicoaluminatos. Los diferentes catalizadores se prepararon por intercambio iónico, a excepción del que aparece fuera de la curva (que se preparó introduciendo el soporte en una solución de H₂PtCl₆, lo que provoca una distribución no-homogénea).

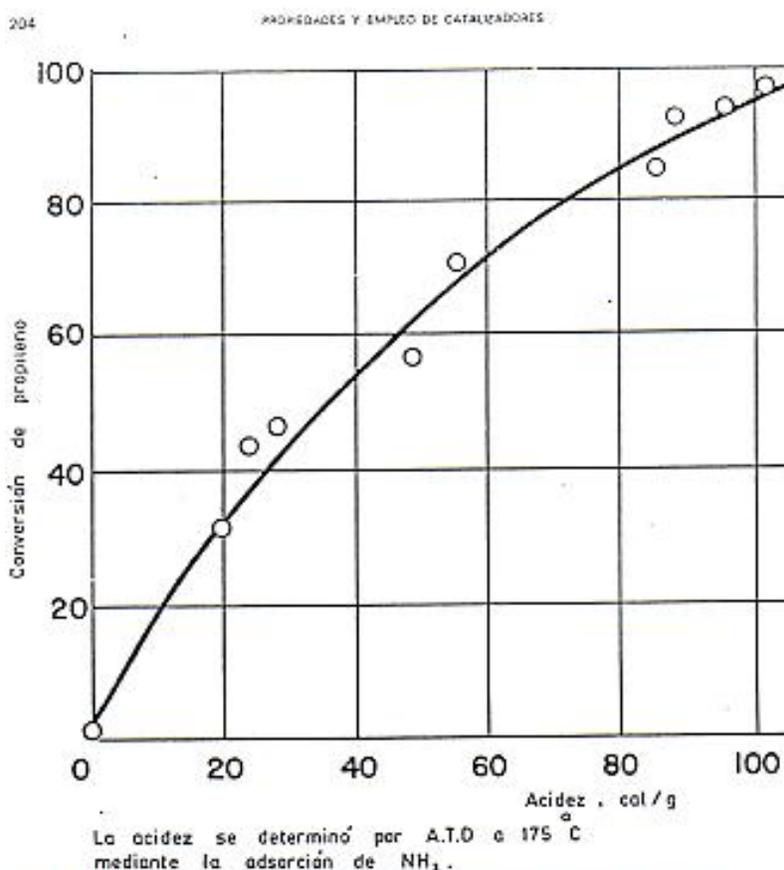


Fig 3.7.17 Conversión en función de la acidez para la reacción de polimerización de propileno.



3.7.4 Desorción flash

En lo referente al estudio directo de la fase adsorbida es necesario indicar el proceso de desorción flash, que permite distinguir diferentes tipos de adsorción para un mismo sistema catalizador-reactivo. Estas diferencias pueden atribuirse a diversos valores de las energías de enlace. Como ejemplo puede citarse el caso del tungsteno saturado de nitrógeno: se somete a un aumento progresivo de la temperatura y se puede observar que el nitrógeno sale en tres etapas, lo que lleva a pensar en la posible existencia de tres tipos de adsorción.

TABLA 7.7

DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ÁCIDAS DE SUPERFICIES SÓLIDAS
BASES UTILIZADAS EN FASE LÍQUIDA

<i>Método</i>	<i>Bases adsorbidas</i>	<i>Medición</i>
Colorimétrico Espectrofotométrico	Indicadores en solventes no polares	Fuerza de acidez
Calorimétrico Espectrofotométrico	Aminas: butilamina, bencilamina, etcétera. Indicadores en solventes no polares	Distribución de acidez total en función de su fuerza
Calorimétrico	Aminas: butilamina, bencilamina, etcétera	Acidez total
Calorimétrico	Neutralización por KOH seguido de una cantidad de HCl en solución acuosa	Acidez total
Intercambio ácido-sal	Intercambio de iones H ⁺ por Na ⁺ o NH ₄ ⁺ (de acetatos) en solución acuosa	Acidez de Bronsted
Calorimétrico	Dioxano, acetato de etileno en benceno	Acidez de Lewis
Espectrofotométrico	p-fenilén-diamina en solvente no polar	Acidez de Lewis

BASES UTILIZADAS EN FASE GAS

<i>Método</i>	<i>Bases adsorbidas</i>	<i>Medición</i>
Gravimétrico o volumétrico	Amoniaco, aminas, piridina, a diferentes presiones	Acidez total y distribución cualitativa de acidez en función de su fuerza
Gravimétrico y calorimétrico (análisis térmico diferencial)	Amoniaco, piridina, piperidina	
Cinética de desorción	Amoniaco	Fuerza y distribución de acidez total
RPE	Aromáticos	Acidez de Lewis
Espectrofotométrico (IR)	Amoniaco, piridina, piperidina	Acidez de Lewis y Bronsted



3.7.5 Propiedades electrónicas

Durante la catálisis se lleva a cabo una sucesión de reacciones químicas regidas por las propiedades de los electrones, tanto del catalizador como de los reactivos. Resulta entonces evidente la necesidad de reaccionar la actividad del sólido con manifestaciones directas de las propiedades electrónicas como son:

- posición el agente catalítico en la clasificación periódica
- carácter "d" para los metales o con otras características particulares como:
- conductividad
- semiconductividad
- valencia.

Se ha puesto un interés particular en las correlaciones con las propiedades referentes a la conductividad. Los sólidos se han dividido en tres clases: metales, semiconductores y aislantes (tabla 7.8)

TABLA 7.8

CLASIFICACIÓN DE SÓLIDOS CATALÍTICOS SEGÚN SU CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

<i>Clase</i>	<i>Escala de conductividad $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$</i>	<i>Ejemplos</i>
Metales	$10^4 - 10^6$	Pt, Pd, Ni, etcétera y aleaciones
Semiconductores	$10^1 - 10^3$	Metaloides: Si, Ge, Óxidos y sulfuros no estequiométricos: ZnO, Cu ₂ O, NiO, ZnS
Aislantes	$10^{-10} - 10^{-20}$	Óxidos estequiométricos: Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , B ₂ O ₃ , MgO, etcétera

Los semiconductores se subdividen en dos clases dependiendo si la red cristalina tiende a empobrecerse o enriquecerse en oxígeno al aumentar la temperatura, teniendo así:

- semiconductores tipo n
- semiconductores tipo p

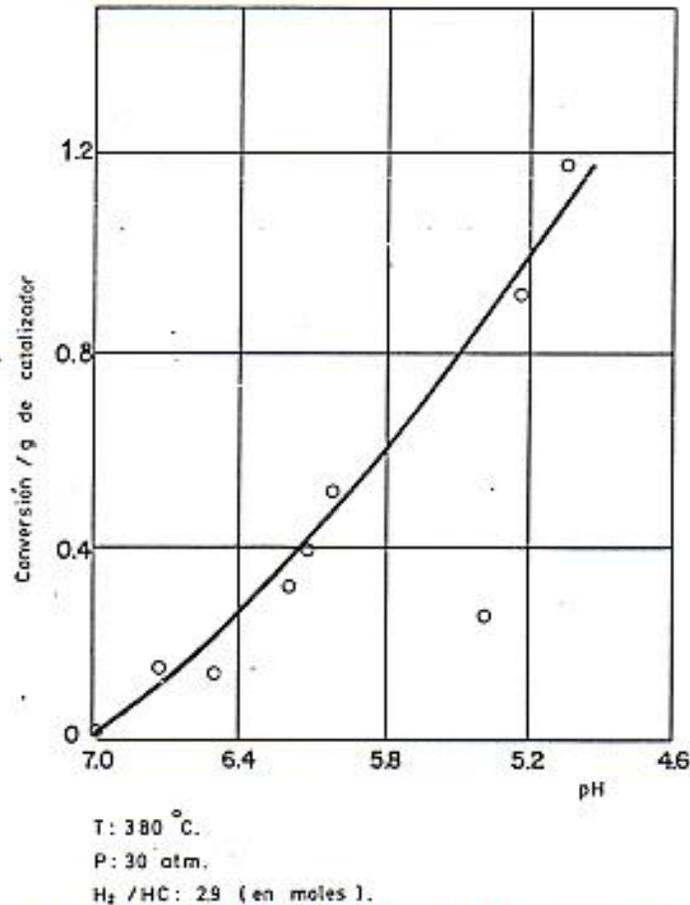
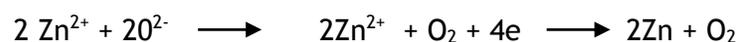


Fig. 3.7.18 Conversión en función de la acidez para la reacción de isomerización del n-C5

Un ejemplo de semiconductores tipo n lo constituyen el ZnO, en donde la semiconductividad se debe a los electrones de los átomos de Zn o a los iones Zn⁺ provenientes de iones óxidos; este empobrecimiento en oxígeno de la red cristalina, con la aparición del Zn metal, puede deberse a:

- elevación de la temperatura
- tratamiento de cargas reductoras

Sin embargo, la conductividad (transferencia de cargas negativas) es pequeña debido a la escasa concentración de iones Zn⁺ y de Zn metálico y a la dificultad que se presenta al movimiento de los electrones en el campo negativo de iones O²⁻



En el caso del NiO, de tipo p, el empobrecimiento se lleva a cabo por:





Los metales que producen óxidos p son aquellos que tienen varios estados de oxidación y los óxidos corresponden a un estado superior (Ni^{3+} , Co^{2+} , Cu^+). Los n, son óxidos de metales con una sola valencia o presentes en un estado de oxidación superior (ZnO , TiO_2 , V_2O_5 , MoO_3 , Fe_2O_3). En estos tipos de sólidos los electrones se distribuyen en diversas bandas energéticas, de manera análoga a los niveles de energía de los electrones en los átomos, como se muestra en la figura 3.7.19, en donde:

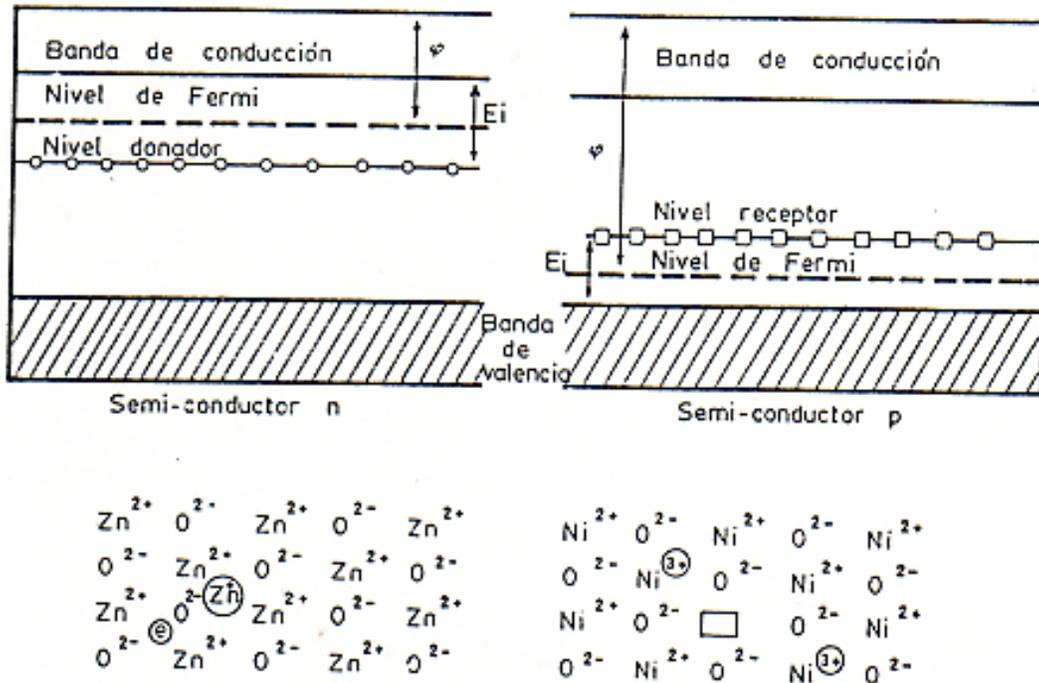


Fig. 3.7.19 Representación esquemática de los niveles energéticos de óxidos.

- la banda de valencia corresponde al agrupamiento energético más elevado en el cero absoluto.
- la banda de conducción corresponde al nivel energético alcanzado por los electrones de conducción en los semiconductores.
- entre estas dos se localiza la banda prohibida y precisamente la conductividad de estos sólidos reside en la aparición en esta banda (normalmente vacía), de niveles de energía suplementarios debidos a las imperfecciones de la red, causadas por la adición de impurezas o por la estequiometría.
- el nivel del Fermi (F) es el máximo nivel energético que pueden alcanzar los electrones a 0°K.



CAPITULO VIII REACTORES HETEROGÉNEOS

Si fuera posible encontrar un par catalizador -reacción ideal, la tecnología para poner en marcha el proceso catalítico sería como complicada. Dado que es imposible que el catalizador sea ideal y que la reacción sea simple, las propiedades del par catalizador-reacción imponen un diseño del proceso catalítico considerablemente complicado, el cual se caracteriza esencialmente por:

El establecimiento de un conjunto de condiciones de operación del reactor:

- Temperatura
- Presión
- Composición
- Tiempo de contacto

Diseño de reactor:

- reactor con concentraciones uniformes o con gradientes de concentración
- catalizador dispuesto en lecho fijo o móvil
- el esquema general de funcionamiento del proceso completo que incluye equipo de:
 - a. purificación
 - b. separación
 - c. recirculación
 - d. intercambio de calor
 - e. regeneración del catalizador, etcétera.

La complejidad en el diseño aumenta cuando se pretende desarrollar un proceso catalítico totalmente nuevo, ya que cada formulación catalítica debe ser acompañada por la concepción de la forma en la que se ha de explotar el catalizador. Al final se debe escoger para la formulación seleccionada, el conjunto de condiciones que constituyan la operación más económica.

3.8.1 Condiciones de operación

El establecimiento de las condiciones de operación es el resultado del estudio termodinámico y cinético del sistema reaccionante.

Una vez obtenida (mediante investigación en el laboratorio) la expresión de velocidad de reacción, se procede a realizar una evaluación de los fenómenos de transferencia de masa y calor.

Esto ha de permitir la traducción en términos cuantitativos de la influencia de las condiciones de operación sobre:

- conversión
- selectividad
- rendimiento
- duración del ciclo catalítico.



Con la información cinética y termodinámica, es posible definir, dentro del marco de la optimización económica del proceso catalítico, el mejor conjunto de condiciones de operación, como:

- concentración (o presiones parciales) de reactivos, productos, diluyentes, promotores, venenos, etcétera.
- temperatura media de reacción
- tiempo expresado en términos de espacio velocidad, tiempo de contacto o tiempo de residencia medio.

Es igualmente necesario definir un cierto número de características para el empleo de cada catalizador (particularmente importantes en el caso de reactores industriales), como son condiciones de:

- carga del catalizador
- arranque
- apagado
- regeneración
- descarga

3.8.2 Diseño del reactor

El diseño de un reactor químico para llevar a cabo una transformación particular es el resultado de un conjunto de consideraciones teóricas o empíricas sobre:

- la selección del tipo de flujo en el interior del reactor
- los reactores industriales existentes
- la termicidad de la reacción
- la transferencia de masa y calor
- los problemas hidrodinámicos

3.8.3 Modelos simples

Como guía para la selección del tipo de flujo que mejor se adapte a un proceso catalítico dado, la teoría clásica de reactores ha elaborado un cierto número de "modelos matemáticos", de los cuales los dos más simples corresponden a los casos límite del comportamiento ideal: el reactor tubular de flujo pistón y el reactor perfectamente agitado.

Si se considera la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la conversión X , por ejemplo a lo largo de un reactor de flujo pistón, se pueden distinguir tres casos: la velocidad crece, decrece o permanece constante de acuerdo a si el orden aparente de la reacción es negativo, positivo o nulo. De esta manera puede llevarse a cabo una comparación entre los dos modelos dependiendo si se trabaja con reacciones simples o complejas.

3.8.3.1 Reacciones simples

- Si el orden de reacción es positivo, la velocidad de reacción R decrece con la conversión y el reactor de flujo pistón es entonces el más adecuado.



- Si el orden es cero, r es independiente de la conversión y , por consiguiente, independiente del tipo de flujo; en este caso la selección del reactor se hace en base a otros criterios.

Si el orden es negativo, r aumenta con la conversión y el reactor de tanque perfectamente agitado es el indicado; este caso (que corresponde en fase homogénea a las reacciones autocatalíticas) es poco frecuente en catálisis heterogénea.

3.8.3.2 Reacciones complejas

Cuando el esquema reaccionante es complejo, como es el caso de reacciones consecutivas o paralelas, la conversión no es suficiente para poder determinar la selección del reactor; es necesario hacer intervenir también el concepto de selectividad

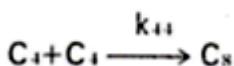
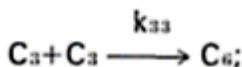
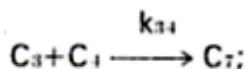
$$S = \frac{\text{moles de producto deseado}}{\text{moles de reactivo convertido}}$$

En general, el criterio de selección del reactor es:

- Si S disminuye con la conversión X : reactor de flujo pistón.
- Si S es independiente de X : flujo pistón o tanque agitado
- Si S aumenta con X : reactor perfectamente agitado.

Es necesario señalar que en la práctica, la selección del reactor es en ocasiones tan compleja que no permite hacer las consideraciones anteriores. Para ilustrar esto, se hace referencia a la codimerización de propeno y *n*-buteno para la información de heptenos. Esta reacción puede ser catalizada en fase homogénea por un catalizador soluble (proceso Y:F:P:-Dimersol) o por un catalizador sólido ácido ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ por ejemplo).

En ninguno de los sistemas se pueden evitar las reacciones parásitas de dimerización de propeno y buteno. El esquema reaccionante es el siguiente:



y las velocidades de reacción son:

$$\begin{aligned} \frac{d\text{C}_6}{dt} &= \frac{k_{33}}{2} \text{C}_3^2 & - \frac{d\text{C}_3}{dt} &= k_{33} \text{C}_3^2 + k_{34} \text{C}_3 \text{C}_4 \\ \frac{d\text{C}_7}{dt} &= k_{34} \text{C}_3 \text{C}_4 & - \frac{d\text{C}_4}{dt} &= k_{44} \text{C}_4^2 + k_{34} \text{C}_3 \text{C}_4 \end{aligned}$$



$$\frac{dC_x}{dt} = \frac{k_{11}}{2} C_i^2$$

Si se define una selectividad puntual S y una relación α como:

$$S = \frac{dC_7}{dC_6 + dC_7 + dC_8} \quad \text{y} \quad \alpha = \frac{C_3}{C_4}$$

Entonces:

$$S = \frac{2k_{34}\alpha}{k_{33}\alpha^2 + 2K_{34}\alpha + k_{44}}$$

La selectividad es entonces una función de α y por tanto de la evolución de la transformación química. La selectividad S corresponde a un máximo cuando

$$\alpha = \alpha_M = \sqrt{\frac{k_{44}}{k_{33}}}$$

Si se admite, para precisar el problema, que $K_{33} > K_{34} > K_{44}$, la variación de la selectividad quedaría explicada de la siguiente forma:

Comenzando con una mezcla equimolar de C_3 y C_4 ($\alpha = 1$), el sistema reaccionante evoluciona hacia una disminución de α , de acuerdo a los valores relativos de las constantes de velocidad. La selectividad aumenta hasta que α sea igual α_M , lo cual indica la preferencia por un reactor perfectamente agitado. Después la selectividad disminuye, lo que hace preferente al reactor de flujo pistón. Este análisis elemental del problema conduce a las siguientes conclusiones:

- Desde el punto de vista conversión, el reactor tubular daría mejores eficiencias, siempre que las diversas reacciones implicadas sean de orden positivo.
- Desde el punto de selectividad, se puede llegar a una ambigüedad que sólo un análisis más profundo del problema puede dilucidar.

En el ejemplo descrito, la mejor alternativa es la de seleccionar una cascada de tanques agitados, cada uno con su propia alimentación de propeno, a fin de mantener la relación α lo más cercana posible de α_M , o bien un reactor tubular con diferentes alimentaciones de propeno. La selección de una u otra alternativa depende de los valores relativos de las constantes de velocidad de reacción K_{33} , K_{34} y K_{44} .

Si las constantes son muy diferentes ($K_{33} > K_{34} > K_{44}$), resulta más práctico operar con una cascada de reactores agitados, en cada uno opera en las cercanías de α_M ; un reactor tubular



necesitaría, para proporcionar selectividades altas, de un número demasiado grande de alimentaciones de propeno para ser económica y técnicamente factible.

Si las constantes son similares, es entonces más práctico efectuar la codimerización en un reactor tubular con algunas alimentaciones de propeno. Este es el caso de la codimerización sobre partículas sólidas de ácido fosfórico sobre sílice. El catalizador podría colocarse en varias capas superpuestas entre las cuales se introduciría las inyecciones de propeno frío, mejorando con ello el rendimiento de heptenos atenuando el aumento de temperatura, lo que a su vez contribuye a aumentar el tiempo de vida del catalizador.

Es necesario señalar que el problema ha sido simplificado para mantener su valor ilustrativo; se ha despreciado la existencia de reacciones consecutivas que conducen, especialmente con catalizadores sólidos, menos selectivos que los homogéneos a la producción de trímeros y tetrámeros.

Es preciso también mencionar que la selección del tipo de flujo no puede dissociarse de otros fenómenos que intervienen en la definición de un reactor: problemas térmicos, difusionales, hidrodinámicos y otros inherentes a la definición del catalizador.

Como regla general puede establecerse que para el caso de utilizar catalizadores sólidos es mejor emplear reactores tubulares, ya que un análisis elemental del problema conduce a descartar, en primera instancia, el reactor de tanque.

3.8.4 Modelos complejos de reactores.

El diseño de un equipo donde el comportamiento se aproxima al de un reactor perfectamente agitado es técnicamente factible en muchos casos.

La operación de un reactor tubular que presenta una circulación de fluidos comparable a la de un reactor con flujo pistón parece menos evidente. Para comprender bien el significado de "flujo pistón" es necesario visualizar que una inyección (dentro de la corriente de alimentación al reactor) de un impulso muy corto de un trazador, colorante o sustancia radioactiva, recorre la longitud del reactor sin que la forma del impulso sea modificada. En el caso de flujo pistón ideal, las señales registradas del impulso a la entrada y salida del reactor, en términos de concentración en función del tiempo, deberían poder superponerse una a la otra. Esto jamás se ha encontrado. El impulso a la entrada siempre se dispersa a la salida.

Con el fin de tener en cuenta la deformación del impulso del trazador, es necesario plantear un modelo del reactor más complejo que el de flujo pistón. Además del transporte de masa por convección es necesario introducir un movimiento turbulento aleatorio, el cual resulta de leyes análogas a las de difusión molecular. Para ello se introduce turbulenta, cuyo valor es más alto que el de la difusividad molecular.

En estas condiciones, el balance de materia correspondiente a un elemento diferencial de reactor se escribe.

$$\frac{D_T}{uL} \frac{d^2 C_A}{dz^2} + \frac{dC_A}{dz} + \frac{r_L}{u} = 0$$



Donde:

D_T = coeficiente de difusión turbulenta

u = velocidad del gas

L = longitud

r = velocidad de la reacción

C_A = concentración del reactivo

Z = distancia axial.

El primer término de esta expresión traduce la disminución de la difusión turbulenta sobre la variación de la concentración a lo largo del elemento considerado; los efectos de este proceso de difusión son:

- disminución de la concentración a la entrada el tubo.

$$\text{a } Z = 0, C_A = C_{A0} + \frac{D_T}{uL} \frac{dC_A}{dZ}$$

- disminución del gradiente de concentración a lo largo del reactor.

Puede observarse que para que el modelo complejo se aproxime al de flujo pistón el número D_T/uL deberá ser muy pequeño. El inverso de esta relación se conoce como el número de Bodenstein (adimensional):

$$Bo = \frac{uL}{D_T}$$

Para que el reactor sea considerado ideal se requiere generalmente que $Bo > 100$. Esta condición puede obtenerse, para un volumen fijo de reactor, aumentando la velocidad lineal de los fluidos.

Por otra parte, un reactor tubular con difusión turbulenta axial puede ser representado por una cascada de reactores perfectamente agitados. Para una reacción de primer orden isocórica e isotérmica, la relación entre las concentraciones de entrada y salida de la cascada está dada por:

$$\frac{C_{A0}}{C_{A1}} = \frac{C_{A0}}{C_{A1}} \cdot \frac{C_{A1}}{C_{A2}} \cdots \frac{C_{A_{n-1}}}{C_{A_n}} = \left(1 + \frac{k\tau\theta}{n}\right)^n = e^{k\tau\theta}$$

En la práctica, se considera que los dos modelos coinciden cuando $2n = Bo$.

3.8.5 Reactores industriales.

El análisis se limita a flujos monofásicos (fase gaseosa o líquida), ya que en el caso del flujo bifásico no se dispone, para dimensionar el reactor, de criterios bien establecidos.



3.8.5.1 Reactor de flujo pistón.

La realización de un flujo pistón de fluido, circulando sobre un catalizador sólido, exige que $Bo > 100$. Industrialmente se puede presentar un flujo pistón en:

- lecho fijo
- lecho móvil
- lecho fluidizado

3.8.5.2 Lecho fijo

En general, se recomienda que la morfología de los granos sea tal que:

- las caídas de presión sean aceptables
- las resistencias a la difusión intrapartícula no excedan de ciertos límites.

El diámetro de las partículas de catalizador puede determinarse a partir de un número adimensional que se conoce como el número de Péclet:

$$Pe = \frac{u \, dp}{D_r}$$

Donde dp es del diámetro de los granos de catalizador.

Se ha encontrado que para cualquier condición este número permanece cercano a 2. ($1 \leq Pe \leq 2$).

Asociando este valor del número Péclet con el número de Bodenstein, para que el flujo sea del tipo pistón, se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{L}{dp} \geq 50.$$

Es decir, la condición suficiente para que dentro de un tubo lleno de catalizador se tenga un flujo pistón es que la relación L/dp sea superior a 50. Un análisis más completo conduce al siguiente criterio (admitiendo que el tiempo de resistencia real no exceda el 5% al tiempo de residencia medio).

$$\frac{L}{dp} > (ka) \frac{L}{Pe} (\exp[0.05 k \theta] - 1)$$

Es importante señalar que debe tenerse especial cuidado en evitar la intervención de limitaciones difusionales intraparticulares, utilizando para ello partículas de diámetros muy pequeños ($dp < 5\text{mm}$)

3.8.6 Lecho móvil.

Cuando el catalizador se desactiva muy rápidamente por depósito de coque por ejemplo, una parte se extrae de manera periódica o continua para ser regenerado y después vuelve a reinyectarse al lecho catalítico. La disposición del catalizador es en cada momento idéntica a la de un lecho fijo y las condiciones requeridas para obtener un flujo pistón son las mismas.



Como ejemplos de procesos de catálisis heterogénea que utilizan este tipo de lecho, se tienen el de desintegración catalítica en el campo de la refinación petrolera; en el dominio de la petroquímica se puede mencionar el de descomposición de dimetil-metaldioxano (IFP) para la síntesis del isopreno. En estos dos casos el catalizador se envenena rápidamente y debe ser regenerado. Durante la regeneración, el catalizador se calienta y sirve como vehículo para proporcionar la energía térmica necesaria para que se lleven a cabo estas transformaciones endotérmicas.

Recientemente las ventajas del lecho móvil se están empleando en procesos de reformación regenerativa. Se utiliza un lecho móvil muy lento ya que las partículas de catalizador pueden permanecer en el reactor durante varias semanas. La posibilidad de regeneración fuera del reactor evita los paros frecuentes y permite la operación en condiciones más severas que las podrían utilizarse en un lecho fijo.

3.8.6.1 Lecho fluidizado.

Estos reactores están constituidos por uno o varios tubos dentro de los cuáles las partículas del catalizador entran en movimiento debido al flujo del fluido reaccionante. Este tipo de reactores puede ser conveniente cuando por diferentes razones (regeneraciones frecuentes, limitaciones difusionales, necesidad de intercambio térmico) es preciso utilizar partículas muy pequeñas que han de circular a grandes velocidades; en consecuencia la densidad del lecho en estos reactores es más baja que en los otros dos sistemas. Se ha encontrado experimentalmente, que el número de Péclet es una función del diámetro del tubo y no del diámetro de las partículas siendo cercano a 2:

$$Pe = \frac{u d_t}{D_T} \approx 2$$

En donde:

d_t : diámetro del tubo.

Para que el flujo se aproxime al tipo de flujo pistón se debe cumplir la siguiente condición:

$$\frac{L}{d_t} \approx 50$$

Condición más difícil de satisfacer que la concerniente al lecho fijo o al lecho móvil lento.

Actualmente los catalizadores zeolíticos de desintegración catalítica trabajan con esta técnica. La carga a tratar es inyectada dentro de un canal que acarrea el catalizador del regenerador hacia el reactor, lo que sirve para "decantar" el catalizador usado; dentro de este canal de elevación (riser) el lecho catalítico puede ser considerado como un lecho fluidizado no ideal, ya que la condición $L/d_t \leq 50$, para que presente el flujo pistón es difícil de satisfacer.



3.8.7 Reactor perfectamente agitado.

El reactor perfectamente agitado ofrece la ventaja de eliminar fácilmente la resistencia a las transferencias de calor y masa. A continuación se incluyen algunos procesos heterogéneos en los que intervienen este tipo de reactores.

Sistemas de hidrogenación que usan catalizadores en forma de polvos, en particular el níquel-raney. En este caso el reactor permite un mejor aprovechamiento de la actividad de un catalizador difícil de formular en granos de tamaño suficiente para lecho fijo, además de facilitar la eliminación del calor de reacción.

Sistemas de hidrogenación selectiva de productos viscosos, como los aceites vegetales, donde las limitaciones difusionales intraparticulares pueden influenciar considerablemente la selectividad de la operación, haciendo obligatorio el empleo de catalizadores en forma de polvos.

3.8.7.1 Termicidad de la reacción

El estudio de los aspectos térmicos es muy complejo y específico para cada transformación; por tal razón sólo se tratará el problema en términos muy generales. Entre un reactor y sus alrededores existen dos tipos de intercambios de calor:

- 1 entre los fluidos reaccionantes y sólido catalítico
- 2 a través de la pared

3.8.8 Reactor tubular

Si el intercambio térmico sólo hace intervenir los fluidos que entran al reactor, la operación puede considerarse adiabática y la temperatura de la mezcla será una función exclusivamente de la conversión. Los perfiles de temperatura pueden, entonces, calcularse para reactores a flujo pistón.

Si la transformación es fuertemente endotérmica o exotérmica, es necesario controlar las variaciones de temperatura en el seno del lecho catalítico; para esto se usa una serie de lechos con calentamientos o enfriamientos intermedios dependiendo de la naturaleza de la reacción. Esta aportación o eliminación de calor puede efectuarse de dos maneras diferentes:

- inyección directa del fluido caliente o frío (reactivos) entre los diferentes lechos
- calentamiento o enfriamiento intermedio del fluido reaccionante por:
 - intercambio directo
 - a través de una resistencia
 - por un intercambiador de calor fuera del reactor.

El fluido reaccionante que sale de un lecho es inyectado dentro del lecho siguiente después del intercambio de calor; es decir, se trata de reacciones en serie y no de lechos superpuestos dentro del mismo reactor.



En la práctica, el desarrollo de estos sistemas se utiliza más frecuentemente para reacciones endotérmicas que para las exotérmicas, debido a su mayor facilidad de control. En el caso de las reacciones endotérmicas el abatimiento de la temperatura provoca una disminución de la velocidad de reacción y en consecuencia una menor conversión; en cambio, en las reacciones exotérmicas el aumento de temperatura provoca una velocidad muy alta sobre el catalizador, con temperaturas locales elevadas que pueden favorecer reacciones parásitas. Cuando estas reacciones son fuertemente exotérmicas se produce una elevación brusca de la temperatura que puede provocar la destrucción del catalizador y perjudicar el reactor. Para evitar estos riesgos es mejor usar reactores perfectamente agitados, a pesar de sus inconvenientes de baja conversión y selectividad, o bien usar reactores multitubulares del tipo intercambiador aunque su costo sea mayor. Estos reactores constituidos por haces de tubos de diámetro muy pequeño evitan los gradientes radiales de temperatura.

Existe en el interior de un lecho catalítico una cierta conductividad térmica axial, gracias a la cual los puntos calientes del reactor pueden contribuir a elevar la temperatura de las zonas más frías, aumentando así la velocidad de reacción y provocando el fenómeno conocido como "ignición" del reactor.

Para el cálculo del reactor se necesita entonces resolver simultáneamente las ecuaciones resultantes del balance de masa y calor. Debido al término exponencial de la constante de velocidad de reacción estas ecuaciones no se pueden resolver analíticamente y se tiene que recurrir a los métodos numéricos.

3.8.9 Reactor perfectamente agitado

Los problemas que presentan el funcionamiento térmico de este tipo de reactor son de manera general más fáciles de resolver que el tubular:

- los gradientes de temperatura radial y axiales son prácticamente nulos
- la geometría del reactor se presta a diversos tipos de intercambio de calor.

Si la reacción no es fuertemente exotérmica, se inyectan los fluidos reaccionantes a una temperatura inferior a la de la transformación. Para una reacción endotérmica, la inyección se hace a temperaturas más elevadas, como en el caso de la desintegración catalítica de un lecho fluidizado, en donde una parte considerable del calor necesario es aportada por el flujo del catalizador que proviene del regenerador.

Si la reacción es muy exotérmica, se pueden usar otro tipo de intercambio:

- eliminación del producto por vaporización
- intercambio exterior
- circulación del fluido reaccionante a través de un intercambiador de calor situado fuera del reactor.

3.8.9.1 Transferencia de masa y calor

Estos problemas ya han sido abordados en el estudio de la influencia de los fenómenos difusionales extragranulares sobre la cinética de la transformación. En esa parte se presentan cómo, para ciertas reacciones muy rápidas, la difusión de los reactivos y productos a través de



los reactivos y productos a través de la capa laminar que rodea la partícula de catalizador puede limitar en forma importante el proceso; esta intervención de los fenómenos de transferencia no permite utilizar a su máximo el potencial de actividad del catalizador. Este efecto puede reducirse aumentando la masa velocidad del fluido reaccionante o disminuyendo el diámetro de las partículas de catalizador.

3.8.10 Teoría de la capa laminar

El concepto esencial de esta teoría radica en que cada fase está delimitada en el contacto con otra fase fluida o sólida, por una película estacionaria de espesor δ , a través de la cual se lleva a cabo las transferencias de masa y calor por difusión molecular. Supone además que en el seno de la fase fluida, concentración y temperatura son homogéneas.

Se toma por ejemplo el caso de hidrogenación de aceites; el hidrógeno (a) de la fase gaseosa se transfiere a través de la fase líquida hacia el catalizador sólido donde se lleva a cabo la reacción. Las disminuciones sucesivas de la concentración del hidrógeno, de su valor en fase gaseosa (C_g) a su valor sobre el sólido (C_s) se debe a las resistencias a la transferencia de masa que se encuentra en las diversas capas estacionarias entre cada fase. El fluido difusional del hidrógeno, N_A , a través de la capa estacionaria de gas, puede calcularse a partir de la Ley de Fick.

$$N_A = -D_A \frac{dC_g}{dx}$$

El flujo de materia en función de la diferencia de concentración en la película es:

$$N_A = k_g (C_g - C_{gi})$$

Donde k_g el coeficiente de transferencia de masa relativo a la película del gas-líquido, puede escribirse como

$$k_g = \frac{D_A}{\delta}$$

y C_{gi} la concentración en la interfase.

El flujo N_A es inversamente proporcional al espesor de la película y por ello el coeficiente de transferencia aumenta cuando se incrementa la turbulencia del sistema, ya que esto disminuye el espesor de la película estacionaria.

Si se considera una transformación química en un volumen dado, el flujo se calcula por unidad de volumen del reactor, es decir $N_A A_L$, donde.

A_L es el área interfacial (en cm^2 de área interfacial por cm^3 de volumen de reactivos). De esta manera, la transferencia del hidrógeno a través de la capa gas-líquido puede escribirse:

$$\Phi_A = N_A A_L = k_g A_L (C_g - C_{gi})$$

Cuando el reactor trabaja en régimen permanente y perfectamente agitado se cumple la serie de igualdades siguientes, en todos los puntos del reactor:



$$\Phi = k_g A_L (C_g - C_{gi}) = k_L A_L (C_{Li} - C_L) = k_s A_s (C_L - C_s) = r;$$

En donde:

k_g, k_L, k_s : corresponden a los coeficientes de transferencia en las diferentes interfases.

A_L, A_s : son las áreas interfaciales gas-líquido y líquido-sólido

r : es la velocidad de reacción en moles por unidad de tiempo y unidad de volumen de reactor.

Si la transformación química corresponde a una reacción de orden uno, se puede escribir:

$$r = k_c C_s$$

Es posible despejar C_s de la serie de igualdades y obtener de esta manera y, en función de C_g :

$$\Phi_A = r = K C_g$$

Donde

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K} \left(\frac{1}{A_L} + \frac{1}{k_g} \right) + \frac{1}{H k_L} + \frac{1}{k_s A_s} + \frac{1}{k_c}$$

Siendo $H = \frac{C_{gi}}{C_L}$ (constante de Henry) C_L

Para transferencia de calor se puede operar de manera similar; el flujo másico se reemplaza por un flujo de entalpía, los coeficientes de transferencia de masa (k) por coeficientes de transferencia de calor (h), etcétera, llegando a las expresiones siguientes:

$$q = h (T_L - T_s) \text{ (cal cm}^{-2} \text{ seg}^{-1}\text{)}$$

$$Q = q \cdot A_s = A_s h (T_L - T_s) \text{ (cal cm}^{-3} \text{ seg}^{-1}\text{)}$$

Resulta obvio que estas limitaciones a la transferencia de masa y calor pueden intervenir simultáneamente en los procesos químicos.

En presencia de limitaciones difusionales extra e intrapartícula, la expresión general de la velocidad de reacción para orden igual a uno es:

$$r = \frac{C_h}{\frac{1}{k_s A_s} + \frac{1}{\eta k_c}}$$

En donde:

C_h : concentración de la fase homogénea

k_s : coeficiente de transferencia líquido-sólido

k_c : constante de velocidad de reacción

η : factor de eficiencia

Si $k_s A_s \gg \eta k_c$, las limitaciones difusionales extragranulares son despreciables; si $\eta \sim 1$, los fenómenos difusionales intrapartícula son también despreciables y es la reacción química la



que controla la velocidad global el proceso. Si por el contrario $k_s A_s \ll k_c \eta$, son los fenómenos de transferencia externos los que controlan; por lo que es necesario aumentar el producto $k_s A_s$

Cuando a reacción no se lleva a cabo isotérmicamente, se puede utilizar la siguiente expresión para el cálculo de las temperaturas:

$$Q = h A_s (T_G - T_s) = K_s A_s (C - C_s) (-\Delta H) = r (-\Delta H)$$

Si fuera necesario reducir el gradiente de temperatura para no afectar la estabilidad térmica del catalizador, por ejemplo, un aumento de h y A_s reducirán $(T_G - T_s)$ para una conversión dada.

3.8.11 Reactores de lecho fijo o lecho móvil lento

Se analizan a continuación los sistemas de flujo monofásico y bifásico.

3.8.11.1 Para un sistema monofásico

Los valores de los coeficientes de transferencia K_s y H se pueden obtener a partir de las correlaciones de "jH" y del "jD" en función del número de Reynolds. El valor del área interfacial fluido-sólido se obtiene a partir de la expresión

$$A_s = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_e}$$

Donde ε es la fracción vacía del lecho catalítico y d_e el diámetro equivalente de las partículas.

El procedimiento para estimar el grado de intervención de las limitaciones difusionales extragranulares es el siguiente:

- Se determina k_c y E_a en un proceso en el que no se presenta ninguna limitación funcional:
- $k_c = A \exp(-E/RT)$.
- Aplicando la expresión de J_D se determina el valor de $k_s A_s$
- Se comparan los valores de k_c y de $k_s A_s$. Si $k_s A_s < k_c$, se debe de aumentar el número de Reynolds para favorecer la transferencia de masa aumentando el valor de k_s . Este procedimiento sólo es aplicable a reacciones de primer orden.

La experiencia muestra que no es muy frecuente que la intervención de los fenómenos de transferencia extragranulares limiten los procesos reaccionantes. Para ilustrar esta afirmación se analiza la oxidación catalítica de los gases de escape de los automóviles, es decir, de la oxidación del monóxido de carbono. La reacción es de orden uno y puede suponerse régimen permanente. El catalizador consiste de esferas de 3 mm de diámetro que presenta una fracción vacía de 0.4. Se encuentra que sin limitaciones difusionales:



$$k_c = 1.9 \times 10^{10} \exp(-18,200/rt)$$

$$k_c \text{ (seg}^{-1}\text{), } R \text{ (cal/mol } ^\circ\text{K), } T \text{ (} ^\circ\text{K)}$$

$$k_{c100^\circ\text{C}} = 0.397 \text{ seg}^{-1}$$

$$k_{c300^\circ\text{C}} = 2.159 \text{ seg}^{-1}$$

$$k_{c500^\circ\text{C}} = 137,000 \text{ seg}^{-1}$$

El valor de A_s correspondiente a la morfología del catalizador es $12 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$. El coeficiente de transferencia de masa, k_s , se obtiene por aplicación de la expresión.

$$k_s = \frac{0.357}{\epsilon} u \text{ Re}^{-0.359} S_c^{-0.667}$$

Donde el número de Schmid se define como:

$$S_c = \frac{\mu}{\rho D}$$

D: difusividad gaseosa

Para los gases, S_c depende muy poco de la temperatura y vale aproximadamente 0.7 a 300°C ; cuando la velocidad de flujo es 2000 cm/seg y una longitud de lecho de 20 cm se tiene:

$$k_s = 160 \text{ cm/seg}$$

$$k_s A_s = 1920 \text{ seg}^{-1}$$

Comparando el valor de $k_s A_s$ con el de la constante cinética puede verse que a 100°C no hay limitaciones extragranulares, a 300°C empieza a ver significativas y a 500°C es esta resistencia la que controla la velocidad del proceso. Este ejemplo muestra que ciertos reactores pueden efectivamente trabajar bajo condiciones de limitación disfuncionales extragranulares.

Puede existir también diferencias de temperatura muy significativas de la expresión de transferencia de calor puede observarse que la diferencia máxima de temperatura se obtiene cuando $C_s \simeq 0$:

$$\Delta T_{\text{MAX}} = \frac{(-\Delta H) C_{co} k_s}{h}$$

Con el análisis de Chilton Y Colburn para el cálculo de J_H se encuentra que:

$$\Delta T_{\text{MAX}} = \frac{(-\Delta H) C_{co}}{1.2 C_p \delta}$$

La entalpía de reacción para la oxidación del CO es del orden de 65 cal/mol a 500°C , el calor específico del aire es aproximadamente $0.2 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ y para una concentración de CO de $2.33 \times 10^{-6} \text{ moles/cm}^3$ se tiene:

$$\Delta T_{\text{MAX}} = 755^\circ\text{C}$$

El gradiente de temperatura puede parecer excesivo, sin embargo, se han medido experimentalmente gradientes de varios cientos de grados entre el sólido y el gas.



Cuando la etapa controlante de una reacción es la de transferencia de masa y se pretende determinar la energía de activación, los valores obtenidos son considerablemente inferiores a los reales. Por ejemplo, en el caso de la oxidación catalítica del CO, el valor de la energía de activación aportado es de 18 Kcal/mol a 100 °C y al aumentar la temperatura (aumentando la intervención de los fenómenos difusionales) a 200°C se encuentra que es de 6 Kcal/mol.

3.8.11.2 Sistemas bifásicos.

Para el flujo bifásico el procedimiento para detectar la intervención eventual de las limitaciones disfuncionales es el mismo que para los fluidos monofásicos.

En los reactores piloto la situación es muy diferente a la de la industria, ya que se usan masas velocidades muy bajas, las cuales pueden ocasionar resistencias externas importantes. A continuación se analizan los resultados experimentales relacionados con la hidrogenación selectiva en fase líquida del propino; la reacción es:



Se observa una fuerte influencia de la masa velocidad de la mezcla reaccionante sobre el comportamiento del reactor. Esta se manifiesta a la vez sobre la conversión y sobre la selectividad. El reactor opera contracorriente ascendente, lo que garantiza que todas las partículas catalíticas estén bañadas por el líquido. Se trata de un sistema de flujo bifásico donde la reacción química catalizada por un sólido es influida por uno o más fenómenos de transferencia de masa. Estas transferencias pueden situarse en tres etapas:

- transferencia del hidrógeno de la fase gaseosa hacia la fase líquida
- transferencia del hidrógeno del seno del líquido hacia la superficie del sólido
- transferencia de los hidrocarburos entre el sólido y el líquido.

La primera etapa para la interpretación de estos resultados es la identificación de la limitación preponderante.

El criterio que considera las diversas resistencias en serie no resulta de fácil aplicación debido a la imprecisión inherente a la determinación de k_s , K_L y A_L en un reactor en donde circulan dos fases. La velocidad de reacción puede escribirse como:

$$r_1 = \frac{C_{AL}}{\frac{1}{K_L} + \frac{1}{k_t C_{HS}}}$$

$$r_2 = \frac{C_{BL} + \frac{r_1}{k_L}}{\frac{1}{K_L} + \frac{1}{k_2 C_{HS}}}$$

$$C_{HS} = \frac{C_{HG}}{H_e} - \frac{r_1 + r_2}{k_H}$$



en donde:

r_1 y r_2 : velocidad de reacción referentes al $CH_3 \equiv$ y al $CH_3 =$
(mol/cm³ seg)

$K_L = K_L A_{LS}$: coeficiente de transferencia líquido sólido de los hidrocarburos (seg⁻¹).

$$K_H = \frac{1}{k_{1L} A_{GL}} + \frac{1}{k_{2L} A_{LS}} = \text{Coeficiente de transferencia global para el hidrógeno (seg}^{-1}\text{)}$$

K_{LH} : coeficiente de transferencia gas / líquido para el hidrógeno (cm/seg)

k_{2L} : coeficiente de transferencia líquido / sólido de los hidrocarburos (cmseg).

A_{LS} : área interfacial líquido-sólido (cm²/cm³)

A_{GL} : área interfacial gas-líquido (cm²/cm³)

C_{AL} : concentración del C_3 en la fase líquida (moles / cm³)

C_{BL} : concentración del C_3 en la fase líquida (moles / cm³)

C_{HG} : concentración de hidrógeno en el gas (moles / cm³)

C_{HS} : concentración del hidrógeno en el sólido (moles / cm³)

k_1, k_2 : constantes cinéticas para las reacciones de primer orden (seg⁻¹)

H_e : constante de Henry (adimensional)

Para la simplificación del problema se plantea la siguiente hipótesis

- orden de las reacciones igual a uno
- se desprecian las limitaciones difusionales intrapartícula; esto se justifica gracias a la estructura especial del catalizador (impregnado solo en la superficie).

Estas expresiones pueden ser utilizadas en las ecuaciones diferenciales que describen el comportamiento del lecho. Suponiendo un comportamiento de flujo pistón y si se desprecian las variaciones de volumen, el balance de materia puede escribirse:

- $F_L dC_{AL} = r_1 dV$
- $F_L dC_{BL} = (r_2 - r_1) dV$

Se sabe que el coeficiente K_H es sensiblemente proporcional a la masa velocidad del gas y esto se debe a que el área interfacial para realizar la transferencia gas-líquido es proporcional a esta corriente gaseosa, es decir, a la velocidad de flujo de los reactivos. Un aumento de la velocidad de flujo provoca un aumento proporcional en el área y esto hace aumentar el coeficiente de transferencia global del hidrógeno (K_H). En las unidades industriales, donde se trabaja a contra corriente descendente, esta dificultad no debe intervenir ya que se utilizan velocidades de flujo muy grandes que aminoran las resistencias a la trayectoria de masa, al aumentar K_L y K_H .

En estos reactores se presenta un problema adicional que es la tendencia a la segregación gas-líquido. Para evitarla es preciso buscar una distribución correcta del gas y del líquido a la entrada del reactor. La distribución deficiente puede conducir a un calentamiento local que a su vez provocaría la evaporación del líquido, aumentando la segregación en ciertos puntos. El comportamiento del reactor sería equivalente al de dos reactores operando en paralelo, el primero trabajando en fase gaseosa con grandes cantidades de hidrógeno y



conversiones elevadas pero con selectividades muy bajas, el segundo trabajando en fase líquida con conversiones muy pequeñas. El resultado global sería un reactor que no proporciona los requerimientos necesarios de conversión ni de selectividad.

3.8.12 Reactores perfectamente agitados

Los problemas de transferencia de masa en este tipo de reactores son difíciles de evaluar. Para calcular el coeficiente de transferencia gas-líquido no se cuenta con correlaciones empíricas adecuadas, aunque pueden usarse las presentadas para el lecho fijo como una extrapolación razonable; lo mismo puede decirse para el área interfacial, gas-líquido. En lo referente a la transferencia líquido-sólido, el área interfacial A_s puede determinarse por la siguiente ecuación:

$$A_s = \frac{6(1 - \epsilon)}{d_p}$$

En lo que se refiere a k_s , una estimación aproximada de su valor puede obtenerse de:

$$Sh = \frac{k_s d_p}{D} = 2$$

Sh = número de Sherwood

El valor de la velocidad relativa entre el fluido y el sólido, que aparece en el número de Peclet, puede estimarse a partir de la Ley de Stokes.

$$U_{term.} = \frac{g d_p^2 \Delta \rho}{18\mu}$$

en donde:

g = aceleración gravitacional

$\Delta \rho$ = diferencia de las masas específicas fluidos - sólido

1.8.12.1 Problemas hidrodinámicos

Para abordar estos problemas nuevamente se hace la distinción entre los sistemas monofásicos y los bifásicos.

3.8.13 Flujo monofásico

Los problemas que se presentan se estudian en dos partes:

- cálculo de las caídas de presión
- estudio de la distribución de los fluidos

La mejor correlación para una estimación de las caídas de presión es la que propone Ergun:



$$\frac{\Delta P}{L} = A \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \frac{\mu}{d_p^2} + B \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \frac{\mu^2 \rho}{d_p}$$

en donde:

ΔP : caída de presión

L: longitud del reactor

A, B: coeficiente de forma, para esferas:

A = 150

B = 1.75

3.8.14 Flujo bifásico

Tampoco se cuenta con correlaciones para calcular las caídas de presión y las condiciones de distribución adecuada de los flujos líquidos y gaseosos en estos lechos. Por experiencia se sabe que:

- la velocidad mínima del fluido debe ser 0.2 a 0.5 cm/seg;
- el distribuidor de la mezcla gas-líquido debe ser diseñado con gran cuidado.
- con respecto a las caídas de presión, debe usarse un valor mínimo de 70 g/cm²m.

3.8.15 Elección del reactor

Para la operación industrial de un catalizador sólido, el primer problema a resolver consiste en la selección del tipo de flujo más adecuado al sistema reaccionante. Si se elige un reactor perfectamente agitado, los problemas de estabilidad térmica del lecho catalítico pueden resolverse fácilmente. Si el catalizador debe trabajar en un medio líquido, en suspensión, su morfología y sus propiedades mecánicas deben adaptarse a este tipo de trabajo; es decir, debe ser resistente a la erosión y la abrasión.

Para los lechos fluidizados, los problemas de granulometría y de resistencia mecánica son aún más importantes. En este caso se necesita recurrir a una experimentación a escala piloto, no para estudiar la transformación para sí misma, sino para estudiar el comportamiento del sólido a fin de realizar una extrapolación a la escala industrial.

En los reactores tubulares, primero se examina el problema de las transferencias intrapartícula: si se tiene una resistencia importante, la dimensión de las partículas debe disminuirse para reducir la resistencia al máximo; sin llegar a casos extremos en los que las caídas de presión harían el proceso incosteable (partículas muy pequeñas); en especial para los lechos fijos, en donde el diámetro equivalente mínimo aceptable es de un milímetro. Los problemas térmicos deben también ser resueltos por alguno de los dos métodos ya vistos.

En flujo bifásico la distribución de la fase líquida en el lecho catalítico es de capital importancia. Los problemas de extrapolación son muy complejos y dependen de la representatividad de los resultados obtenidos a escala piloto. Es evidente que, en escala piloto, el paso lento de una delgada capa de líquido circulante con la fase gaseosa a contracorriente descendente, no puede satisfacerse debido a la longitud del reactor. Para obtener resultados más representativos es preferible hacer funcionar el reactor a contracorriente ascendente,



aunque se corra el riesgo de provocar un retromezclado y una distribución imperfecta de la fase gaseosa. Es necesario considerar la distribución del gas bajo la forma de una corriente de burbujas de diámetro aproximadamente igual a 3 mm, las cuales dentro de un lecho de partículas catalíticas ascienden a una velocidad del orden de 10 a 20 cm/seg: Estas observaciones permiten, para una reacción dada, tener una idea aproximada del aspecto de la corriente de burbujas y del valor del área interfacial A_L que controla la disolución del gas en el líquido.

Si los fenómenos térmicos son importantes, el lecho fijo clásico debe ser descartado y la selección tendría que hacerse entre el reactor multitubular y el lecho fluidizado. El reactor multitubular es generalmente más usado que el lecho fluidizado, ya que no tiene problemas de extrapolación puesto que la experimentación piloto se lleva a cabo dentro de un tubo unitario. Se puede mantener además el flujo pistón con las selectividades y conversiones adecuadas, mediante un control eficaz de temperatura que asegure la estabilidad térmica.

Este sistema posee por lo tanto los problemas inherentes al intercambio de calor y a la circulación del fluido portador de calor.

Los reactores de lecho fluidizado presentan la ventaja de la estabilidad térmica; su desventaja es la importancia que adquiere el retromezclado, ya que las características de un lecho fluido son semejantes a las del sistema perfectamente agitado, con las consecuencias desfavorables en cuanto a conversiones y selectividades.

En las consideraciones precedentes se ha puesto suficiente estabilidad del catalizador para mantener la misma duración de un ciclo entre dos regeneraciones. Si la duración del ciclo de regeneración es muy grande, es conveniente colocar dos o más reactores en paralelo, de tal manera que mientras uno esté en regeneración los otros se encuentren regenerando. Si el tiempo de regeneración es muy pequeño, es posible acoplar el reactor con un regenerador. El primero debe contar con dispositivos para poder cambiar el catalizador desactivado y para inyectar el fresco, ya sea en continuo o bien intermitentemente.

Cuando el catalizador debe circular en el interior del reactor (lechos catalíticos móviles, lentos o rápidos, fluidos, en suspensión, etcétera) es necesario que posea propiedades de resistencia mecánica y térmica apreciables, así como una morfología adaptada a su empleo. Considerando la erosión y la abrasión de los catalizadores en movimiento la forma esférica es evidentemente la mejor.

3.8.16 Esquema de la unidad

El esquema general del funcionamiento de toda la unidad catalítica es impuesto por las propiedades del catalizador, sino que también es necesario separar el producto del reactivo no transformado y/o recircular los reactivos.

3.8.16.1 Importancia de las propiedades del catalizador

La insuficiente selectividad ocasiona un consumo inútil de carga y obliga igualmente a implantar unidades de separación más complicadas, ya que los productos no deseados pueden ser más numerosos. Los productos no deseados pueden además envenenar el catalizador y afectar su estabilidad térmica así como la del reactor, si su formación es muy exotérmica.



Con respecto a la estabilidad, la falta de resistencia a ciertos venenos obliga a purificar los reactivos. Por ejemplo, la unidad de reformación catalítica debe ser precedida de la de hidrotratamiento, destinada a la eliminación de los compuestos sulfurosos, nitrogenados, oxigenados, así como de los que contengan plomo, arsénico o fósforo, quienes en mayor o menor grado son inhibidores del catalizador. El vapor de agua que provoca la eliminación del cloro (necesario para aumentar la acidez del soporte ácido y minimizar el reagrupamiento de los átomos de platino en cristales más grandes), debe eliminarse mediante el secado de los gases, haciéndolos pasar a través de tamices moleculares o alúmina. En el caso de la desintegración catalítica, se recomienda hidrotratar las cargas para eliminar los compuestos de níquel y ciertos aromáticos que aceleran el depósito de carbón sobre el catalizador, que es un inhibidor.

Cuando el envejecimiento es muy lento (lo cual es muy frecuente), sólo se utiliza un reactor, que se para periódicamente para regenerar el catalizador con el objeto de hacerle recuperar sus propiedades estructurales originales.

3.8.16.2 Importancia de las características termodinámicas y de las condiciones de operación

Para evitar un aumento incontrolable de la temperatura, en el caso de una reacción exotérmica, se debe enfriar el medio reaccionante no solamente por el reactivo frío, sino usando otro fluido. Se requiere entonces compresoras, bombas, reguladores, controladores, etcétera, es decir, el equipo necesario para efectuar la transferencia de calor. Si la reacción es endotérmica, se puede realizar en un reactor multitubular del tipo intercambiador, empleando un fluido portador de calor además del que se transfiere desde fuera del lecho catalítico.

La presión del sistema reaccionante se presta a consideraciones análogas. Las exigencias termodinámicas, las características cinéticas de la transformación, etcétera, pueden justificar que la reacción se lleve a cabo a presiones mayores que la atmosférica, esto implica la necesidad de equipos con mayores espesores de pared, capaces de resistir la presión requerida, además de los necesarios para alcanzarla, mantenerla y controlarla. La recuperación de estos factores sobre la economía del proceso es evidente. Algunos ejemplos de procesos catalíticos a presión se encuentran en reformación, hidrodésintegración, síntesis de amoníaco, metanol, etcétera.

3.8.17 Consideración final

Se han tratado de analizar los diversos problemas que se tienen al poner en operación un catalizador, y de recopilar para cada problema las soluciones técnicas habitualmente adoptadas. Todos estos problemas no son de la misma importancia: su jerarquía depende de la reacción involucrada. Además, esta jerarquía no debe estar únicamente basada sobre un análisis técnico de los problemas a resolver, sino que se debe tomar en cuenta también el impacto económico de cada una de las soluciones técnicas posibles sobre el catalizador, el reactor, las condiciones de operación etcétera. Finalmente, el esquema del proceso que se usará deberá corresponder a la unidad catalítica más económica.



CONCLUSIONES

Es importante que todas las asignaturas cuenten con recursos para su consulta, ya sea antología, notas del curso, manual, o con algún material didáctico específico de la misma, ya que ello le facilitara en mucho el trabajo a los estudiantes que la cursan puesto que aunque existe basta información bibliográfica, la mayor parte de los estudiantes necesitan un filtro que encamine correctamenete la información que van obteniendo. En algunas ocasiones la información no es de fácil acceso o se encuentran en un idioma distinto al que domina, además se necesitan solidas bases para su comprensión. Por ello es de vital importancia contar con material de comprensión básica para que el ingeniero en formación asiente bases solidas en las que posteriormente le serán de gran ayuda en la industria.

Es importante que se difunda el material en existencia ya que de lo contrario se continuaran con los graves problemas de rezago y deserción estudiantil. Asi mismo se le recomienda al estudiante una basta actualización en cuanto al tema, ya que como bien se sabe, la tecnología avanza a pasos agigantados, y con ello los avances en cuestion de la otimizacion de procesos y con ello de la ingeniería.



BIBLIOGRAFÍA

- Fogler, H.S., *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* 3ª ed.: Prentice Hall. México, 2001.
- Levenspiel, O., *Ingeniería de las reacciones químicas*. 3ª ed.: Limusa Wiley. México, 2004.
- Walas, S. M., *Reaction Kinetics for Chemical Engineers*, Mc Graw Hill, Nueva York, 19859.
- González Velasco, J.R. et al. *Cinética química aplicada*. Madrid: Síntesis. España, 1999.
- Smith, J.M., *Chemical engineering kinetics*. McGraw-Hill, New York, 1978.
- Amundson, N. R. y L. Lapidus, *Chemical Reactor Theory: a Review*, PHI, Nueva York, 1977.
- Carberry, J. J., *Chemical and catalytic Reaction Engineering*, Mc Graw Hill, Nueva York, 1976.
- Petersen, E. E., *Chemical Raactor Analysis*, PHI, Nueva Jersey, 1965.

CONSULTAS ELECTRÓNICAS

- <http://estifsalinas26.blogspot.mx/2011/11/los-medios-didacticos-en-el-proceso.html> (MAYO 2016)
- <http://www.trabajosocial.unam.mx/dirs/Titula/tesis/Lineamientos/lineamientosdocencia.pdf> (AGOSTO 2016)
- http://www.ecured.cu/index.php/Material_did%C3%A1ctico (AGOSTO 2016)
- <https://sites.google.com/site/bioingenieriauv15/unidad-2-biorreactores-y-su-aplicacion/2-5-aplicaciones-de-los-biorreactores> (SEPTIEMBRE 2016)