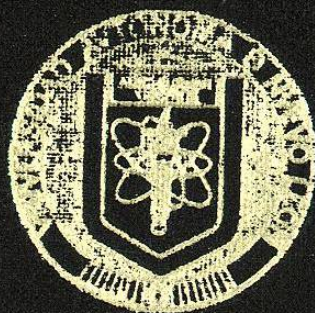


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA
Y ELECTRICA



MODELO CINETICO DE REACCIONES
CATALITICAS EN PELETS

TESIS

QUE PRESENTA

LIC. GERARDO TAMEZ TORRES

EN OPCION AL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L.,

AGOSTO DE 1991

TM

Z5853

.M2

FIME

1991

T3



1020070620

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

**FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA
Y ELECTRICA**



**MODELO CINETICO DE REACCIONES
CATALÍTICAS EN PELETS**

T E S I S

QUE PRESENTA

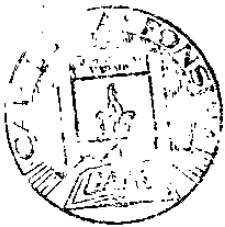
LIC. GERARDO TAMEZ TORRES

**EN OPCION AL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, T.M.L.,

AGOSTO DE 1991

TM
ZS853
. M2
FIME
1991
T3



FONDO TESIS

163705

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA

MODELO CINETICO DE REACCIONES CATALITICAS EN PELETS

TESIS

QUE PRESENTA

LIC. GERARDO TAMEZ TORRES

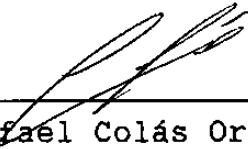
EN OPCION AL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L.
AGOSTO DE 1991




Dr. Raúl Fuentes Samaniego

Asesor



Dr. Rafael Colás Ortiz

Revisor



Dr. Luis R. Fariás Martínez

Revisor

DEDICATORIA

Deseo dedicar este trabajo a mis padres, con todo mi cariño.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer al personal docente y administrativo del Doctorado en Ingeniería de Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León por el apoyo que me brindaron durante mis estudios.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado para el estudio de la Maestría.

A los profesores y condiscípulos del Doctorado en Ingeniería de Materiales que de una u otra manera participaron en mi formación.

A los Drs. Rafael Colás, Luis R. Farías y Carlos Guerrero, quienes revisaron el borrador de este trabajo e hicieron valiosos comentarios para mejorar la presentación del mismo.

Finalmente, un agradecimiento muy especial a mi asesor, el Dr. Raúl Fuentes Samaniego, por la dedicación y el apoyo que me ha brindado, así como por sus orientaciones y consejos que tanto han influido en mi formación académica, profesional y personal.

RESUMEN

El presente trabajo es un estudio acerca de la cinética de las reacciones catalíticas heterogéneas del tipo gas-sólido. En primer lugar se hace un repaso de los principios de transferencia de masa: difusión ordinaria, coeficientes de difusión para gases, difusión de gases en sólidos porosos, coeficientes de transporte de masa y transferencia de masa por convección. Se cubren, además, algunos aspectos fundamentales de cinética química: velocidad de reacción, catálisis, adsorción, isoterma de Langmuir y factor de eficiencia de una reacción. En seguida se estudia la reacción catalítica heterogénea gas-sólido $A \rightarrow B$, donde A y B son gases, que ocurre en el interior de un catalizador esférico poroso. Se obtienen la velocidad de transferencia de masa entre el catalizador y una corriente externa de gas, la distribución de concentración del gas dentro del pelet y la velocidad de la reacción que ocurre en la superficie interna del catalizador. Finalmente se analizan los efectos que sobre lo anterior tienen las variables de las que depende la reacción (presión, difusividad, coeficiente de transporte de masa y eficiencia de la reacción) y, partiendo de los resultados anteriores, se describe la manera de inferir expresiones que describan la cinética de reacciones más complicadas que la que aquí se presenta.

CONTENIDO

	Pág.
Dedicatoria	i
Agradecimientos	ii
Resumen	iii
Indice de figuras	vi
Lista de símbolos	viii
Introducción	x
Cap.	
I. Transferencia de masa	1
Definiciones fundamentales	1
Difusión ordinaria	3
Coeficientes de difusión para gases	4
Difusión de gases en sólidos porosos	6
Balance de materia general	9
Coeficientes de transporte de materia	13
Análisis adimensional para obtener el coeficiente de transporte	16
II. Cinética química	19
Principios de cinética de reacción	19
Catálisis	22
Adsorción	25
Isoterma de Langmuir	27
Difusión y reacción química en un catalizador poroso .	29
III. Modelo cinético de reacción en un catalizador poroso . .	37
Planteamiento del problema	37
Adsorción y reacción química	40
Difusión en poros	43
Transferencia de masa entre la corriente de gas y el pelet	45

IV. Resultados del modelo	48
Resultados	48
Generalización de los resultados	62
Recomendaciones	63
V. Conclusiones	64
Referencias	66

INDICE DE FIGURAS

Fig.		Pág.
1.1.	Elemento diferencial de volumen	10
1.2.	Esquema de la transferencia de materia de A y B desde una corriente descendente de líquido a una corriente gaseosa ascendente de A y B en un tubo vertical	14
2.1.	Partícula esférica de un catalizador poroso	30
2.2.	Poros del catalizador en los que tienen lugar la difusión y la reacción química	31
2.3.	Factor de eficiencia de una reacción catalítica heterogénea en un catalizador esférico poroso como función del módulo de Thiele	36
3.1.	Representación esquemática de las etapas que ocurren en la reacción $A \rightleftharpoons B$	39
4.1.	Velocidad de reacción en el interior del catalizador como función de la presión	50
4.2.	Fracciones molares de A y B como funciones del radio normalizado del pelet. Módulo de Thiele = 1	54
4.3.	Fracciones molares de A y B como funciones del radio normalizado del pelet. Módulo de Thiele = 2	55
4.4.	Fracciones molares de A y B como funciones del radio normalizado del pelet. Módulo de Thiele = 4	56
4.5.	Fracciones molares de A y B como funciones del radio normalizado del pelet. Módulo de Thiele = 8	57
4.6.	Velocidad de transferencia de masa hacia el pelet como función de la difusividad del gas en los poros del catalizador cuando el coeficiente de transporte de masa es infinito	60

Fig.

Pág.

4.7.	Velocidad de transferencia de masa hacia el pelet como función del coeficiente de transporte a través de la película de gas estática cuando el coeficiente de difusión del gas dentro de los poros del catalizador es grande	61
------	--	----

LISTA DE SIMBOLOS

Minúsculas:

a	Area superficial (L^2).
f	Función.
g	Supraíndice: gas.
h	Coefficiente de transporte de masa (L/t).
i	Subíndice: especie química.
j	Subíndice: especie química.
k	Constante de equilibrio de una reacción química.
r	Coordenada radial (L).
s	Sitio vacante.
t	Tiempo (t).
v	Volumen (L^3).
x	Coordenada cartesiana.
x_i	Fracción molar de la especie i .
y	Coordenada cartesiana.
z	Coordenada cartesiana.

Mayúsculas:

A	Subíndice: especie química. Area (L^2).
B	Subíndice: especie química.
C	Concentración molar (moles/ L^3).
D	Difusividad (L^2/t).
E	Energía (ML^2/t^2).
G	Velocidad de transferencia de masa (M/t).
I	Constante de integración.
J	Flujo molar (moles/ $L^2 t$).
K_i	Constantes de equilibrio en reacciones químicas (unidades variables).
L	Longitud de poros (L).
M	Peso molecular (M/mol).
N	Magnitud de flujo molar (moles/ $L^2 t$).
P	Presión (M/Lt^2).

R	Radio de una esfera (L).
	Constante universal de los gases ($ML^2/t^2T \text{ mol}$).
S	Area superficial (L^2).
T	Temperatura (T).
U	Velocidad promedio (L/t).
V	Volumen (L^3).
Z	Distancia (L).

Vectores:

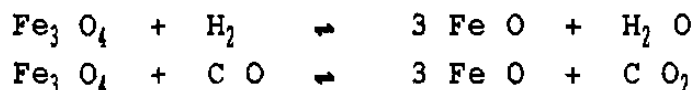
\vec{j}	Flujo de masa (M/tL^2).
\vec{n}	Flujo de masa (M/tL^2).
\vec{v}	Velocidad (L/t).
\vec{J}	Flujo molar (moles/ tL^2).
\vec{N}	Flujo molar (moles/ tL^2).

Griegas:

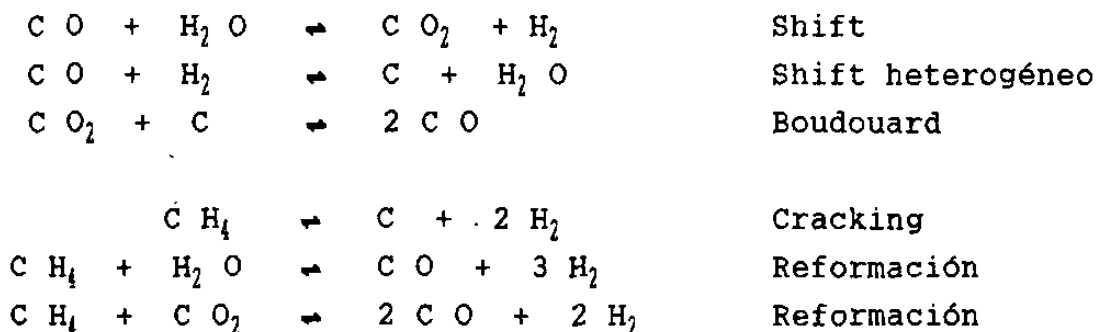
β	Velocidad de una reacción química (moles/ tL^3).
γ	Constante de velocidad de una reacción química (unidades variables).
ϵ	Porosidad.
η	Factor de eficiencia.
θ	Fracción de área superficial.
λ	Trayectoria libre media de una molécula gaseosa (L).
μ	Módulo de Thiele modificado.
ρ	Densidad (M/L^3).
τ	Tortuosidad.
ϕ	Módulo de Thiele.
χ	Variable de referencia.
ω_i	Fracción de masa de la especie i.
Δ	Diferencia.

INTRODUCCION

En el presente trabajo se hace un estudio de la cinética de la reacción $A \rightarrow B$ que ocurre en el interior de un catalizador poroso de forma esférica, donde A y B son dos gases que forman parte de una corriente gaseosa que fluye alrededor del catalizador. Este problema surge a partir de un estudio del proceso de reducción directa de un lecho de pelets de mineral de hierro empleando gases reductores. En dicho proceso ocurren reacciones químicas que pueden clasificarse en dos grupos distintos: reacciones de reducción y reacciones entre los gases catalizadas por los pelets. Suponiendo un modelo topoquímico de reducción en tres etapas, dentro del primer grupo de reacciones se encuentran las siguientes:



Las reacciones que forman parte del grupo de las reacciones catalíticas son:



y reacciones de "cracking" y reformación de etano, propano y butano

similares a las del metano.

El número de reacciones involucradas en el proceso hace imposible poder encontrar soluciones analíticas que expresen la cinética de las reacciones catalíticas arriba mencionadas, pues para ello deben encontrarse primero las difusividades de cada gas en la mezcla multicomponente, resolver después las ecuaciones de difusión para cada uno de los gases considerados en forma simultánea y luego hallar los mecanismos correctos por medio de los cuales ocurren cada una de las quince reacciones catalíticas, además de descubrir la influencia de cada mecanismo de reacción sobre los otros.

Una solución numérica del problema es posible, pero resulta impráctica, pues dado que el número de operaciones que deben realizarse es muy elevado, aún una computadora tardaría meses en llegar a ella. Otra alternativa sería resolver el problema de una sola reacción catalítica, lo más sencilla posible, considerando todos los aspectos de difusión y catálisis y estudiar a fondo la solución obtenida para después, con ayuda de esto, tratar de inferir las soluciones para reacciones más complicadas. Esta última alternativa es el objetivo del presente trabajo.

Para el análisis del modelo de cinética en catalizadores que se propone en este trabajo se han tomado en cuenta los fenómenos de difusión a través de la película estática de gas alrededor del pelet, la difusión del gas dentro de los poros de éste y las reacciones químicas en las paredes de los poros considerando la teoría de los centros activados. En el análisis se supone que las reacciones son de primer orden, y se obtienen, como resultados, ecuaciones que expresan la velocidad de transferencia de masa hacia el pelet, las distribuciones de composición del gas dentro de los poros del mismo y la velocidad de la reacción en el interior del catalizador. Dichos resultados, analizados con cuidado, permiten profundizar en el entendimiento de los mecanismos que intervienen en las reacciones catalíticas heterogéneas y proporcionan las bases que permiten proponer ecuaciones que describirían reacciones más

complicadas. La validez de las expresiones obtenidas por este medio debe hacerse comparando la información que éstas proporcionan con datos obtenidos de manera experimental.

Es importante hacer notar que la metodología expuesta en el presente trabajo para el estudio de las reacciones catalíticas es perfectamente general, pudiendo emplearse en otros procesos industriales además del proceso de reducción directa.

La Tesis está organizada de la siguiente manera: en el capítulo I se cubren algunos aspectos fundamentales de transferencia de masa, principalmente difusión de gases y coeficientes de transporte de masa. En el capítulo II se presentan algunos conceptos básicos de cinética química y se consideran los principios de las reacciones catalíticas heterogéneas. En el capítulo III se resuelve el problema arriba mencionado y, finalmente, en el capítulo IV se analizan los resultados encontrados para conocer la influencia de las variables físico-químicas que intervienen en la reacción y se propone una manera de construir expresiones que describan la cinética de reacciones más complicadas.

CAPITULO I

TRANSFERENCIA DE MASA

En este capítulo se cubren algunos aspectos de la teoría de transporte de masa necesarios para analizar el problema de la cinética de reacción de gases en el interior de catalizadores porosos. Se presentan algunas definiciones fundamentales, se hace una discusión acerca de los coeficientes de difusión para gases, se discuten las teorías de difusión ordinaria y de difusión de gases en sólidos porosos, se efectúa un balance de materia general para obtener la ecuación de continuidad válida para sistemas binarios y se discute el tema de los coeficientes de transporte a través de interfases y su obtención a partir de un análisis adimensional.

DEFINICIONES FUNDAMENTALES.

La concentración de las especies en un sistema de varios componentes puede expresarse de diferentes formas. Algunas de ellas son las siguientes: la concentración de masa, ρ_i , que es la masa de la especie i por unidad de volumen de solución; la concentración molar, $C_i = \rho_i/M_i$, que es el número de moles de la especie i por unidad de volumen de solución (M_i es el peso molecular de la especie i); la fracción de masa, $\omega_i = \rho_i/\rho$, que es la concentración de masa de la especie i dividida por la densidad total de la solución; y la fracción molar, $x_i = C_i/C$, que es la concentración molar de la especie i dividida por la densidad molar total de la solución. Por solución se designa una mezcla gaseosa, líquida o sólida que forma una sola fase.

En una mezcla que difunde, las distintas especies químicas se mueven con velocidades diferentes. Se llama \vec{v}_i a la velocidad de la especie i con respecto a ejes coordenados estacionarios. Por lo tanto, la velocidad media de masa para una mezcla de n componentes

se define de la siguiente forma:

$$\vec{v} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i \vec{v}_i}{\sum_{i=1}^n \rho_i} \quad (1.1)$$

Obsérvese que $\rho \vec{v}$ es la velocidad local con que la masa atraviesa una sección unitaria colocada perpendicularmente a la velocidad \vec{v} . De igual forma se puede definir la velocidad media molar local \vec{v}^* :

$$\vec{v}^* = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \vec{v}_i}{\sum_{i=1}^n C_i} \quad (1.2)$$

Obsérvese que $C \vec{v}^*$ es la velocidad local con la que los moles atraviesan una sección unitaria colocada perpendicularmente a la velocidad \vec{v}^* .

En sistemas de flujo tiene, generalmente, más interés la velocidad de una determinada especie con respecto a \vec{v} o \vec{v}^* que con respecto a un eje de coordenadas estacionario, y con este propósito se definen las velocidades de difusión:

$$\begin{aligned} \vec{v}_i - \vec{v} &= \text{velocidad de difusión de } i \text{ con respecto a } \vec{v} \\ \vec{v}_i - \vec{v}^* &= \text{velocidad de difusión de } i \text{ con respecto a } \vec{v}^* \end{aligned}$$

Estas velocidades de difusión representan el movimiento del componente i con respecto al movimiento local de la corriente del fluido.

La densidad de flujo de masa (o molar) de la especie i es una

magnitud vectorial que representa la masa (o moles) de la especie i que cruza la unidad de área por unidad de tiempo. El movimiento puede estar referido a unas coordenadas estacionarias, a la velocidad media molar local \vec{v}^* , o a la velocidad media de masa \vec{v} . Por lo tanto, las densidades de flujo de masa y molar relativas a coordenadas estacionarias son

$$\begin{aligned} \vec{n}_i &= \rho_i \vec{V}_i && \text{de masa} \\ \vec{n}_i &= C_i \vec{V}_i && \text{molar} \end{aligned}$$

Las densidades de flujo de masa y molar relativas a la velocidad media de masa \vec{v} , son

$$\begin{aligned} \vec{J}_i &= \rho_i (\vec{V}_i - \vec{v}) && \text{de masa} \\ \vec{J}_i &= C_i (\vec{V}_i - \vec{v}) && \text{molar} \end{aligned}$$

y las densidades de flujo de masa y molar relativas a la velocidad media molar \vec{v}^* , son

$$\begin{aligned} \vec{J}_i^* &= \rho_i (\vec{V}_i - \vec{v}^*) && \text{de masa} \\ \vec{J}_i^* &= C_i (\vec{V}_i - \vec{v}^*) && \text{molar} \end{aligned}$$

Desde el punto de vista matemático, cualquiera de las seis notaciones anteriores de la densidad de flujo sirve para tratar todos los problemas de difusión, pero cada una de ellas tiene ciertas ventajas y de hecho se encuentran todas ellas en la bibliografía. Por conveniencia del autor en el presente trabajo se utilizan únicamente las definiciones hechas en términos de cantidades molares.

DIFUSION ORDINARIA.

El transporte molecular de materia, o difusión ordinaria, se describe mediante la ecuación de Fick, la cual establece que el flujo molar del componente i por unidad de área de sección transversal perpendicular a la dirección del flujo es proporcional

a su gradiente de concentración. Lo anterior se expresa como

$$J_i = -CD \frac{dx_i}{dz} \quad (1.3)$$

donde J_i es el flujo molar de i en la dirección Z con respecto al sistema en movimiento con la velocidad media de masa, C es la concentración molar, x_i la fracción molar o fuerza impulsora y D una constante de proporcionalidad definida como el coeficiente de difusión, con las unidades (longitud²/tiempo). Según esta expresión observamos que la especie i se difunde en la dirección en que disminuye la concentración de i . El coeficiente de difusión en la presencia de un gradiente de concentración como está dado en la ecuación (1.3) se denota coeficiente intrínseco o interdifusional.

La discusión anterior implica que debe existir un gradiente antes de que la difusión se lleve a cabo. Sin embargo, esto no tiene que ser así. Esto se demuestra por el movimiento al azar de una sola molécula de la especie i a través de un gas i . Aunque esto es un proceso de difusión, en este caso no ocurrirá una transferencia de masa neta de i . El coeficiente de difusión de i hacia sí mismo se llama autodifusión.

COEFICIENTES DE DIFUSION PARA GASES.

Los coeficientes de difusión se pueden deducir para gases ideales usando la discusión simplificada que a continuación se presenta. De la teoría cinética de gases^[1], se supone que el coeficiente de difusión es directamente proporcional a la velocidad molecular media y a la trayectoria libre media, λ .

$$D \propto \bar{U} \lambda \quad (1.4)$$

Para un gas ideal, el movimiento de la molécula se supone

totalmente aleatorio, con la trayectoria libre media λ , la cual es inversamente proporcional tanto al área de sección transversal promedio, A , como a la densidad numérica, n , de todas las moléculas en un volumen determinado. Ya que la densidad numérica de un gas ideal varía directamente con la presión e inversamente con la temperatura, la trayectoria libre media llega a ser

$$\lambda \propto \frac{1}{nA} \propto \frac{T}{PA} \quad (1.5)$$

Pero la velocidad molecular media se relaciona con la temperatura y el peso molecular de la molécula mediante la expresión

$$\bar{U} \propto \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (1.6)$$

donde \bar{U} es la velocidad media y M es el peso molecular. Así, para un sistema binario se pueden combinar las ecuaciones anteriores y ampliar para producir

$$D_{AB} \propto \frac{T}{PA} \sqrt{\frac{T}{M_A} + \frac{T}{M_B}} \quad (1.7)$$

o bien

$$D_{AB} = \frac{K'T^{3/2}}{PA_{prom}} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (1.8)$$

donde A_{prom} es el área de sección transversal promedio de ambos tipos de moléculas y K' es una constante de proporcionalidad.

Varias ecuaciones semiempíricas similares a la anterior se han deducido usando la teoría cinética de gases como base. De ellas, la

más recomendada es la propuesta por Fuller^[2]. Su ecuación, que resulta del ajuste de una curva a los datos experimentales asequibles, es

$$D_{AB} = \frac{1.0 \times 10^{-9} T^{1.75}}{P [(\Sigma v)_A^{1/3} + (\Sigma v)_B^{1/3}]^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (1.9)$$

donde D_{AB} tiene las unidades m^2/s ; T es la temperatura absoluta, °K; y la presión P está dada en atmósferas. Los volúmenes de difusión, Σv , son la suma de los volúmenes atómicos de todos los elementos de cada molécula. Se reporta que la ecuación de Fuller predice difusividades dentro del 7% respecto a valores experimentales y se puede usar tanto para gases polares como nopolares.

DIFUSION DE GASES EN SOLIDOS POROSOS.

La difusión a través de materiales porosos por lo común se describe como una difusión ordinaria, como una difusión Knudsen, o como una difusión superficial, y se ha encontrado que juega un papel importante en reacciones catalizadas. La difusión ordinaria ocurre cuando el diámetro del poro del material es grande en comparación con la trayectoria libre media de las moléculas del gas. El transporte molecular a través de los poros, cuando estos son pequeños en comparación con la trayectoria libre media del gas, se describe como la difusión tipo Knudsen. La difusión superficial es el tercer tipo de mecanismo para el transporte molecular en materiales porosos y se ha encontrado que es el más difícil de caracterizar. En la difusión superficial, las moléculas se adsorben sobre la superficie del material y después se transportan de un lugar a otro en la dirección de decrecimiento de la concentración.

Para la difusión de Knudsen, las moléculas chocan más a menudo con las paredes del poro que con otras moléculas. Al colisionarse, los átomos se adsorben de manera instantánea en la superficie y

después se desorben de una manera difusa. Como resultado de las frecuentes colisiones con la pared del poro, el transporte de la molécula se impide. El coeficiente de difusión de Knudsen se puede predecir a partir de la teoría cinética de gases al relacionar el diámetro del poro y la trayectoria libre media del gas por la expresión

$$D_{A,K} = \frac{\bar{U}d}{3} \quad (1.10)$$

donde \bar{U} es la velocidad de la molécula de gas y d es el diámetro del poro. Para poros rectos, redondos, la difusividad es^[3]

$$D_{A,K} = 97.0 r \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad (1.11)$$

donde

r = radio del poro, m,

T = temperatura, °K,

$D_{A,K}$ = coeficiente de difusión de Knudsen, m²/s,

M_A = peso molecular del componente A.

El radio medio del poro se puede evaluar de la densidad de bulto, el área superficial del sólido poroso y la porosidad por la expresión

$$r = \frac{2e}{S\rho_b} = \frac{2V_p}{S} \quad (1.12)$$

donde

S = área superficial del sólido poroso, m²/kg,

ρ_b = densidad de bulto de la partícula sólida kg/m³

V_p = volumen de poro específico del sólido, m³/kg,

ϵ = porosidad del sólido.

Con objeto de considerar el camino tortuoso de la molécula y la porosidad del material, una difusividad de Knudsen efectiva se puede expresar así:

$$D_{A,K,\epsilon} = D_{A,K} \frac{\epsilon}{\tau} \quad (1.13)$$

donde τ es el factor de tortuosidad relacionado con la trayectoria de la molécula. La difusión de bulto (en el seno del sistema) también contribuye al transporte molecular total a través de los poros, pero también disminuye a causa de la porosidad de la partícula y de la longitud del camino a lo largo del cual la molécula viaja. La difusividad de bulto efectiva se puede describir en términos del coeficiente de difusión ordinario por la ecuación

$$D_{AB,\epsilon} = D_{AB} \frac{\epsilon}{\tau} \quad (1.14)$$

Existen casos obvios donde las difusiones en el seno del sistema y Knudsen contribuyen al coeficiente de difusión efectivo. Para la autodifusión, la difusividad efectiva en un material poroso se puede escribir así

$$\frac{1}{D_{A,\epsilon}} = \frac{1}{D_{A,K,\epsilon}} + \frac{1}{D_{AB,\epsilon}} \quad (1.15)$$

En sólidos porosos, en los cuales la transferencia toma lugar en un principio por la difusión de Knudsen, la difusividad efectiva se puede usar para estimar la tortuosidad. Aunque los coeficientes de difusión ordinaria para gases están influenciados de manera significativa por la presión, los coeficientes de difusión de Knudsen son independientes de la presión como se demuestra por la Ec. (1.11). Lo anterior se explica por el hecho de que en la

difusión Knudsen el radio del poro es menor que la trayectoria libre media de las moléculas, estando ésta afectada directamente por la presión. El punto hasta el cual la difusividad efectiva depende de la presión es una función de las magnitudes relativas de las difusividades de bulto y de Knudsen. Los coeficientes de difusión de Knudsen característicos pueden ser un orden de magnitud más pequeños que los coeficientes de bulto para gases, particularmente a bajas presiones.

BALANCE DE MATERIA GENERAL.

A continuación se aplica la ley de conservación de la materia de la especie A a un elemento de volumen $\Delta x \Delta y \Delta z$ (Fig. 1.1), fijo en el espacio, a través del cual fluye una mezcla binaria de A y B. Dentro de este elemento se puede producir A con una velocidad β_A (masa/volumen tiempo). Las distintas contribuciones al balance de materia son

- a) velocidad de variación de la masa de A con el tiempo en el elemento de volumen

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z \tag{1.16}$$

- b) entrada de A a través de la cara situada en x

$$n_{Ax}|_x \Delta y \Delta z \tag{1.17}$$

- c) salida de A a través de la cara situada en x + Δx

$$n_{Ax}|_{x+\Delta x} \Delta y \Delta z \tag{1.18}$$

- d) velocidad de producción de A por reacción química

$$\beta_A \Delta x \Delta y \Delta z \tag{1.19}$$

También existen términos de entrada y salida en las direcciones Y y z. Escribiendo el balance completo de materia, dividiendo por

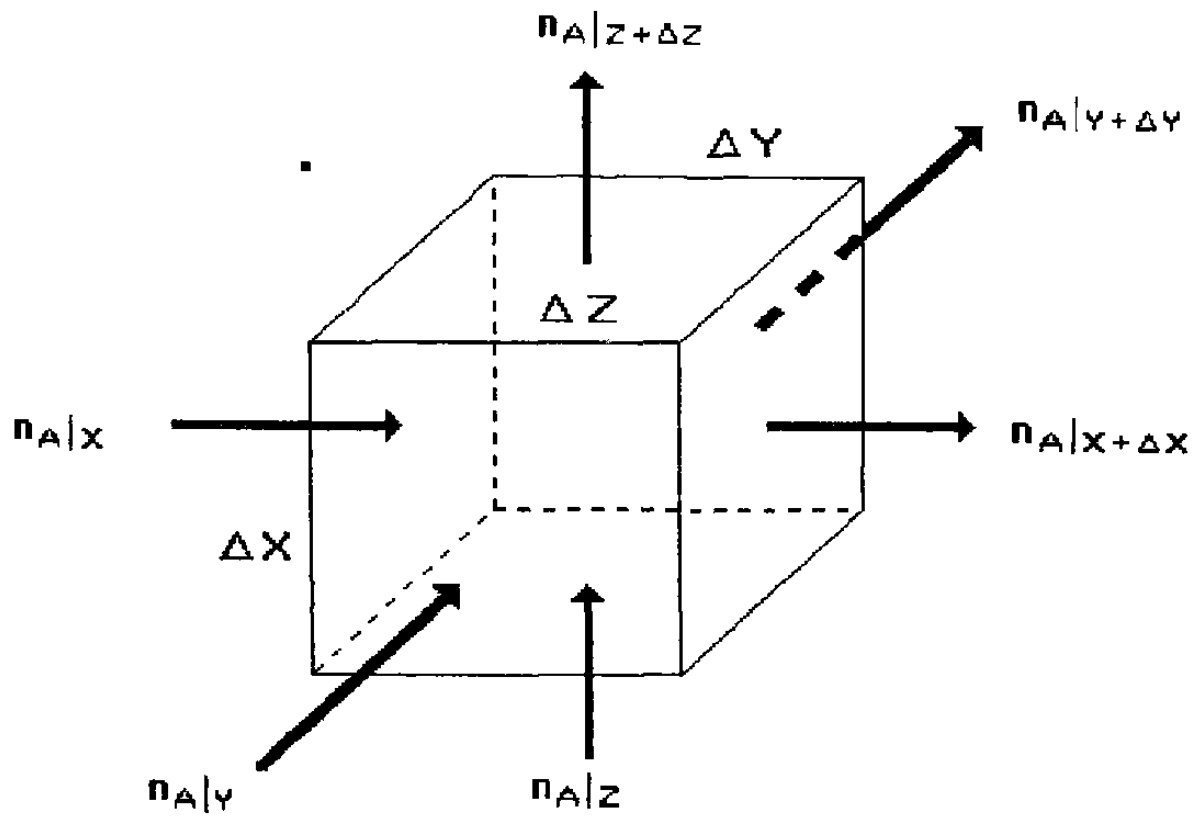


Fig. 1.1 Elemento diferencial de volumen.

$\Delta x \Delta y \Delta z$ y haciendo tender a cero el elemento de volumen, se obtiene

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \frac{\partial n_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial n_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial n_{Az}}{\partial z} = \beta_A \quad (1.20)$$

Esta es la ecuación de continuidad para el componente A de una mezcla binaria, que describe la variación de la concentración de A con respecto al tiempo para un punto fijo en el espacio. Esta variación resulta del movimiento de A y de las reacciones químicas que dan lugar a A. Las magnitudes n_{Ax} , n_{Ay} , n_{Az} , son los componentes rectangulares del vector densidad de flujo de materia $\vec{n}_A = \rho_A \vec{v}_A$. La Ec. (1.20) puede expresarse en notación vectorial

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + (\nabla \cdot \vec{n}_A) = \beta_A \quad (1.21)$$

La equivalente ecuación de continuidad para el componente B es

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} + (\nabla \cdot \vec{n}_B) = \beta_B \quad (1.22)$$

La suma de estas dos ecuaciones conduce a

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (1.23)$$

que es la ecuación de continuidad para la mezcla y que es la misma ecuación de continuidad que se aplica a un fluido puro. Para obtener la Ec. (1.23) se ha aplicado la relación $\vec{n}_A + \vec{n}_B = \rho \vec{v}$ así como la ley de la conservación de la materia expresada en la forma $\beta_A + \beta_B = 0$.

El desarrollo anterior podría hacerse igualmente en función de unidades molares. Si β_A^t es la velocidad molar de producción de A

por unidad de volumen, la ecuación molar análoga a la Ec. (1.21) es

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + (\nabla \cdot \vec{N}_A) = \beta_A^* \quad (1.24)$$

De igual forma, para el componente B se tiene

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} + (\nabla \cdot \vec{N}_B) = \beta_B^* \quad (1.25)$$

Sumando estas dos ecuaciones se obtiene

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (C\vec{v}^*) = (\beta_A^* + \beta_B^*) \quad (1.26)$$

para la ecuación de continuidad de la mezcla. Para obtener esta expresión se ha utilizado la relación $\vec{N}_A + \vec{N}_B = C\vec{v}^*$. Sin embargo, como en general el número de moles no se conserva, no se puede tomar $(\beta_A^* + \beta_B^*)$ igual a cero, salvo que se produzca un mol de B por cada mol de A que desaparezca (o viceversa). Obsérvese, finalmente, que la Ec. (1.26) se transforma en

$$(\nabla \cdot \vec{v}^*) = \frac{1}{C} (\beta_A^* + \beta_B^*) \quad (1.27)$$

para un fluido de densidad molar constante C.

Las Ecs. (1.21) y (1.24) son formas útiles para obtener perfiles de concentración. Con el fin de hallar las ecuaciones generales utilizadas para describir la difusión binaria, se reemplazan las densidades de flujo \vec{n}_A y \vec{N}_A por las expresiones adecuadas que contienen los gradientes de concentración. Sustituyendo formas apropiadas de la ley de Fick en las ecuaciones mencionadas, se obtienen las siguientes ecuaciones de difusión

binaria, que son totalmente equivalentes:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_A \vec{v}) = \nabla \cdot (\rho D_{AB} \nabla \omega_A) + \beta_A \quad (1.28)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot (C_A \vec{v}^*) = \nabla \cdot (C D_{AB} \nabla x_A) + \beta_A^* \quad (1.29)$$

Cualquiera de estas dos ecuaciones describe los perfiles de concentración en un sistema binario de difusión. La única restricción es que sea en ausencia de difusión térmica, de presión y forzada. Las Ecs. (1.28) y (1.29) son válidas para sistemas de densidad total variable (ρ o C), y difusividad variable (D_{AB}).

COEFICIENTES DE TRANSPORTE DE MATERIA.

A continuación se presenta un análisis del movimiento de materia a través de una interfase. La interfase puede ser una verdadera fase límite o una pared porosa. La transferencia puede tener lugar en presencia de dos especies o bien en un fluido puro. En la mayor parte de los sistemas de transferencia de materia intervienen mezclas cuya composición varía, y en estos casos los coeficientes de transporte de materia constituyen un medio conveniente de presentar los datos experimentales para diseño.

Considérese el flujo de una corriente A y B a lo largo de una superficie de transferencia de materia $y = 0$, a través de la cual las especies A y B penetran en la corriente con velocidades locales N_{A0} y N_{B0} moles/(unidad de área)(unidad de tiempo). En la Fig. 1.2 se representa un sistema típico que muestra la forma en que se aplican a un caso concreto los términos que se utilizan aquí. N_{A0} y N_{B0} son los componentes de las densidades de flujo \vec{N}_A y \vec{N}_B en la interfase, medidas hacia el interior de la fase considerada. El

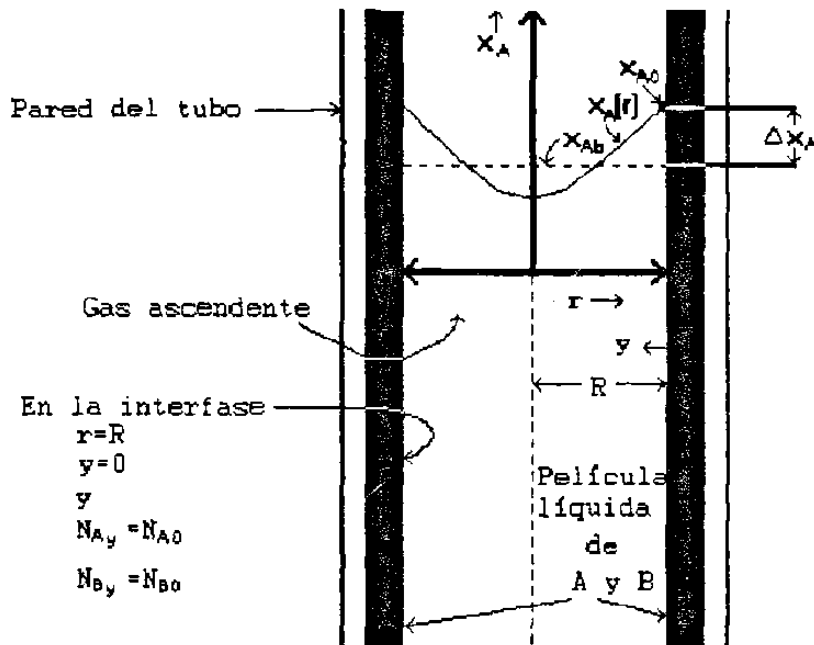


Fig. 1.2 Esquema de la transferencia de materia de A y B desde una corriente descendente de líquido a una corriente gaseosa ascendente de A y B en un tubo vertical.

movimiento de cada especie a través de la interfase puede expresarse como la suma de una contribución difusional y una contribución de flujo global. En este caso la contribución difusional es proporcional al gradiente de concentración en la pared, y, por consiguiente, deberá ser aproximadamente proporcional a una diferencia característica de concentración, ΔC_A , entre la del fluido en la superficie y en la corriente global. Por otra parte, la contribución debida al flujo global puede tener lugar sin ninguna diferencia de composición. Según esto, parece conveniente definir el coeficiente de transporte de materia, h' , en función de la velocidad de difusión de ambas especies en dirección normal a la interfase:

$$J_{Ay}^*|_{y=0} = -J_{By}^*|_{y=0} = h' \Delta C_A \quad (1.30)$$

Expresando esto en función de las densidades de flujo molares N_{A0} y N_{B0} , se obtiene

$$N_{A0} - x_{A0} (N_{A0} + N_{B0}) = h' C \Delta x_A \quad (1.31)$$

$$N_{B0} - x_{B0} (N_{A0} + N_{B0}) = h' C \Delta x_B \quad (1.32)$$

siendo $x_{A0} = 1 - x_{B0}$ la fracción molar de la especie A del lado de la interfase correspondiente a la corriente.

Sustituyendo x_B por $1 - x_A$, la Ec. (1.31) se transforma en la Ec. (1.32), de forma que sólo es necesaria una de ellas y el valor de h' es el mismo cualquiera que sea la ecuación que se utilice.

El coeficiente de transporte h' depende intrínsecamente de la velocidad de transferencia de materia. Este efecto se debe a la distorsión de los perfiles de velocidad y concentración que se produce a causa de los flujos de A y B a través de la interfase.

En el límite de pequeñas velocidades de transferencia de

materia N_{A0} y N_{B0} , puede despreciarse la distorsión de los perfiles de velocidad y concentración debido a la transferencia de materia. Para esta condición límite, es conveniente definir un coeficiente de transporte de materia mediante la ecuación

$$\lim_{\substack{N_{A0} \rightarrow 0 \\ N_{B0} \rightarrow 0}} \left[\frac{N_{A0} - x_{A0} (N_{A0} + N_{B0})}{C \Delta x_A} \right] = h \quad (1.33)$$

Para velocidades de transferencia de materia relativamente bajas se puede introducir en la Ec. (1.31) h en vez de h' , es decir, despreciar la corrección de h' debida a la velocidad de transferencia de materia. La diferencia entre h y h' puede apreciarse también comparando la forma de las correlaciones adimensionales siguientes^[4]:

$$\frac{hD}{D_{AB}} = \text{una función de } Re, Sc \text{ y la geometría} \quad (1.34)$$

$$\frac{h'D}{D_{AB}} = \text{una función de } Re, Sc, \frac{N_{A0} + N_{B0}}{h}, \text{ y la geometría}$$

donde Re es el número de Reynolds y Sc es el número de Schmidt. La mayor parte de las correlaciones existentes para transferencia de materia por convección forzada pueden expresarse según la forma de la Ec. (1.34).

ANÁLISIS ADIMENSIONAL PARA OBTENER EL COEFICIENTE DE TRANSPORTE.

Cuando se intenta determinar los coeficientes de transporte de masa en forma experimental, se tienen que identificar e investigar las variables pertinentes que describan el proceso físico. Por ejemplo, considérese el caso de una transferencia de masa convectiva forzada que resulta cuando un fluido fluye sobre una

superficie sólida. Las variables que contribuyen a la transferencia global son la velocidad U , la viscosidad μ , la densidad ρ , la difusividad de masa D_{AB} , un coeficiente de transporte de masa convectivo desde la superficie h y una longitud característica L . En forma funcional, la transferencia de masa se puede expresar como

$$f(U, \mu, \rho, D_{AB}, h, L) = 0 \quad (1.36)$$

Las determinaciones experimentales de cómo cada una de las variables anteriores afectan a la transferencia de masa serían en extremo difícil y llevarían tiempo. Sin embargo, las variables anteriores se pueden arreglar en grupos adimensionales pertinentes que reducen la cantidad de datos necesarios para describir el proceso.

Los grupos adimensionales que describen la transferencia de masa convectiva se pueden determinar al usar el teorema pi de Buckingham^[5], el cual establece que el número de grupos adimensionales independientes que se pueden formar al combinar las variables físicas del problema, es igual al número de variables físicas menos el número de dimensiones fundamentales que se requieren para expresar las cantidades físicas. Expresando los grupos adimensionales como $\pi_1, \pi_2, \text{etc.}$, la relación para esos grupos se puede expresar como $f(\pi_1, \pi_2, \text{etc.}) = 0$.

Utilizando el teorema anterior, la relación funcional que se obtiene para la transferencia de masa por convección es

$$f(Sh, Re, Sc) = 0 \quad (1.37)$$

donde Sh, Re y Sc son los números de Sherwood, Reynolds y Schmidt, respectivamente, y están definidos como

$$Sc = \frac{hL}{D_{AB}} \quad (1.38)$$

$$Re = \frac{U\rho L}{\mu} = \frac{UL}{\nu} \quad (1.39)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad (1.40)$$

Ahora se pueden correlacionar datos experimentales en términos de las agrupaciones anteriores en lugar de las seis variables originales. Aunque el análisis dimensional no proporciona una información específica acerca de la naturaleza de la función, identifica los parámetros pertinentes que se pueden estudiar para reducir esfuerzos experimentales.

La transferencia de masa en lechos empacados se ha estudiado para varios gases y líquidos. Yoshida^[6] presenta las siguientes correlaciones:

$$\frac{Sh}{ReSc^{1/3}} = 0.91\psi Re^{-0.51} \quad (Re < 50) \quad (1.41)$$

$$\frac{Sh}{ReSc^{1/3}} = 0.61\psi Re^{-0.41} \quad (Re > 50) \quad (1.42)$$

donde la geometría del empaque en el lecho se caracteriza por el factor de forma ψ . Para esferas $\psi = 1$.

CAPITULO II

CINETICA QUIMICA

En el presente capítulo se cubren algunos aspectos fundamentales de cinética química. Se presentan los principios de cinética de reacción y se hace una breve exposición acerca de los catalizadores y el fenómeno de adsorción. Se resuelve, además, un problema donde se analiza la difusión de gases en un catalizador poroso considerando reacciones químicas.

PRINCIPIOS DE CINETICA DE REACCION.

La cantidad de un cierto componente A que se convierte o produce por unidad de tiempo y por unidad de cantidad de una variable de referencia χ en un sistema que reacciona químicamente se define como la velocidad de reacción β_A .

$$\beta_A = \frac{1}{\chi} \frac{dN_A}{dt} \quad (2.1)$$

Por definición, β_A es negativa si A se refiere al reactante, mientras que es positiva si A es un producto de la reacción. La cantidad de sustancia N_A se expresa en moles, aunque las unidades de masa también son aceptables. La variable de referencia χ en reacciones homogéneas entre fluidos normalmente es el volumen del fluido en reacción V o el volumen del reactor. Al tratar con sistemas heterogéneos la masa de sólido W , así como la superficie del sólido S , pueden tomar el lugar de χ en reacciones del tipo sólido-fluido, mientras que el área interfacial de contacto sustituye a χ en reacciones fluido-fluido. Cuando el volumen de un sistema fluido que reacciona permanece constante, la Ec. (2.1) se simplifica de la siguiente manera

$$\beta_A = \frac{dC_A}{dt} \quad (2.2)$$

donde C_A es la concentración del componente A y t es el tiempo.

Una expresión de velocidad de reacción general para el componente i puede escribirse como

$$\beta_i = f(C, T, P, m) . \quad (2.3)$$

Aquí C representa las concentraciones de los componentes de la reacción, T es la temperatura y P es la presión total; m incluye otros parámetros diferentes a C , T y P , que deben tomarse en cuenta, especialmente en reacciones heterogéneas (por ejemplo, parámetros que tienen influencia en las características de transporte de materia y energía, que se discuten más adelante). La expresión de velocidad para una reacción simple irreversible en términos de las concentraciones de los componentes de la reacción A, B, C, . . . , E, es

$$-\beta_A = \gamma C_A^a C_B^b C_C^c \dots C_E^e \quad (2.4)$$

La constante de proporcionalidad γ en la Ec. (2.4) se denomina velocidad de reacción específica o simplemente constante de velocidad. γ depende marcadamente de la temperatura. La presión y la presencia de catalizadores también afectan γ . Las unidades y el valor de γ varían con el componente específico al que γ se refiere, el orden de la reacción y las unidades de C . El orden de la reacción es la suma de los exponentes de la Ec. (2.4), los cuales se determinan empíricamente y no necesariamente son enteros. El orden de la reacción puede también referirse a los componentes de reacción individuales; por ejemplo, a-ésimo orden con respecto a A, etc.

La dependencia en la temperatura de la expresión de velocidad se considera en la constante de velocidad a través de la ecuación de Arrhenius:

$$\gamma = Ae^{-E/RT} \quad (2.5)$$

En esta ecuación A se denomina factor de frecuencia y tiene las mismas unidades que γ . E es la energía de activación, que Arrhenius definió como la cantidad de energía en exceso respecto al nivel de energía promedio que los reactantes deben tener con el fin de que la reacción proceda. Algunos factores que afectan E son la presión y la presencia de catalizadores.

Se dice que una reacción es reversible cuando la conversión de reactantes a productos está lejos de haberse completado cuando se ha logrado el equilibrio, y la reacción inversa se vuelve importante. Así, para la siguiente reacción reversible



la velocidad neta de desaparición del componente A puede describirse como

$$-\beta_A = \gamma C_A C_B - \gamma' C_D C_E \quad (2.7)$$

γ es la constante de velocidad cuando la reacción procede hacia la derecha y γ' es la constante de velocidad para la reacción inversa. Si el sistema en reacción es una solución ideal (es decir, que las actividades son proporcionales a las concentraciones) la siguiente relación se cumple en el equilibrio:

$$\frac{C_D C_K}{C_A C_B} = \frac{Y}{Y'} = K = \text{constante de equilibrio} \quad (2.8)$$

CATALISIS

La catálisis generalmente se refiere a los procesos químicos en los que las velocidades de las reacciones químicas están sujetas a la influencia de sustancias que pueden o no modificarse químicamente durante la reacción, pero que generalmente no son reactantes ni productos finales. Tales sustancias se denominan catalizadores. Básicamente se considera que un catalizador forma un compuesto intermedio con alguno de los reactantes, el cual a su vez interactúa con otros reactantes para formar el producto deseado y regenerar el catalizador. De este modo, un catalizador permite que una reacción proceda a una velocidad más alta por un mecanismo que requiere una energía de activación más baja en comparación con una reacción no catalizada. Un catalizador puede también alterar los diversos mecanismos de una reacción para alcanzar la distribución de productos deseada.

Se acostumbra clasificar la catálisis en dos categorías principales: reacciones catalíticas homogéneas y heterogéneas. En el primer grupo de reacciones el catalizador forma una fase homogénea con la mezcla de reacción, mientras que en el segundo grupo el catalizador existe como una fase distinta a la mezcla de reacción.

Las características generales de los catalizadores pueden resumirse como sigue:

1. Un catalizador permanece inalterado al concluir la reacción, pero puede participar en etapas intermedias para incrementar la velocidad neta. El catalizador acelera la reacción

proporcionando otros posibles mecanismos para la formación de productos, siendo la energía de activación de cada etapa inferior a la de la reacción homogénea (no catalítica).

2. Cuando una reacción puede ocurrir por más de un mecanismo, un catalizador puede exhibir selectividad, favoreciendo un mecanismo sobre los otros. Esta situación normalmente trae como consecuencia una distribución de productos diferente a la que se obtendría por otros mecanismos. Una aplicación apropiada de catalizadores puede acelerar la reacción deseada mientras que reacciones indeseables son retardadas.

3. La velocidad de una reacción es proporcional a la concentración de catalizadores. Para las reacciones catalizadas por sólidos, el área superficial del catalizador y la concentración de los llamados centros activos o sitios catalíticos (lugares de elevada actividad química sobre la superficie) se vuelven importantes.

4. En una reacción reversible el catalizador acelera tanto la reacción directa como la reacción inversa. Así, la composición en equilibrio del sistema de reacción es el mismo que el de un sistema no catalizado.

5. En una reacción autocatalítica, en la cual uno de los productos de reacción actúa como catalizador, una pequeña cantidad del producto debe estar presente para iniciar la reacción. Una gráfica de conversión contra tiempo para este tipo de reacción resulta en una curva característica con forma de S.

La secuencia de etapas de que está formada una reacción en fase fluida catalizada por un sólido es la siguiente:

1. Difusión de reactantes desde el fluido global hasta la superficie externa del catalizador y en el interior de los poros de éste.

2. Adsorción (quimisorción) de los reactantes en puntos interiores de la partícula catalítica.

3. Reacción de los reactantes adsorbidos en las superficies para formar productos.

4. Desorción de los productos hacia la fase fluida que se encuentra cerca de las superficies.

5. Difusión de los productos a través de los poros y desde la superficie exterior hacia la fase fluida global.

La importancia relativa de las cinco etapas de un proceso catalítico para controlar la velocidad neta de la reacción depende de muchos factores distintos. Normalmente sólo algunas de estas etapas gobiernan la velocidad total y las otras etapas pueden despreciarse o combinarse de alguna manera. El hecho de que estas etapas no necesariamente ocurren en serie o en paralelo frecuentemente hace imposible combinarlas por medios sencillos.

Cada una de las cinco etapas de un proceso catalítico está influenciada por uno o más factores, entre los cuales están los siguientes:

1. Factores de la dinámica de fluidos; por ejemplo, velocidad de masa.

2. Propiedades del catalizador; por ejemplo, tamaño de partícula, porosidad y dimensiones de poro y características superficiales.

3. Características difusivas de los reactantes y productos en el fluido.

4. Requerimientos de la energía de activación para la adsorción y desorción de los reactantes y productos en el fluido.

5. Energía de activación de la reacción que ocurre en la superficie.

6. Factores térmicos; por ejemplo, temperatura y características de transferencia de calor.

Así, por ejemplo, las etapas 1 y 5 están gobernadas principalmente por los factores 1, 2 y 3; mientras que las etapas 2 y 4 están dominadas por los factores 2, 4 y 6. Los factores 2, 5 y 6 influyen en la etapa 3.

ADSORCION

La adsorción consiste en la transferencia de un material desde una fase hasta una superficie, donde se enlaza mediante fuerzas intermoleculares. Aunque por lo regular la adsorción se asocia con la transferencia desde un gas o líquido hasta una superficie sólida, también se presenta la transferencia desde un gas hasta una superficie líquida. La sustancia que se concentra en la superficie se define como el adsorbato y el material sobre el cual éste se acumula se define como el adsorbente.

Para estudiar la transferencia de masa hacia la superficie de un adsorbente se requiere de información que describa su capacidad de equilibrio. Estos datos, que se obtienen a temperatura constante, se llaman isotermas de adsorción. A partir de las curvas de avance se obtiene una descripción de la velocidad de transferencia de masa al adsorbente. Estas curvas se logran pasando un fluido que contenga el adsorbato a través de una columna llena con el adsorbente seleccionado y midiendo la concentración de salida.

Al considerar un adsorbente es muy importante tomar en cuenta los tipos de soluto y solvente que actúan en el proceso de adsorción, ya que éstos se relacionan con los tipos de enlaces que

se forman entre el sólido y el fluido. Dependiendo de dichos enlaces, la adsorción se describe como adsorción física o como adsorción química o quimisorción.

La adsorción física se presenta cuando el adsorbato se adhiere a la superficie mediante fuerzas de van der Waals (o sea, mediante fuerzas de dispersión y coulombicas). No obstante que se puede presentar un desplazamiento de electrones, éstos no se comparten entre el adsorbente y el adsorbato. Durante el proceso de adsorción se libera una cantidad de calor, que se describe como el calor de adsorción. Dado que esta cantidad de calor liberada por la adsorción física (0.5 - 5 kcal/mol) es aproximadamente igual al calor de condensación, la adsorción física a menudo se describe como un proceso de condensación. Como se espera, la cantidad de materia adsorbida en forma física se incrementa conforme disminuye la temperatura de adsorción. La naturaleza de las fuerzas de la adsorción física es tal que se acumularán capas múltiples de adsorbato sobre la superficie del adsorbente.

La principal diferencia entre la adsorción física y la de tipo químico es la naturaleza del enlace que se forma entre la molécula adsorbida y la superficie adsorbente. La quimisorción se caracteriza por una compartición de electrones entre el adsorbente y el adsorbato que da por resultado la liberación de una cantidad de calor que es casi igual al calor de reacción (5 - 100 kcal/mol). A causa de la compartición de electrones con la superficie, los materiales químicamente adsorbidos se restringen a la formación de una monocapa. No obstante que las adsorciones química y física se caracterizan por diferentes efectos térmicos, no existe un lineamiento claro entre los dos mecanismos de adsorción. A menudo, un gran desplazamiento de la nube electrónica hacia el adsorbente y la compartición de electrones producen casi los mismos efectos de calor.

Existen dos clases de quimisorción: la de tipo activada y, menos frecuentemente, la no activada. La quimisorción activada significa que la velocidad varía con la temperatura de acuerdo con

una energía de activación finita dada en la ecuación de Arrhenius. Sin embargo, en algunos sistemas, la quimisorción se verifica con gran rapidez, lo que sugiere una energía de activación cercana a cero. A ésta se le llama quimisorción no activada. Es frecuente que para un determinado sistema gas-sólido la quimisorción inicial sea no activada, mientras que las últimas etapas del proceso son lentas y dependen de la temperatura (adsorción activada).

ISOTERMA DE LANGMUIR.

Langmuir^[7] propuso un modelo que describe en forma cuantitativa el volumen de gas adsorbido sobre una superficie abierta. Su modelo, que se puede clasificar por su aplicación en la adsorción localizada de recubrimiento de monocapa, tiene en cuenta las siguientes consideraciones:

1. Todos los sitios del sólido tienen la misma actividad para la adsorción.
2. No hay interacción entre las moléculas adsorbidas.
3. Toda la adsorción se presenta por medio del mismo mecanismo y cada complejo del adsorbente tiene la misma estructura.
4. El grado de adsorción es inferior a una capa monomolecular sobre la superficie.

En un sistema de una superficie sólida y un gas, las moléculas de éste chocarán continuamente con la superficie y una fracción de ellas se adherirá. Sin embargo, debido a sus energías cinéticas rotacional y vibracional, las moléculas más energéticas se desprenderán continuamente de la superficie. De esta forma, se establecerá un equilibrio, de manera tal que la velocidad a la cual las moléculas chocan con la superficie y permanecen en ella por una cantidad apreciable de tiempo, se equilibrará exactamente con la velocidad a la que las moléculas se desprenden de la superficie.

La velocidad de adsorción β_a será igual al número de colisiones β_c de las moléculas de gas con la superficie por

segundo, multiplicada por un factor F que representa la fracción de las moléculas que chocan y que se adhieren. A una temperatura fija, el número de colisiones será proporcional a la presión P del gas (o a su concentración), y la fracción F será constante. Por tanto, la velocidad de adsorción por unidad de superficie limpia (es decir, que no posee material adsorbido) será $\beta_c F$. Esto es igual a γP , donde γ es una constante que involucra a la fracción F y a la proporcionalidad entre β_c y P .

Puesto que la adsorción se limita a capas monomoleculares, la superficie puede dividirse en dos partes: la fracción θ cubierta por una capa monomolecular de moléculas adsorbidas y la fracción $1 - \theta$ que está descubierta. Ya que solamente pueden adsorberse las moléculas que golpean la superficie no cubierta del catalizador, la velocidad de adsorción por unidad de superficie total será proporcional al factor $(1 - \theta)$; esto es,

$$\beta_a = \gamma P(1 - \theta) \quad (2.9)$$

La velocidad de desorción será proporcional a la fracción θ de la superficie cubierta y está dada por la expresión

$$\beta_d = \gamma' \theta \quad (2.10)$$

La cantidad adsorbida en el equilibrio se obtiene igualando β_a y β_d y calculando θ . El resultado, llamado isoterma de Langmuir, es

$$\theta = \frac{\gamma P}{\gamma' + \gamma P} = \frac{KP}{1 + KP} = \frac{v}{v_m} \quad (2.11)$$

donde $K = \gamma/\gamma'$ es la constante de equilibrio de adsorción, expresada en unidades de (presión)⁻¹. La fracción θ es proporcional al volumen de gas adsorbido, v , puesto que la adsorción es inferior a una capa monomolecular. Por tanto, la Ec. (2.11) puede ser

considerada como una relación entre la presión del gas y el volumen adsorbido. Esto se indica escribiendo $\theta = v/v_s$, donde v_s es el volumen adsorbido cuando todos los centros activos están cubiertos, esto es, cuando hay una capa monomolecular completa.

DIFUSION Y REACCION QUIMICA EN UN CATALIZADOR POROSO.

A continuación se utilizan el balance de materia aplicado a una envoltura y la primera ley de Fick con el fin de describir la difusión en el interior de una partícula esférica de un catalizador poroso. No se intenta describir la difusión en el interior del camino tortuoso de los huecos, sino la difusión "media" de la especie química en función de un coeficiente efectivo de difusión.

Considérese concretamente una partícula esférica de un catalizador poroso de radio R (véase la Fig. 2.1). Esta partícula se encuentra en un reactor catalítico que es atravesado por una corriente gaseosa que contiene la sustancia reaccionante A y el producto de reacción B . En las inmediaciones de la partícula catalítica que se considera se supone que la concentración de A es C_{As} moles por unidad de volumen. La especie A difunde a través del camino tortuoso existente en el catalizador y se convierte en B en la superficie del mismo (véase la Fig. 2.2).

Se comienza aplicando un balance de materia para la especie A a una envoltura esférica de espesor Δr situada en el interior de una partícula catalítica:

$$N_{Ar}|_r \cdot 4\pi r^2 - N_{Ar}|_{r+\Delta r} \cdot 4\pi (r+\Delta r)^2 + \beta_A \cdot 4\pi r^2 \Delta r = 0 \quad (2.12)$$

En esta expresión $N_{Ar}|_r$ es el número de moles de A que pasan en la dirección r a través de una superficie esférica imaginaria situada a una distancia r del centro de la esfera. El término de generación $\beta_A 4\pi r^2 \Delta r$ expresa el número de moles de A que se producen por reacción química en la envoltura de espesor Δr . Dividiendo por $4\pi \Delta r$

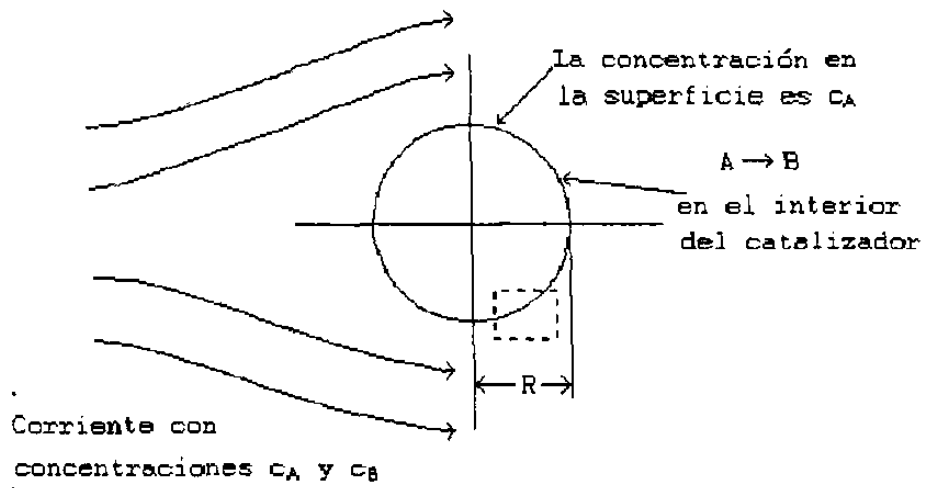


Fig. 2.1 Partícula esférica de un catalizador poroso. Véase en la Fig. 2.2 una ampliación del recuadro.

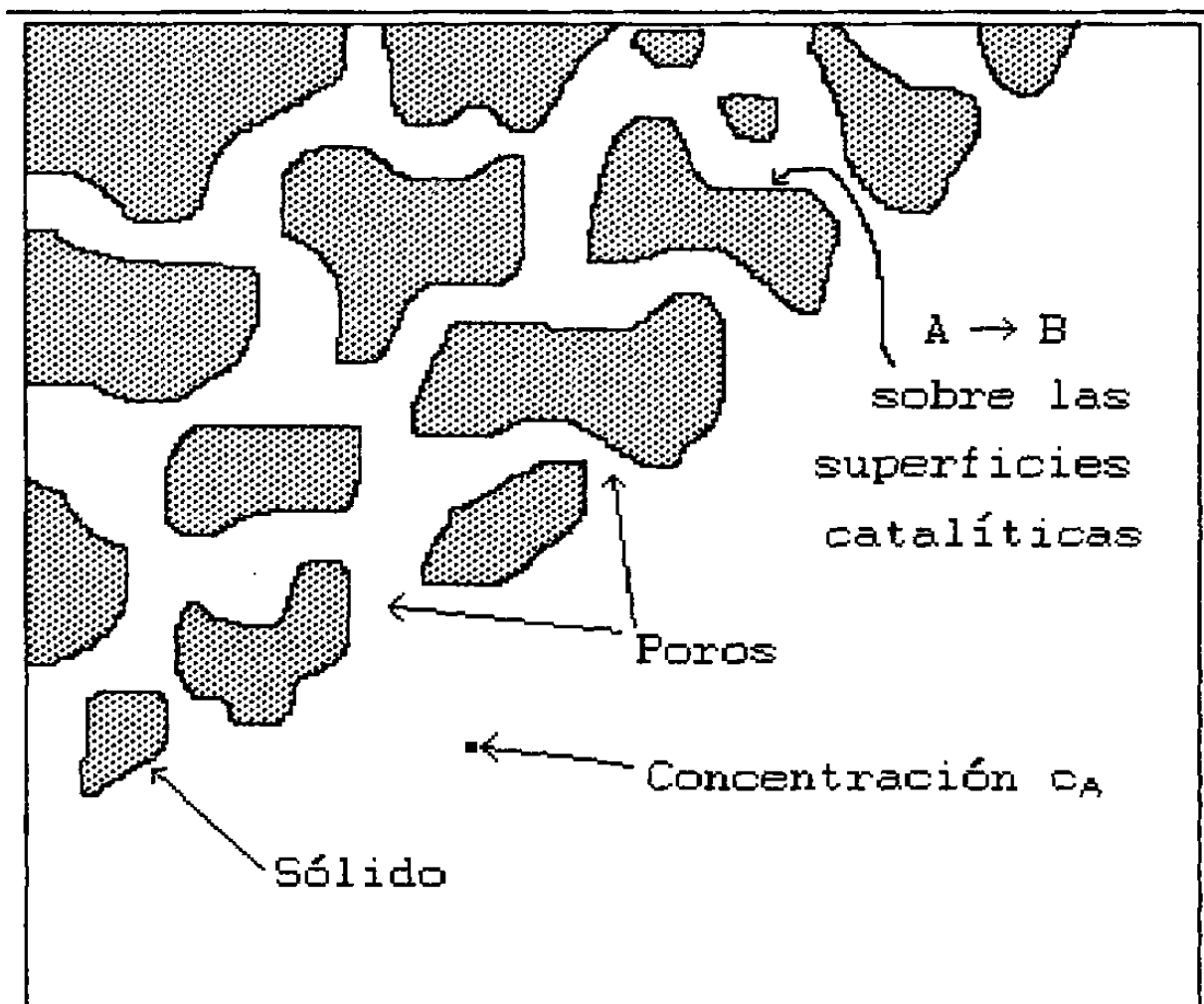


Fig. 2.2 Poros del catalizador en los que tienen lugar la difusión y la reacción química.

y tomando $\Delta r \rightarrow 0$, se obtiene

$$\lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{(r^2 N_{Ar})|_{r+\Delta r} - (r^2 N_{Ar})|_r}{\Delta r} = r^2 \beta_A \quad (2.13)$$

o bien

$$\frac{d}{dr} (r^2 N_{Ar}) = r^2 \beta_A \quad (2.14)$$

Teniendo en cuenta que el medio es granular y no homogéneo, el proceso de límites que se ha efectuado está en contradicción con la representación física. Por lo tanto, los símbolos N_{Ar} y β_A de la Ec. (2.14) no pueden interpretarse como magnitudes que poseen un valor representativo de un punto, sino valores medios de un pequeño entorno del punto considerado (este entorno es pequeño con respecto a la dimensión R pero grande con relación a los pasadizos existentes en el interior de la partícula porosa).

Se puede definir una "difusividad efectiva" para la especie A en el medio poroso mediante la expresión

$$N_{Ar} = -D_A \frac{dC_A}{dr} \quad (2.15)$$

en la que C_A es la concentración del gas A contenido entre los poros. La difusividad efectiva D_A puede medirse experimentalmente, y, en general, depende de la presión y la temperatura así como también de la estructura de los poros del catalizador. El mecanismo real de difusión en poros es como se discutió en el capítulo I.

Introduciendo la Ec. (2.15) en la Ec. (2.14), considerando la difusividad constante, se llega a

$$-D_A \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dC_A}{dr} \right] = \beta_A \quad (2.16)$$

Considérese ahora el caso en el que la especie A desaparece de acuerdo con una reacción química de primer orden en la superficie catalítica que forma las "paredes" de los pasadizos tortuosos. Sea a el área de la superficie catalítica disponible por unidad de volumen (sólidos + huecos). Por lo tanto, $\beta_A = -\gamma'' a C_A$, y la Ec. (2.16) se transforma en

$$D_A \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dC_A}{dr} \right] = \gamma'' a C_A \quad (2.17)$$

Esta ecuación se resuelve con las condiciones de frontera $C_A = C_{As}$ para $r = R$ y $C_A < \infty$ para $r = 0$. Las ecuaciones diferenciales en las que aparece el operador $(1/r^2) (d/dr) [r^2(d/dr)]$ pueden simplificarse frecuentemente mediante un cambio de variable del tipo $C_A/C_{As} = f(r)/r$. Después de sustituir esta nueva variable en la Ec. (2.17) y reorganizando se obtiene:

$$\frac{d^2 f}{dr^2} = \left[\frac{\gamma'' a}{D_A} \right] f \quad (2.18)$$

Esta es una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden con coeficientes constantes. Su solución general, que contiene dos constantes de integración, es

$$\frac{C_A}{C_{As}} = \frac{C_1}{r} \cosh \sqrt{\frac{\gamma'' a}{D_A}} r + \frac{C_2}{r} \sinh \sqrt{\frac{\gamma'' a}{D_A}} r \quad (2.19)$$

Aplicando las condiciones límite se obtiene, finalmente

$$\frac{C_A}{C_{As}} = \frac{R}{r} \frac{\sinh \sqrt{\gamma'' a / D_A} r}{\sinh \sqrt{\gamma'' a / D_A} R} \quad (2.20)$$

En los estudios de cinética y catálisis química interesa generalmente conocer la densidad de flujo molar N_{As} , o el flujo molar W_{As} en la superficie $r = R$:

$$W_{As} = 4\pi R^2 N_{As} = -4\pi R^2 D_A \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R} \quad (2.21)$$

Utilizando la Ec. (2.20) se encuentra que

$$W_{As} = 4\pi R D_A C_{As} \left[1 - \sqrt{\frac{\gamma'' a}{D_A}} R \coth \sqrt{\frac{\gamma'' a}{D_A}} R \right] \quad (2.22)$$

Esta ecuación expresa la velocidad de conversión (moles/seg) de A a B en una partícula catalítica de radio R, en función de los procesos difusionales que tienen lugar.

Si la superficie catalíticamente activa estuviese toda ella expuesta a la corriente de concentración C_A , la especie A no tendría que difundir a través de los poros hasta un sitio de reacción, y la velocidad molar de conversión vendría dada por el producto de la superficie disponible por la velocidad de reacción superficial:

$$W_{A0} = \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) (a) (-\gamma'' C_{As}) \quad (2.23)$$

Dividiendo la Ec. (2.22) por la Ec. (2.23), se obtiene

$$\eta_A = \frac{3}{\phi^2} (\phi \coth \phi - 1) \quad (2.24)$$

donde η_A es el denominado factor de eficiencia, que es el valor por el que hay que multiplicar W_{A0} para tener en cuenta la resistencia a la difusión del proceso global de conversión, y

$$\phi = \sqrt{\frac{\gamma''_a}{D_A} R} \quad (2.25)$$

es un número adimensional llamado módulo de Thiele modificado. La Fig. 1 muestra una curva del factor de eficiencia como función del módulo de Thiele.

El módulo de Thiele se obtuvo originalmente al estudiar la difusión de un gas y su reacción química dentro de un poro cilíndrico de longitud L ^[8]. En este caso el módulo de Thiele es

$$\phi = \sqrt{\frac{\gamma}{D} L} \quad (2.26)$$

donde γ es el coeficiente cinético para la reacción química del gas en la superficie del poro y D es la difusividad del gas.

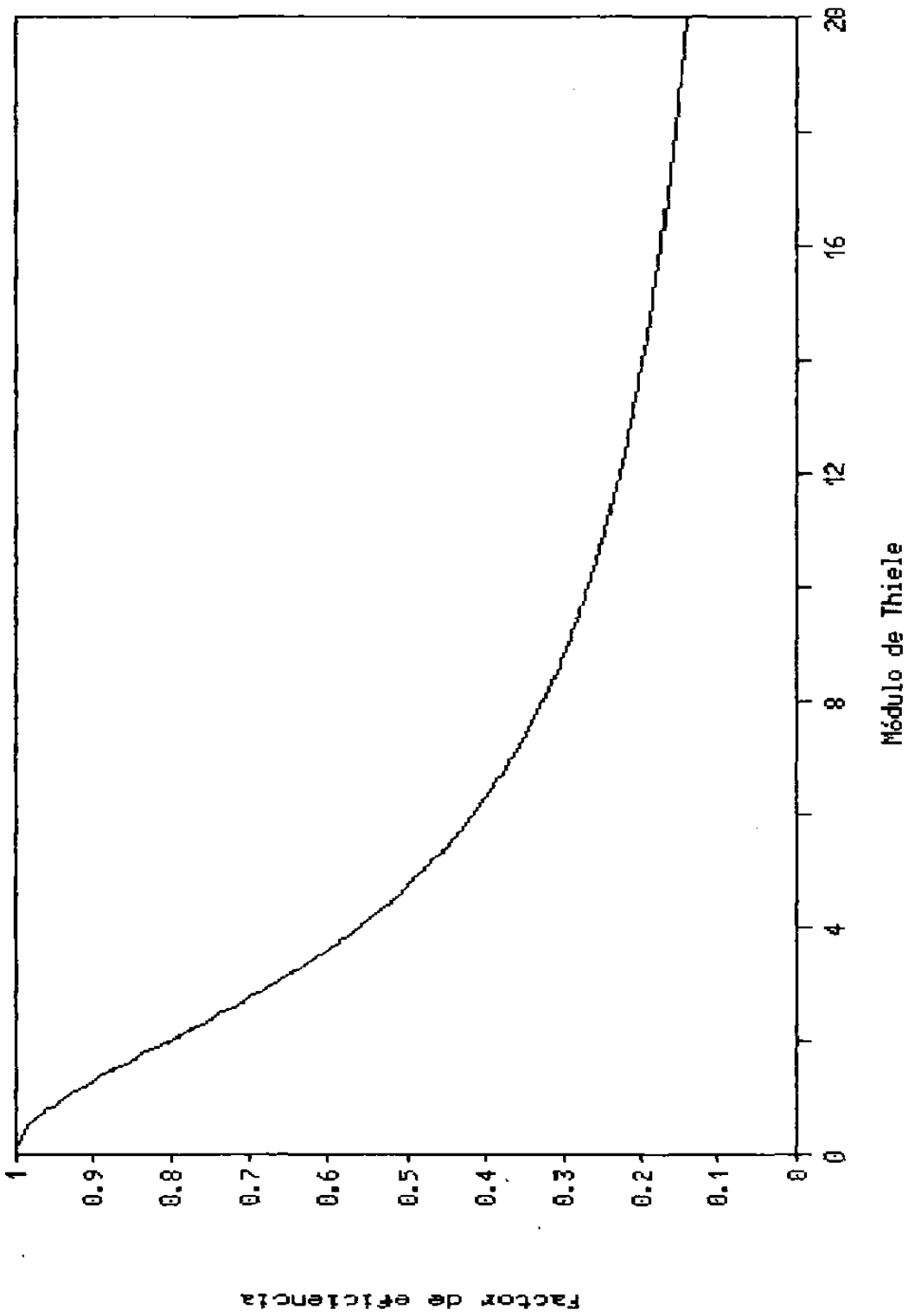


Fig. 2.3 Factor de eficiencia de una reacción catalítica heterogénea en un catalizador esférico poroso como función del módulo de Thiele.

CAPITULO III

MODELO CINETICO DE REACCION EN UN CATALIZADOR POROSO

En este capítulo se desarrolla un modelo cinético de reacciones catalizadas por pelets porosos. Después de hacer el planteamiento del problema se estudian las etapas de adsorción y reacción de los gases en la superficie de los poros de un pelet, luego se analiza el fenómeno de difusión de los gases dentro de los poros y, finalmente, se estudia la transferencia de masa entre la corriente de gas donde se encuentra inmerso el pelet y la superficie exterior de éste.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Considérese una corriente de gas formada por la mezcla de dos gases A y B (y quizás por otros gases inertes desde el punto de vista de la reacción considerada) que fluye alrededor de una partícula esférica (pelet) de radio R , la cual es porosa y cataliza la reacción reversible



Se desea conocer la velocidad de la reacción catalizada por el pelet, los perfiles de concentración de A y B dentro del pelet y los flujos másicos de A y B entre la corriente de gas y el catalizador.

El área de la superficie interna de un pelet poroso suele ser mucho mayor que el área de la superficie externa, por lo que la mayor parte de la reacción se verifica dentro del pelet (en la resolución del problema el área de la superficie externa es despreciada). Para ello el gas tiene que pasar por algunos procesos

que pueden ofrecer cierta resistencia para que se verifique la reacción. Para la conversión de *A* a *B* estos procesos se pueden representar del modo siguiente (véase la Fig. 3.1):

1. Resistencia de la película gaseosa. *A* debe difundirse desde el seno de la corriente hasta la superficie exterior del pelet.
2. Resistencia a la difusión en los poros. *A* debe desplazarse a través de los poros para alcanzar los sitios activos.
3. Resistencia en la superficie. *A* debe ligarse a algún punto del catalizador para reaccionar y transformarse en *B*, el que después se desprende hacia la fase fluida dentro de los poros.
4. Resistencia a la difusión de *B* en los poros. *B* se difunde hacia el exterior del pelet.
5. Resistencia de la película gaseosa para *B*. *B* tiene que difundir desde las salidas de los poros del pelet hasta el seno de la corriente gaseosa.

Dado que la reacción es reversible, los procesos anteriores ocurren en el orden inverso para la transformación de *B* a *A*.

Los procesos 1, 2, 4 y 5 son de naturaleza física, mientras que el proceso 3 corresponde a un fenómeno químico. Los procesos 1 y 5 están determinados por la dinámica molecular del sistema y por las características difusionales de *A* y *B*. La estructura porosa del catalizador y la velocidad de la transformación química condicionan los procesos 2 y 4. El proceso 3 depende de las energías de activación de adsorción y desorción de *A* y *B* y del mecanismo de transformación de las especies adsorbidas.

La estrategia para resolver el problema es la siguiente: primeramente se analiza el fenómeno de superficie, adsorción-reacción-desorción, para encontrar la velocidad de transformación de *A* a *B* como función de la composición de la mezcla en el interior del pelet. Después se analiza el flujo difusivo del gas en los poros del catalizador para encontrar las concentraciones de *A* y *B*

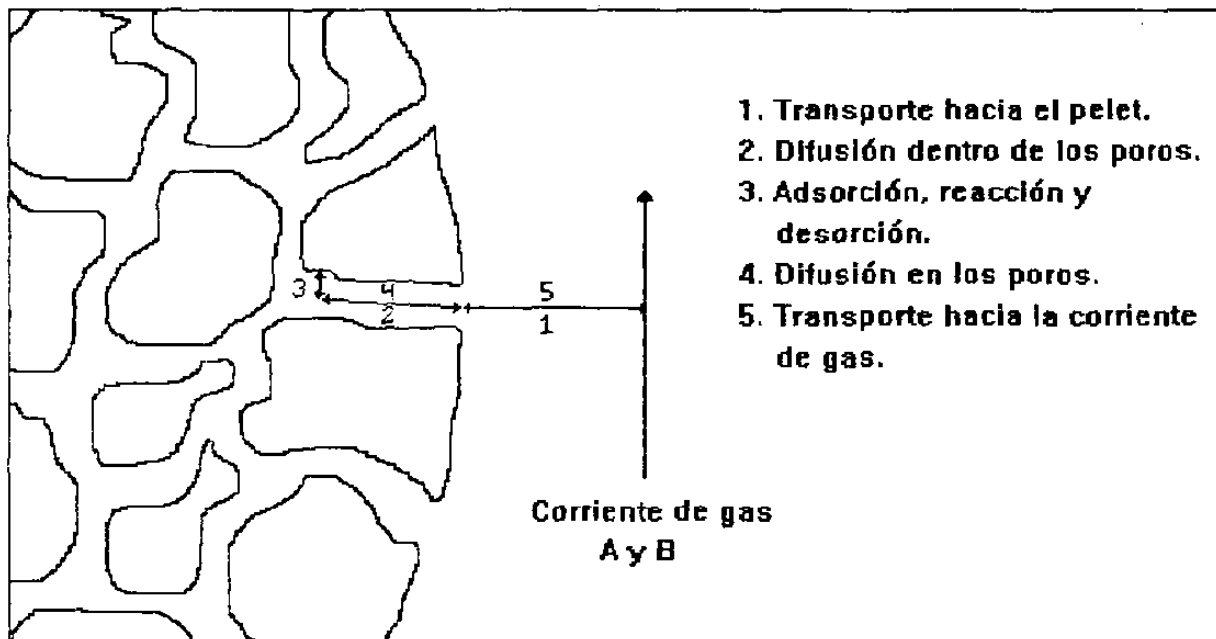


Fig. 3.1 Representación esquemática de las etapas que ocurren en la reacción $A \rightarrow B$.

como funciones de la posición dentro del pelet. Finalmente se estudia la transferencia de masa convectiva entre la corriente gaseosa y el catalizador para encontrar las velocidades con que A y B entran o salen del pelet.

ADSORCION Y REACCION QUIMICA.

Adoptando la teoría de centros activados, las siguientes etapas se presentan sucesivamente en la superficie interna del catalizador:

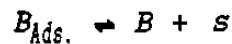
Etapa 1. Se adsorbe una molécula de A en la superficie y queda ligada a un centro activo:



Etapa 2. $A_{Ads.}$ se transforma en la superficie en un $B_{Ads.}$:



Etapa 3. B se desorbe desde la superficie, con lo cual el centro activo queda libre:



En la ecuaciones químicas anteriores $A_{Ads.}$ y $B_{Ads.}$ denotan los compuestos transitorios que se forman sobre la superficie interior del pelet y s representa un sitio activo vacante.

Las velocidades de las reacciones de adsorción, transformación y desorción son, respectivamente,

$$-\beta_1 = \gamma_1 P_A \theta_v - \gamma'_1 \theta_A \quad (3.2)$$

$$\beta_2 = \gamma_2 \theta_A - \gamma'_2 \theta_B \quad (3.3)$$

$$\beta_3 = \gamma_3 \theta_B - \gamma'_3 P_B \theta_v \quad (3.4)$$

donde las β_i son las velocidades de reacción, moles/(unidad de volumen)(unidad de tiempo); las γ_i son las constantes de velocidad

de reacción hacia adelante; las γ'_i son las constantes de velocidad de reacción hacia atrás; P_A y P_B son las presiones parciales de A y B; y θ_A , θ_B y θ_v denotan las fracciones de área en la superficie interna del pelet ocupadas por $A_{Ads.}$, $B_{Ads.}$ y sitios activos vacantes, respectivamente.

Dado que en el proceso de reducción directa de mineral de hierro las presiones de gases que se manejan son muy elevadas, se puede esperar que no hay barreras para la adsorción y desorción de gases en la superficie interior de los pelets. A continuación se supone que las reacciones de adsorción y desorción de A y B ocurren cerca del equilibrio y que la velocidad neta de la reacción está controlada por la reacción de transformación de las especies adsorbidas en la superficie interna del pelet. Las constantes de equilibrio para las reacciones de adsorción y desorción se obtienen de las Ecs. (3.2) y (3.4) cuando las velocidades son cero; esto es:

$$K_1 = \frac{\gamma_1}{\gamma'_1} = \frac{\theta_A}{P_A \theta_v} \quad (3.5)$$

$$K_3 = \frac{\gamma_3}{\gamma'_3} = \frac{P_B \theta_v}{\theta_B} \quad (3.6)$$

de donde se obtiene que las fracciones de área en la superficie interna del pelet ocupadas por A y B son las siguientes:

$$\theta_A = P_A \theta_v K_1 \quad (3.7)$$

$$\theta_B = P_B \theta_v / K_3 \quad (3.8)$$

θ_A , θ_B y θ_v están relacionadas por la siguiente expresión:

$$\theta_v = 1 - \theta_A - \theta_B \quad (3.9)$$

Sustituyendo las Ecs. (3.7) y (3.8) en la Ec. (3.9) y despejando θ_v se tiene que la fracción de área desocupada en el interior del pelet es

$$\theta_v = \frac{1}{1 + P_A K_1 + P_B / K_3} \quad (3.10)$$

o bien

$$\theta_v = \frac{1}{1 + P(x_A K_1 + x_B / K_3)} \quad (3.11)$$

donde P es la presión absoluta del gas y x_A y x_B son las fracciones molares de A y B.

Sustituyendo las Ecs. (3.7) y (3.8) en la expresión para la velocidad de la reacción, Ec. (3.3), se tiene que

$$\beta_2 = P\theta_v (\gamma_2 x_A K_1 - \gamma_2' x_B / K_3) \quad (3.12)$$

La constante de equilibrio para dicha reacción es

$$k = \left(\frac{x_B}{x_A} \right)^{eq.} = \frac{\gamma_2 K_1}{\gamma_2' / K_3} \quad (3.13)$$

Luego, la velocidad de la reacción puede expresarse como

$$\beta_2 = P\theta_v \gamma_2 K_1 \frac{(kx_A - x_B)}{(1+k)} (1+1/k) \quad (3.14)$$

o bien

$$\beta_2 = \frac{P(kx_A - x_B)}{1+k} \frac{\gamma_2 K_1 + \gamma_2' / K_3}{1 + P(x_A K_1 + x_B / K_3)} \quad (3.15)$$

Esta ecuación expresa el número de moles de A que se están transformando por unidad de tiempo por unidad de volumen en la superficie interior del pelet. Si $\beta_2 > 0$, A desaparece mientras que B se crea. Si $\beta_2 < 0$, ocurre lo contrario.

DIFUSION EN POROS.

La difusión del componente A del gas dentro de los poros del pelet se describe mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot (C_A \vec{v}^*) - D^* \nabla^2 C_A = -\beta_2 \quad (3.16)$$

donde C_A es la concentración molar de A, D^* es la difusividad efectiva del gas en los poros del pelet, t es el tiempo y \vec{v}^* es la velocidad que el gas tiene debido a flujos convectivos. En el estado estacionario (cuando el flujo de la corriente de gas es constante) el primer término de la ecuación anterior se anula. Además, si los poros del pelet tienen el radio pequeño no pueden existir flujos convectivos de gases, por lo que el segundo término de la ecuación anterior también es igual a cero, resultando

$$D^* \nabla^2 C_A = \beta_2 \quad (3.17)$$

Si se define

$$\mu = \frac{R}{\sqrt{D^*C}} \sqrt{\frac{P(\gamma_2 K_1 + \gamma_2' / K_3)}{1 + P(x_A K_1 + x_B / K_3)}} \quad (3.18)$$

se tiene que la Ec. (3.17) se puede expresar como

$$\nabla^2 x_A = \frac{\mu^2}{R^2} \frac{kx_A - x_B}{1+k} \quad (3.19)$$

Dado que la reacción de transformación es equimolar, en el estado estacionario no puede haber un gradiente en la suma de las concentraciones de A y B; dicho en otras palabras, la suma de las fracciones molares de A y B es constante tanto dentro como fuera del pelet, es decir,

$$x_A + x_B = x_0 \quad (3.20)$$

Si la mezcla de gases en la corriente está formada exclusivamente por A y B, $x_0 = 1$; si se encuentran presentes otros gases inertes desde el punto de vista de la reacción considerada, $x_0 < 1$. Teniendo presente la Ec. (3.20) junto con la Ec. (3.13), las desviaciones del equilibrio de las fracciones molares de A y B se pueden expresar como

$$x_A = \frac{1}{1+k} x_0 + f \quad (3.21)$$

$$x_B = \frac{k}{1+k} x_0 - f \quad (3.22)$$

Utilizando las expresiones anteriores, la Ec. (3.19) se puede escribir también como

$$\nabla^2 f = \frac{\mu^2}{R^2} f \quad (3.23)$$

Considerando la geometría esférica del problema, la ecuación anterior se escribe en términos de la coordenada radial de la siguiente manera:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{df}{dr} \right] = \frac{\mu^2}{R^2} f \quad (3.24)$$

La solución a esta ecuación diferencial es

$$f(r) = I \frac{\sinh(\mu r/R)}{r/R} \quad (3.25)$$

donde I es una constante de integración que se determina más adelante.

TRANSFERENCIA DE MASA ENTRE LA CORRIENTE DE GAS Y EL PELET.

El transporte de masa de A a través de la película gaseosa que se forma entre la corriente de gas y la superficie exterior del pelet se describe mediante la siguiente condición límite:

$$D^* \frac{\partial C_A}{\partial r} \Big|_R = h [C_A^g - C_A(R)] \quad (3.26)$$

o bien, dividiendo entre la concentración del gas

$$D^* \frac{\partial x_A}{\partial r} \Big|_R = h [x_A^g - x_A(R)] \quad (3.27)$$

donde h es el coeficiente de transporte de masa a través de la película estática de gas alrededor del pelet. Combinando la ecuación anterior con la Ec. (3.21) se tiene que

$$\left. \frac{\partial f}{\partial r} \right|_R = \frac{h}{D^*} \left[\frac{kx_A^g - x_B^g}{1+k} - f(R) \right] \quad (3.28)$$

Sustituyendo en la ecuación anterior la derivada de la Ec. (3.25) y despejando I se tiene que

$$I = \frac{kx_A^g - x_B^g}{(1+k) \left[\frac{D^*}{hR} [\mu \cosh(\mu) - \sinh(\mu)] + \sinh(\mu) \right]} \quad (3.29)$$

Luego,

$$f = \frac{kx_A^g - x_B^g}{(1+k) \left[\frac{D^*}{hR} [\mu \cosh(\mu) - \sinh(\mu)] + \sinh(\mu) \right]} \frac{\sinh(\mu r/R)}{r/R} \quad (3.30)$$

Las ecuaciones que expresan las distribuciones de concentración de A y B dentro del pelet se obtienen sustituyendo la ecuación anterior en las Ecs. (3.21) y (3.22).

La transferencia de masa hacia el pelet, expresado en moles/seg, se obtiene multiplicando el área de su superficie exterior por el flujo específico del gas hacia éste:

$$G = 4\pi R^2 D^* C \left. \frac{\partial x_A}{\partial r} \right|_R \quad (3.31)$$

De la Ec. (3.21) se tiene que $(\partial x_A / \partial r)|_R = (\partial f / \partial r)|_R$. Entonces

$$G = \frac{4\pi RD^*C(kx_A^g - x_B^g) [\mu \cosh(\mu) - \sinh(\mu)]}{(1+k) \left[\frac{D^*}{hR} [\mu \cosh(\mu) - \sinh(\mu)] + \sinh(\mu) \right]} \quad (3.32)$$

o bien, reordenando términos,

$$G = \frac{\frac{kx_A^g - x_B^g}{1+k}}{\frac{1}{4\pi R^2 hC} + \frac{1}{\frac{4}{3}\pi RD^*C\mu^2 \cdot \eta(\mu)}} \quad (3.33)$$

donde

$$\eta(\mu) = \frac{3}{\mu^2} [\mu \coth(\mu) - 1] \quad (3.34)$$

es el factor de eficiencia de la reacción. Si se comparan las Ecs. (3.18) y (3.24) con las Ecs. (2.18) y (2.25) puede verse que μ es un módulo de Thiele modificado.

CAPITULO IV

RESULTADOS DEL MODELO

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos en el capítulo anterior. Se analizan las expresiones encontradas considerando la influencia de cada una de las variables involucradas y se presentan algunas gráficas para ilustrar dichas expresiones. Se muestra, además, la manera en que los resultados obtenidos se pueden generalizar para aplicarlos a una reacción más completa que la que se considera en el modelo.

RESULTADOS.

La reacción de transformación que se considera en el modelo del capítulo anterior corresponde a una donde, por ejemplo, se reorganizan los enlaces internos de A para dar B. Este tipo de reacción no corresponde con ninguna de las reacciones que ocurren en un proceso de reducción directa (véase la Introducción). Por lo tanto no se tiene información experimental para dicha reacción. Es por esto que la construcción de las gráficas de las soluciones en el análisis que a continuación se presenta se ha hecho asignando valores arbitrarios a los parámetros que en ellas intervienen (se ha cuidado que dichos valores sean cercanos a los que se presentan en las reacciones que sí ocurren en un proceso de reducción directa).

1. Velocidad de la reacción en el interior de pelet:

$$\beta = \frac{P(kx_A - x_B)}{1+k} \frac{\gamma_2 K_1 + \gamma_2' / K_3}{1 + P(x_A K_1 + x_B / K_3)} \quad (3.15)$$

Esta ecuación expresa los moles de A que se transforman por unidad de tiempo y por unidad de volumen cuando las fracciones molares de A y B dentro de los poros del pelet son x_A y x_B , respectivamente, a una presión absoluta P. En la Ec. (4.1) puede apreciarse lo siguiente:

a) Si la presión es muy pequeña, el denominador del segundo factor en el miembro de la derecha es casi igual a 1, y la velocidad de reacción es directamente proporcional a la presión. En cambio, si la presión es muy alta, la velocidad de la reacción se vuelve independiente de ésta.

En la Fig. (4.1) se grafica la velocidad de la reacción como función de la presión del gas para una cierta composición de gases. Arbitrariamente se han elegido los siguientes valores para los parámetros contenidos en la Ec. (4.1):

$$\begin{aligned}
 k &= 8 \\
 x_A &= 0.6 \\
 x_B &= 0.4 \\
 K_1 &= 30 \text{ atm}^{-1} \\
 K_3 &= 0.2 \text{ atm} \\
 \gamma_2 &= 10^4 \text{ moles/m}^3\text{seg} \\
 \gamma'_2 &= 10 \text{ moles/m}^3\text{seg}
 \end{aligned}$$

En dicha figura puede apreciarse que la velocidad de reacción crece linealmente con la presión para valores pequeños de ésta. Conforme la presión aumenta, la velocidad de la reacción disminuye su ritmo de crecimiento y, para presiones elevadas, la velocidad alcanza un valor que depende del equilibrio entre A y B y de las reacciones de adsorción y desorción de los mismos.

b) Si la constante de equilibrio de la reacción k es grande, A se consume para formar B ($\beta > 0$) y la velocidad de la reacción depende linealmente del producto $\gamma_2 K_1$. Si k es pequeña la reacción ocurre al revés ($\beta < 0$) y la velocidad depende de γ'_2 / K_3 .

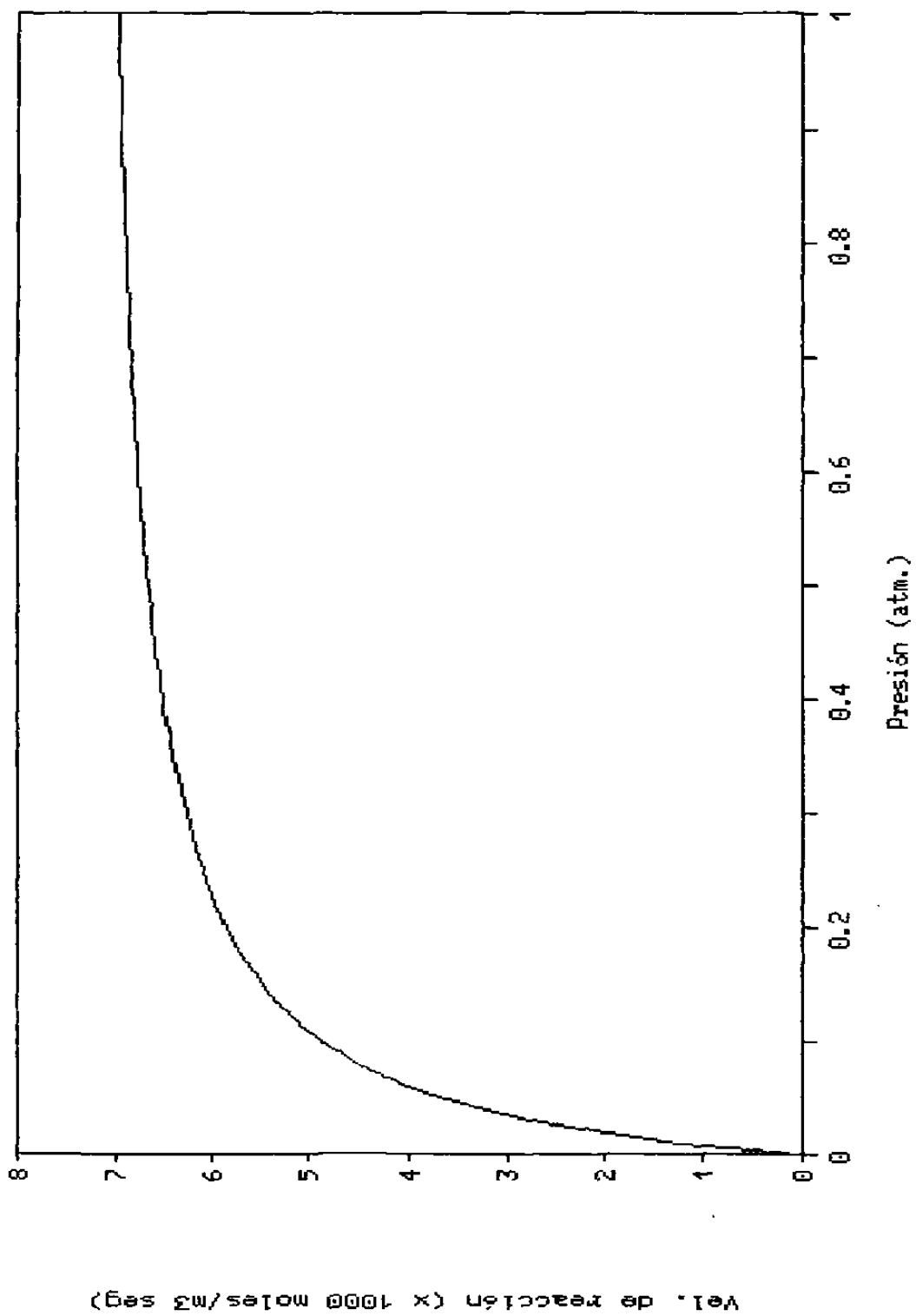


Fig. 4.1 Velocidad de reacción en el interior del catalizador como función de la presión.

Efectos de la presión.

El comportamiento observado en la Fig. (4.1) se debe a que cuando la presión es reducida la fracción de sitios activos ocupados por A en la superficie interior del catalizador es pequeña, por lo que cualquier incremento en la presión eleva la fracción de sitios ocupados y por consiguiente eleva la velocidad de la reacción. Este es el comportamiento de la velocidad de reacción cuando la adsorción es la etapa dominante.

A presiones más altas, la superficie se va saturando de moléculas de A. Si éstas no reaccionan con suficiente rapidez, la reacción de superficie se convierte en la etapa dominante, dando lugar a que la velocidad de reacción descienda o se mantenga en el mismo nivel. En la Fig. (4.1) esto corresponde a la parte de la curva que muestra una concavidad más pronunciada.

Para presiones elevadas la curva de la velocidad de reacción se aplana. Esto significa que aunque la reacción ocurra rápidamente en la superficie del catalizador, las moléculas de B no se desorben con la suficiente rapidez, por lo que la desorción se vuelve la etapa dominante.

2. Fracciones molares de los gases dentro del pelet:

$$x_A(r) = \frac{1}{1+k} x_o + f(r) \quad (3.21)$$

$$x_B(r) = \frac{k}{1+k} x_o - f(r) \quad (3.22)$$

$$f(r) = \frac{kx_A^g - x_B^g}{(1+k) \left[\frac{D^*}{hR} [\mu \cosh(\mu) - \sinh(\mu)] + \sinh(\mu) \right]} \frac{\sinh(\mu r/R)}{r/R} \quad (3.30)$$

Estas ecuaciones indican cuáles son las fracciones molares de A y B como funciones del radio del pelet, de las propiedades de difusión del gas y del equilibrio de la reacción. En dichas ecuaciones se puede apreciar lo siguiente:

a) Si la constante de la reacción k es pequeña, la fracción molar de A en un punto dentro del pelet es igual a su valor en la corriente externa de gas más un término proporcional a la fracción molar de B en la corriente, mientras que la fracción molar de B es proporcional a su valor en la corriente. Si k es grande, la situación anterior se invierte.

b) En las Figs. (4.2) a (4.5) se muestran gráficas de la composición del gas, (fracciones molares de A y B), como función del radio del pelet, para distintos valores del módulo de Thiele. Arbitrariamente, a manera de ilustración, se han elegido los siguientes valores de los parámetros de las Ecs. (3.36) a (3.38):

$$\begin{aligned} x_A^g &= 0.8 \\ x_B^g &= 0.2 \\ k &= 8 \\ D^*/hR &= 4 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

En las gráficas mencionadas puede observarse que cuando el factor de eficiencia de la reacción es alto, la composición del gas dentro del pelet es muy cercana a la composición del gas en el torrente, lo que implica que prácticamente todo el pelet participa en la reacción. Esto ocurre cuando el radio de pelet es pequeño o bien cuando el gas difunde con facilidad dentro de los poros.

Si el factor de eficiencia es pequeño, la composición del gas cambia drásticamente cerca de la superficie externa, alcanzando rápidamente en el interior la composición de equilibrio. En este caso, sólo las capas más externas del catalizador participan en la reacción. Lo anterior ocurre si la difusividad del gas en los poros es baja o si el radio del pelet es muy grande. En un lecho de pelets lo anterior implica que una buena parte del material catalítico permanece inactivo.

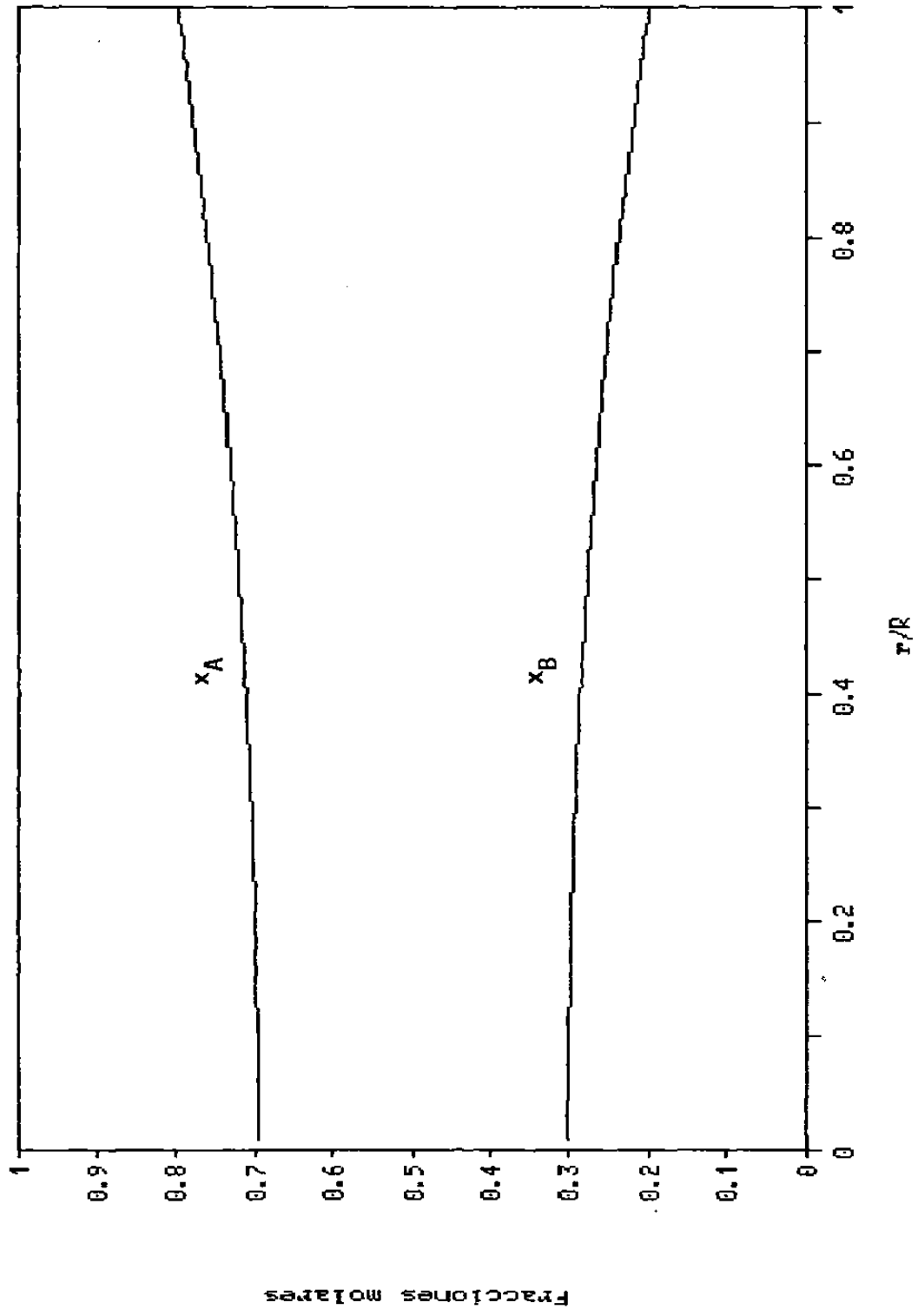


Fig. 4.2 Fracciones molares de A y B como funciones del radio normalizado del pelet. Módulo de Thiele = 1.

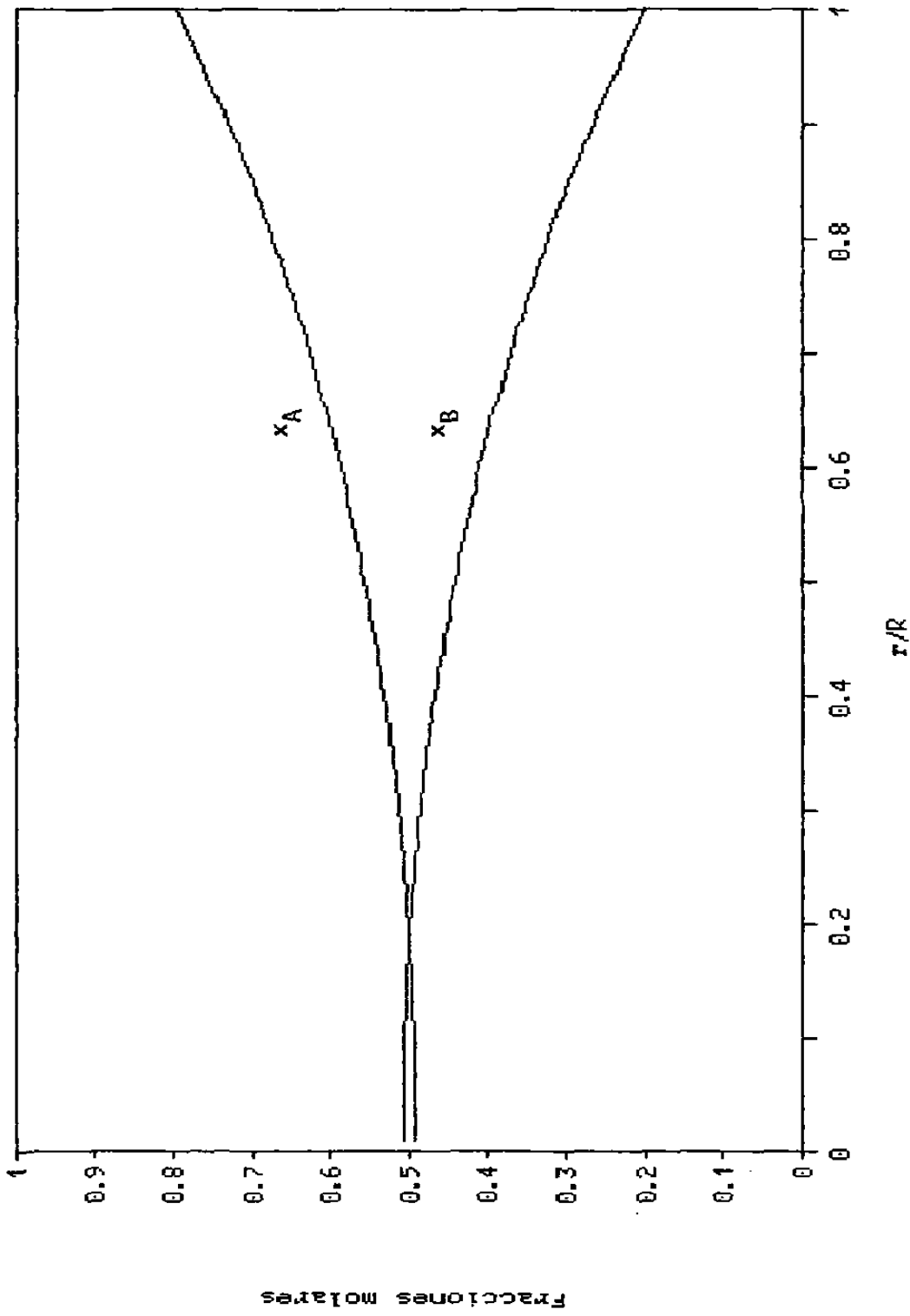


Fig. 4.3 Fracciones molares de A y B como funciones del radio normalizado del pelet.
Módulo de Thiele = 2.

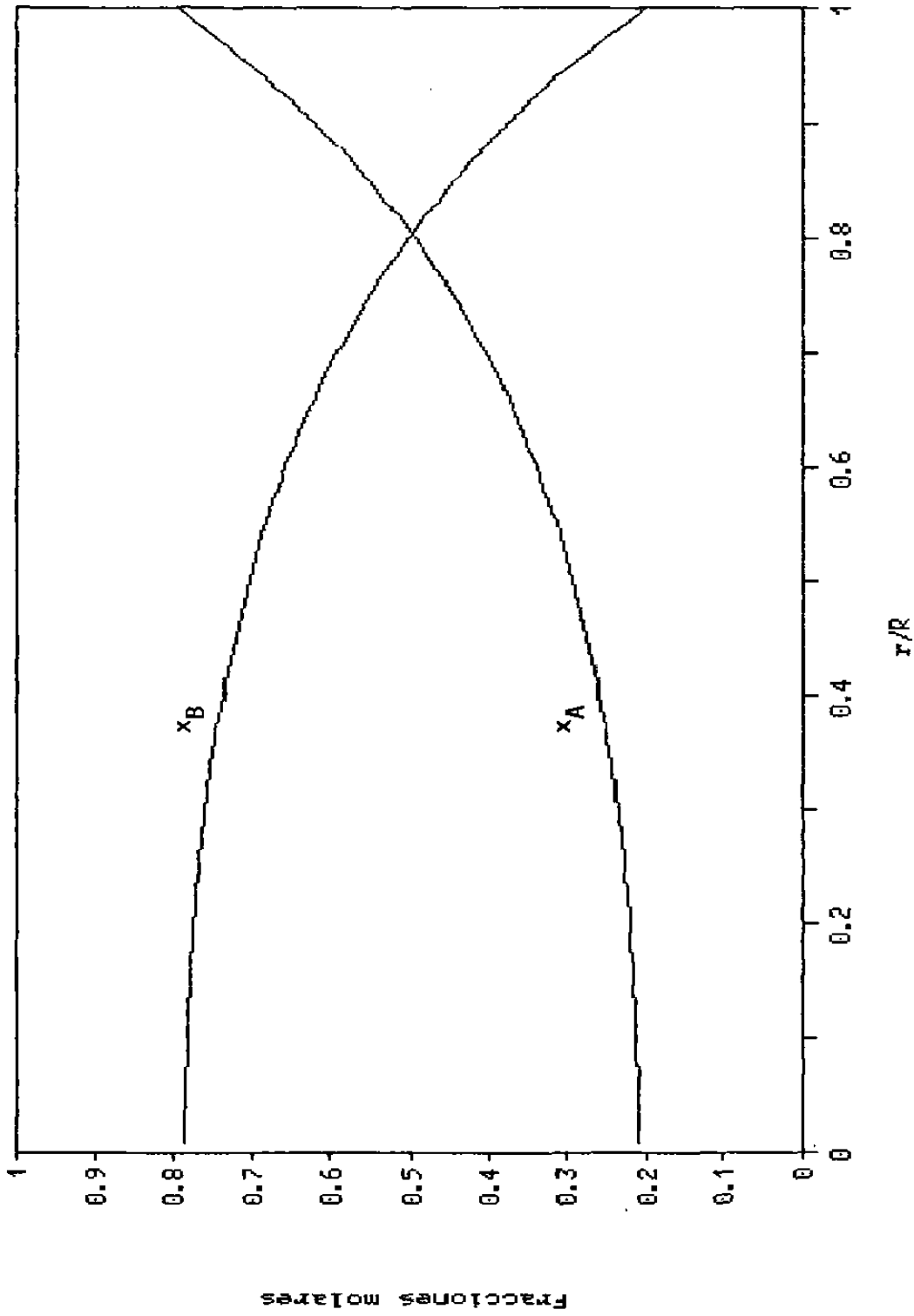


Fig. 4.4 Fracciones molares de A y B como funciones del radio normalizado del pelet.
Módulo de Thiele = 4.

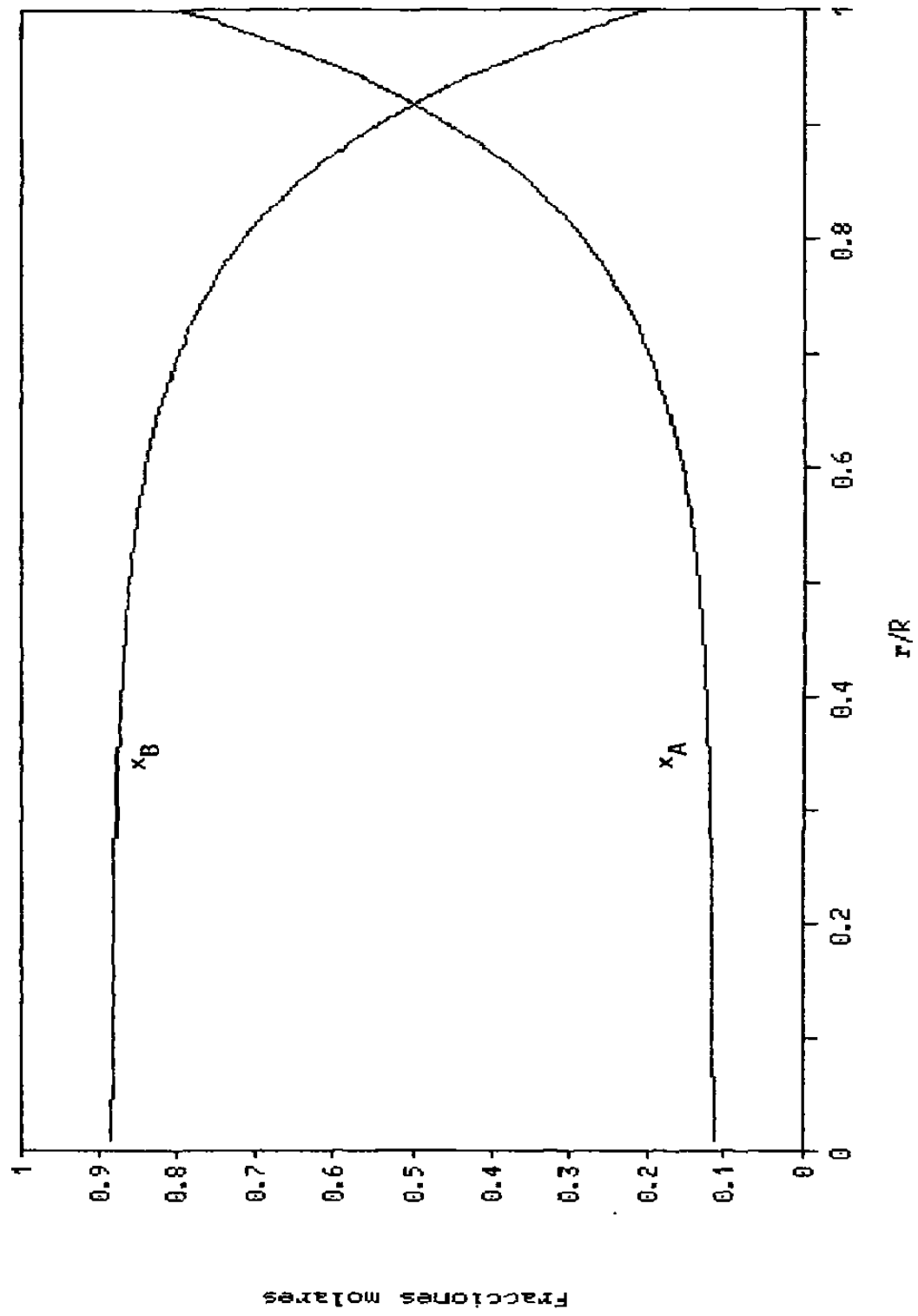


Fig. 4.5 Fracciones molares de A y B como funciones del radio normalizado del pelet.
Módulo de Thiele = 8.

3. Velocidad de transferencia de masa hacia el pelet:

$$G = \frac{\frac{kx_A^g - x_B^g}{1 + k}}{\frac{1}{4\pi R^2 hC} + \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R D^* C \mu^2 \cdot \eta(\mu)}} \quad (3.33)$$

Esta expresión muestra el número de moles de A que entran al pelet por unidad de tiempo como función de la composición del gas en la corriente, de la constante de equilibrio de la reacción que ocurre en el interior del pelet y de las resistencias de la película gaseosa (expresada en el primer sumando del denominador) y de la difusión en los poros del catalizador (manifestada en el segundo término del denominador). Analizando la Ec. (4.5) se puede ver lo siguiente:

a) Si el coeficiente de transporte de masa a través de la película estática de gas es infinito, lo cual puede presentarse cuando la viscosidad de la corriente externa de gas es muy elevada, la difusividad del gas en los poros del catalizador domina la transferencia de masa entre la corriente gaseosa y el catalizador. La Fig. (4.6) muestra cómo varía la velocidad de transferencia de masa como función de la difusividad del gas en los poros para la situación descrita arriba. Para construir la curva de la Fig. (4.6) se escogieron arbitrariamente los siguientes parámetros en la Ec. (4.5):

$$\begin{aligned} k &= 8 \\ x_A^g &= 0.88 \\ x_B^g &= 0.11 \\ R &= 0.025 \text{ m} \\ C &= 220 \text{ moles/m}^3 \\ \mu &= 4 \end{aligned}$$

Si la resistencia a la difusión del gas en los poros del pelet es muy grande (lo que ocurre cuando el radio del poro es muy

pequeño o bien cuando el camino que deben seguir las moléculas gaseosas dentro de los poros es demasiado tortuoso) la transferencia de masa hacia el pelet está controlada por la resistencia que presenta la película de gas estática alrededor del pelet. La Fig. (4.7) muestra cómo varía la velocidad de transferencia de masa como función del coeficiente de transporte de masa entre la corriente de gas y el pelet. La curva de la Fig. (4.7) se construyó usando los mismos valores de los parámetros empleados para trazar la curva de la Fig. (4.6).

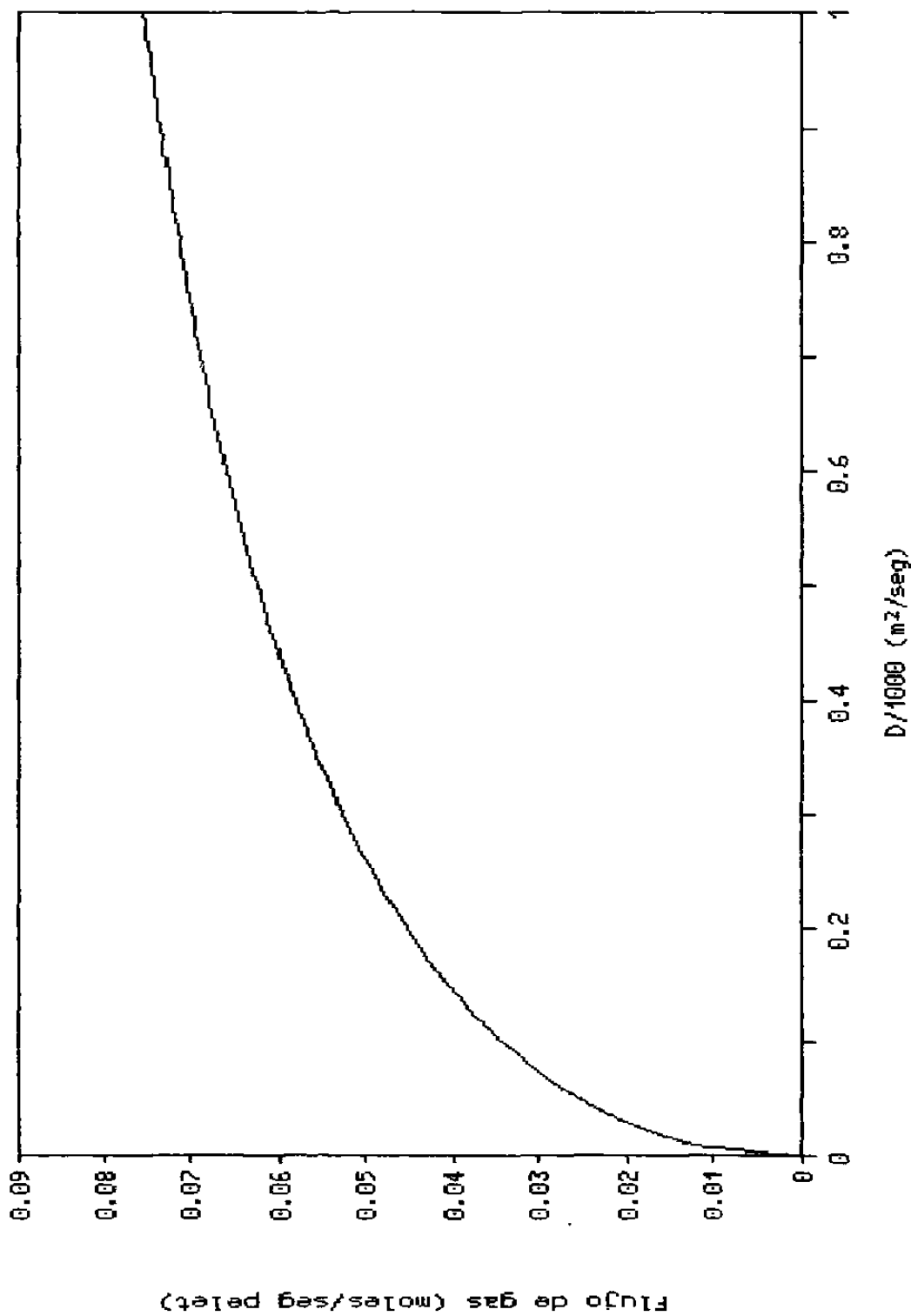


Fig. 4.6 Velocidad de transferencia de masa hacia el pellet como función de la difusividad del gas en los poros del catalizador cuando el coeficiente de transporte de masa es infinito.

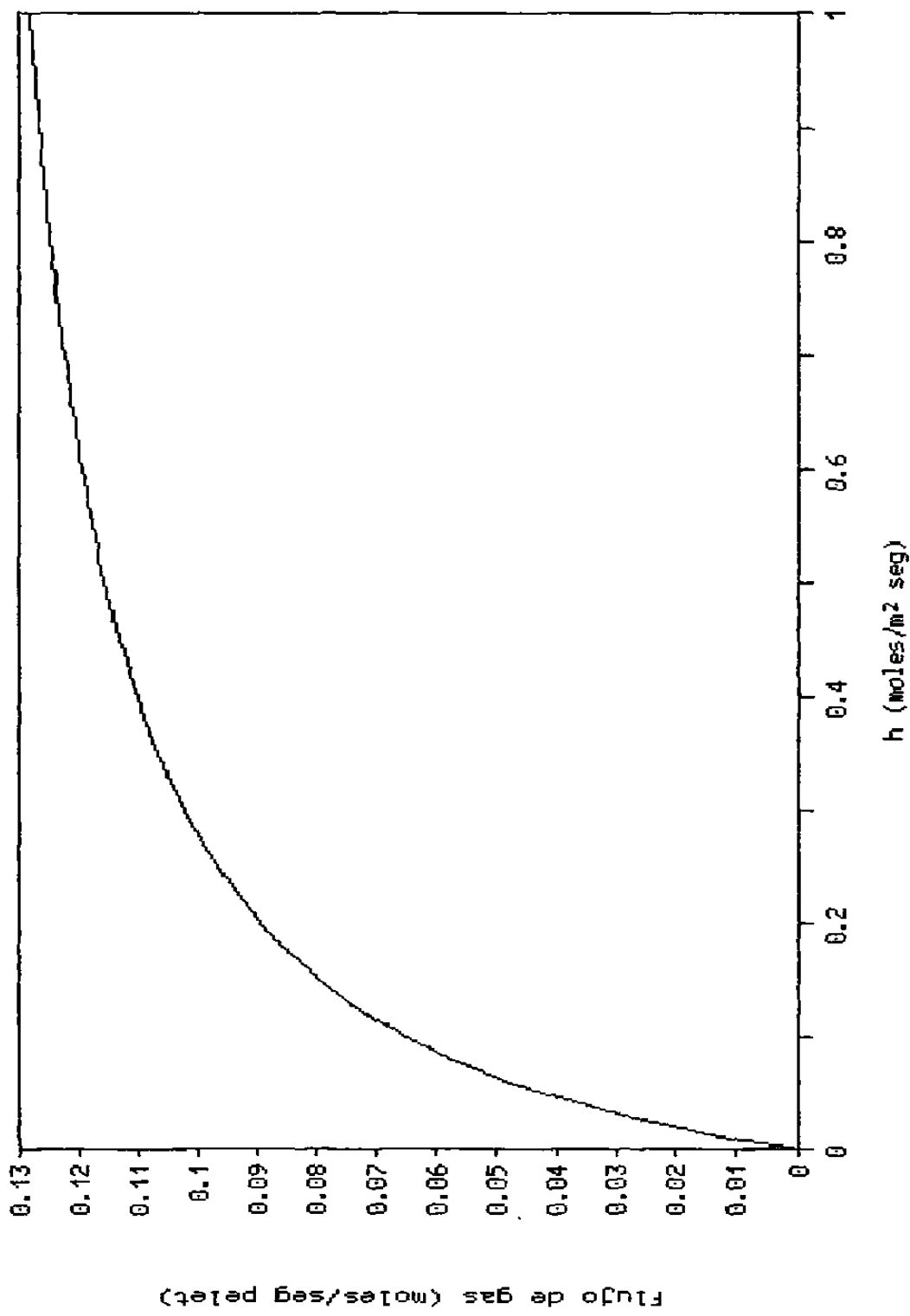


Fig. 4.7 Velocidad de transferencia de masa hacia el pelet como función del coeficiente de transporte a través de la película de gas estática cuando el coeficiente de difusión del gas dentro de los poros del catalizador es grande.

GENERALIZACION DE LOS RESULTADOS.

El modelo que se resuelve en el presente trabajo tiene la ventaja de que posee solución exacta. Esto proporciona la base para desarrollar expresiones que describan de manera aproximada la cinética de reacciones más complicadas (reacciones para las cuales no es posible obtener soluciones analíticas).

Para una reacción del tipo



la cual es del mismo tipo que la reacción shift que se presenta en la Introducción, la velocidad con que A (o B) se transfiere hacia el pelet se puede aproximar mediante la siguiente expresión:

$$V = \frac{(x_A^g x_B^g - k x_E^g x_F^g) / (1 + k)}{\frac{1}{4\pi R^2 H C} + \frac{1}{4\pi R D^* C [\mu \coth(\mu) - 1]}} \quad (4.1)$$

donde el módulo de Thiele modificado está dado por

$$\mu = \frac{R}{\sqrt{D^* C}} \sqrt{\frac{(\gamma K_A K_B + \gamma' / K_E K_F) P^2}{[1 + P(x_A K_A + x_B K_B + x_E / K_E + x_F / K_F)]^2}} \quad (4.2)$$

La influencia que las variables físico-químicas tienen sobre esta velocidad de transferencia de masa es la misma que ocurre en el caso de la reacción $A \rightleftharpoons B$. Además, esta expresión respeta la simetría de la reacción: si se considera la reacción reversible, k debe sustituirse por $1/k$ y la forma de la expresión se conserva, solo que con signo negativo.

RECOMENDACIONES.

El siguiente paso para continuar con el estudio del presente trabajo consiste en calcular numéricamente la cinética de la reacción que aparece en la sección anterior, considerando que dicha reacción no se encuentra afectada por otras reacciones químicas. Las soluciones analítica y numérica deben compararse para evaluar el error que existe en la expresión propuesta y corregir ésta (proponiendo expresiones alternativas, las cuales deben respetar los principios de simetría de las reacciones) hasta minimizar la diferencia entre ambas soluciones. Además, estas expresiones deberán ser validadas con información experimental de alguna reacción catalítica que ya haya sido estudiada.

Después de esto debe resolverse el problema de dos o más reacciones catalíticas simultáneas siguiendo el mismo esquema señalado en el párrafo anterior.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

Del estudio de la reacción catalítica heterogénea $A \rightarrow B$ en un catalizador esférico poroso (pelet) se puede concluir lo siguiente:

a) La presión tiene efecto sobre los procesos de naturaleza química: adsorción, reacción en la superficie y desorción. A bajas presiones, cuando la adsorción del gas en la superficie interna del pelet es la etapa dominante, la velocidad de la reacción es proporcional a la presión. A presiones moderadas, cuando domina la reacción en la superficie interna, la velocidad de reacción crece cada vez más lentamente con un incremento de la presión. A presiones elevadas, cuando la desorción controla la reacción, la velocidad de reacción alcanza un límite máximo.

b) La distribución de concentraciones de los componentes del gas en el interior del pelet depende del factor de eficiencia de la reacción. Cuando el factor de eficiencia es alto, las concentraciones de A y B en el pelet son semejantes a las concentraciones que tienen en la corriente de gas, por lo que todo el pelet participa en la reacción. Si el factor de eficiencia es pequeño, las concentraciones de A y B se modifican drásticamente cerca de la superficie exterior del pelet, alcanzando el gas en el interior del pelet una composición cercana a la composición de equilibrio de la reacción.

c) Cuando el coeficiente de transporte de masa a través de la película de gas estacionaria es muy elevado, la transferencia de masa hacia el pelet está dominada por la difusión del gas en los poros del catalizador. La velocidad de transferencia es proporcional a la difusividad cuando ésta es baja. Para valores altos de la difusividad, la transferencia de masa disminuye rápidamente su ritmo de crecimiento.

Si la difusividad es alta, la velocidad de transferencia de masa hacia el pelet está dominada por la difusión del gas a través de la película estacionaria alrededor del pelet. En este caso, la velocidad de transferencia depende del coeficiente de transporte de un modo similar al arriba señalado para la difusividad.

REFERENCIAS

- [1] Reif (F.).- Fundamentos de física estadística y térmica.- McGraw-Hill Book Co., 1968, cap. 7.
- [2] Perry (R.H.), Green (D.).- Perry's Chemical Engineers Handbook, 6a. Ed.- McGraw-Hill Book Co., 1984, cap. 3, pág. 285.
- [3] Smith (J.M.).- Chemical Engineering Kinetics, 3a. Ed.- McGraw-Hill Book Co., 1981, pág. 458.
- [4] Bird (R.B.), Stewart (W.E.), Lightfoot (E.N.).- Fenómenos de transporte.- Ediciones Repla, 1987, cap. 21, pág. 13.
- [5] Perry (R.H.).- op. cit.- cap. 2, págs. 114-116.
- [6] Hines (L.A.), Maddox (R.N.).- Transferencia de masa. Fundamentos y aplicaciones.- Prentice-Hall Hispanoamericana, 1987, pág. 204.
- [7] Perry (R.H.).- op. cit.- cap. 16, págs. 12-15.
- [8] Levenspiel (O.).- Ingeniería de las reacciones químicas.- Ediciones Repla, S. A. España, 1987, págs. 515-520.

