

PROYECTO 1. REACCIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA Y DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR INDEPENDIENTE.

Adrián Amat Bernabéu

Federico Chiatti

1. Objetivo.

Comparar y analizar los resultados y conceptos obtenidos al analizar un problema de un reactor heterogéneo catalítico donde el catalizador no se desactiva con uno donde sí se desactiva de forma independiente.

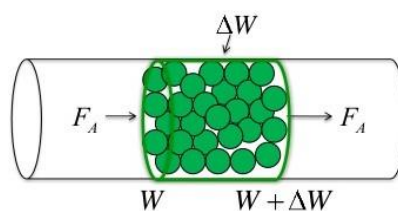
2. Introducción.

En el proyecto se va a estudiar la cinética y el diseño de un reactor químico para un tipo de sistema heterogéneo catalítico. El sistema es heterogéneo porque hay presencia de, al menos, dos fases para que la reacción transcurra en el modo en el que lo hace. Por otra parte, es catalítica porque hay presencia de un catalizador, es decir, un material no reactante que modifica la velocidad de reacción por su presencia.

Existen diferentes tipos de sistemas. Se puede realizar la siguiente clasificación:

Sistemas	No catalizadas	Catalizadas
Homogéneos	- Reacciones en fase gas. - Combustión de una llama.	- Reacciones en fase líquida. - Reacciones biológicas.
Heterogéneos	- Combustión de carbón. - Ataque de sólidos a ácidos. - Absorción gas-líquido de una reacción. - Reducción de minerales de hierro a hierro y acero.	- Síntesis de amoníaco. - Oxidación del amoníaco para dar ácido nítrico. - Cracking del petróleo. - Oxidación de SO_2 a SO_3 .

El reactor donde transcurre la reacción es un reactor tubular empacado.



Se trata de un reactor continuo donde hay una entrada y una salida continua de flujo que pasa a través de un lecho por donde se encuentra el catalizador. Realizando un balance de materia:

$$\text{Entrada} - \text{Salida} + \text{Generación} = \text{Acumulación}$$

$$n_{A,0} - (n_{A,0} + dn_A) + r_A dM_{cat} = 0$$

$$r_A = \frac{dn_A}{dM_{cat}} \quad (\text{Ec. 1})$$

De la ecuación se va a distinguir entre la velocidad de reacción (miembro de la izquierda) y la ecuación de diseño (miembro de la derecha). Como se observa en la ecuación, la propiedad extensiva que se utiliza para caracterizar al sistema es la masa de catalizador. Por lo que la

velocidad de reacción presentará unidades de $\frac{mol}{s \cdot kg_{catalizador}}$. Al tratarse de un sistema heterogéneo catalítico, además, de los factores que se tenían que tener en cuenta en los sistemas homogéneos, se han de considerar dos factores más:

- 1. La complejidad de la ecuación cinética.** En la ecuación cinética ha de tenerse en cuenta el transporte de materia entre fases puesto que está presenta más de una fase. Por consiguiente, habrán de incluirse los términos correspondientes al transporte de materia, además de los cinético-químicos usuales de las reacciones homogéneas.
- 2. Los modelos de contacto en los sistemas de dos fases.** Cada uno de los modelos de contacto entre fases está asociado con una forma específica de la ecuación de diseño, la cual debe de ser desarrollada para el modelo en particular.

En el proyecto se tienen en cuenta dos fenómenos de transporte que pueden afectar a la velocidad de reacción:

- Difusión externa. Difusión de los reactivos del seno del reactor a la superficie del catalizador. La ecuación de velocidad queda como:

$$r_A = -ak_c(C_A - C_{A,sup}) \quad (Ec. 2)$$

Donde a es una constante que depende únicamente de la geometría y k_c es una constante que depende de la turbulencia con la cual tiene lugar la reacción.

- Difusión interna. Difusión de los reactivos hacia el interior del catalizador (por los poros), donde se va producir la reacción mayoritariamente. La ecuación de velocidad queda como:

$$r_A = -kC_A\eta \quad (Ec. 3)$$

Donde η es el factor de eficacia. Es un término que depende del módulo del Thiele ϕ .

$\phi > 0,4$	$\eta = \frac{1}{\phi} = \frac{1}{L \sqrt{\frac{n+1}{2} \cdot \frac{kC_A^{n-1}}{D_e}}}$
$0,4 < \phi < 4$	$\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi}$
$\phi > 4$	$\eta = 1$ (no resistencia de la pastilla)

Al analizar el problema se ha de determinar cuál es la etapa limitante, es decir, cual es la etapa que gobierna la velocidad de reacción. Esta etapa será la que menor velocidad de reacción presente, ya que, limitará la velocidad de reacción del resto.

Por lo tanto, en la primera parte del proyecto se analizará las velocidades de reacción presentadas anteriormente para un problema de simulación de un reactor tubular empacado:

- Velocidad de reacción química.
- Velocidad de difusión externa.
- Velocidad de difusión interna.

Y en la segunda parte, se realizará el mismo procedimiento, pero en este caso, se considera que la eficiencia de los catalizadores para acelerar las reacciones varía con el tiempo. En la desactivación solo se va a considerar el caso en el que el tiempo en que el catalizador se

desactiva es mucho mayor que el tiempo en el que tiene lugar la reacción. Además, se considerará que la reacción es independiente:

$$\frac{da}{dt} = r_A \cdot a = -kC_A \cdot a \quad (Ec. 4)$$

3. Procedimiento matemático.

- Presentación al problema

Reacción de descomposición de 2º orden: $A \rightarrow B + 2C$



- Datos del problema:

$v \text{ (m/s)}$	2
$T \text{ (K)}$	523
$P \text{ (kPa)}$	500
$L_{reactor} \text{ (m)}$	0,1
$k \left(\frac{\text{m}^6}{\text{mol} \cdot \text{kg}_{cat} \cdot \text{s}} \right) (523 \text{ K})$	0,01
$\Delta C_p \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$	0
$k \left(\frac{\text{m}^6}{\text{mol} \cdot \text{kg}_{cat} \cdot \text{s}} \right) (723 \text{ K})$	2
$\Delta H_r \left(\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$	-1500
$\rho_{cat} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right)$	2000
P_{lecho}	0,3
$C_{p(A)} \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$	15
$d_{partículas} \text{ (m)}$	0,01
$A_{superficial \text{ interna}} \text{ (m}^2\text{)}$	1200
$P_{catalizador}$	0,6
$Difusividad_{reactivo A} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right)$	$5 \cdot 10^{-8}$
$\mu_{reactivos \text{ y productos}} \text{ (Pa} \cdot \text{s)}$	$2,75 \cdot 10^{-5}$

- Cuestiones:

Parte común

- I. Calcular la conversión de A con la longitud del reactor:
 - a) Para condiciones isotermas ($T = 573 \text{ K}$).
 - b) Para condiciones adiabáticas ($T_{\text{alimento}} = 573 \text{ K}$)
- II. Calcular la conversión de A con la longitud del reactor para la longitud dada (calculando el módulo de Thiele y el factor de eficacia):
 - a) Condiciones isotérmicas.
 - b) Condiciones adiabáticas.

Parte individual

- I. Repetir el mismo problema para considerando que existe una desactivación independiente.

- Procedimiento de resolución:

Parte común

Cada apartado de las cuestiones tiene una ecuación de diseño del reactor que es común para todas las cuestiones y una ecuación de velocidad que desarrollamos más adelante.

Ecuación de diseño

Partiendo de la ecuación de diseño comentada en el apartado de introducción (Ec. 1) y conociendo que $n_A = n_{A,0} \cdot (1 - \varepsilon_A)$:

$$-n_{A,0} \frac{d\varepsilon_A}{dM_{cat}} = r_A$$

Como la cuestión se nos pide la variación de la conversión con la longitud, desarrollamos la ecuación de diseño para tener la longitud como variable independiente. Para ello, sabemos que la densidad del catalizador es la relación entre masa y volumen del mismo:

$$\rho_{cataliz} = \frac{M_{cat}}{V_{cataliz}} \rightarrow M_{cat} = \rho_{cat} \cdot V_{cat}$$

$$-n_{A,0} \frac{d\varepsilon_A}{dM_{cat}} = r_A \rightarrow -n_{A,0} \frac{d\varepsilon_A}{d(\rho_{cat} \cdot V_{cat})} = r_A$$

Por otra parte, se puede introducir el volumen de catalizador mediante la porosidad:

$$P = 1 - \frac{V_{catal}}{V_{reactor}} = \frac{V_{aire}}{V_{reactor}}$$

De forma que se nos queda la ecuación como:

$$-n_{A,0} \frac{d\xi_A}{d(p_{cat} \cdot V_{react} (1-P))} = r_A$$

Además, el volumen del reactor se puede calcular como:

$$V_{react} = S \cdot L$$

Del término diferencial del denominador todo es constante, a excepción de la longitud L. Despejando de la ecuación se obtiene finalmente:

$$\frac{d\xi_A}{dL} = - \frac{r_A \cdot p_{cat} \cdot S \cdot (1-P)}{n_{A,0}}$$

Llegados a este punto se tiene como variable independiente la longitud, pero no tenemos $n_{A,0}$ como dato. Lo expresamos como $n_{A,0} = C_{A,0} \cdot Q_v$:

$$\frac{d\xi_A}{dL} = - \frac{r_A \cdot p_{cat} \cdot (1-P) \cdot S}{n_{A,0}} = - \frac{r_A \cdot p_{cat} \cdot (1-P) \cdot S}{C_{A,0} \cdot Q_v}$$

Finalmente, la relación entre sección y caudal volumétrico es la inversa de la velocidad:

$$v = \frac{Q_v}{S} \rightarrow \frac{1}{v} = \frac{S}{Q_v}$$

$$\boxed{\frac{d\xi_A}{dL} = \frac{-p_{cat} (1-P)}{C_{A,0} \cdot v} \cdot r_A}$$

La ecuación recuadrada es la ecuación de diseño que se ha desarrollado y que se utilizará en todos los casos presentados. Lo único que va a variar es el término de la velocidad de reacción r_A dependiendo del caso que estudiemos. Por lo que podemos considerar que

$$\frac{d\varepsilon_A}{dL} = \frac{-\rho_{cat} \cdot (1-P)}{C_{A,0} \cdot v} \cdot r_A = -cte \cdot r_A$$

Cuestión 1. Velocidad de reacción química para condiciones isotérmicas y adiabáticas.

La reacción que tiene lugar es de segundo orden, por lo que:

$$r_A = -k \cdot C_A^2 = -k \cdot \left(\frac{n_A}{Q_v} \right)^2 = -k \cdot \left[\frac{n_{A,0} (1 - \varepsilon_A)}{Q_v} \right]^2$$

El caudal volumétrico va a variar a lo largo del reactor. Este término se puede introducir de la siguiente forma:

• Poses:

$$Q_v = \frac{nRT}{P} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Dividiendo} \end{array} \right. \quad \frac{Q_v}{Q_{v,0}} = \frac{n}{n_0} \rightarrow Q_v = \frac{n_{TOT}}{n_{TOT,0}} \cdot Q_{v,0}$$

$$Q_{v,0} = \frac{n_0 RT}{P}$$

$$A \rightarrow B + 2C$$

Por otra parte, desarrollando los moles totales y los moles totales iniciales:

$$Q_v = \frac{n_A + n_B + n_C}{n_{A,0} + n_{B,0} + n_{C,0}} \cdot Q_{v,0} = \frac{n_{A,0} (1 - \varepsilon_A) + \cancel{n_{B,0}} + n_{A,0} \xi_A + \cancel{n_{C,0}} + 2n_{A,0} \xi_A}{n_{A,0}} \cdot Q_{v,0}$$

$$= \frac{n_{A,0} (1 - \cancel{\xi_A} + \cancel{\xi_A} + 2\xi_A)}{n_{A,0}} \cdot Q_{v,0} = \frac{n_{A,0} (1 + 2\xi_A)}{n_{A,0}} \cdot Q_{v,0} = (1 + 2\xi_A) \cdot Q_{v,0}$$

Finalmente introduciendo el caudal volumétrico en la ecuación de velocidad de reacción química:

$$r_A = -k \left[\frac{n_{A,0} (1 - \xi_A)}{(1 + 2\xi_A) \cdot Q_{v,0}} \right]^2$$

Esta ecuación es la que se utilizará tanto para el caso del adiabático como para el caso del reactor isoterma. Para el reactor isoterma se tiene como dato la constante de la reacción química a la temperatura que tiene lugar la reacción, por lo que no habría ningún problema en el cálculo de la velocidad de reacción. Sin embargo, para el reactor que trabaja en condiciones adiabáticas la velocidad de reacción va a variar a lo largo del reactor, puesto que la temperatura varía (la temperatura esta introducida en la constante de reacción).

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Solo se puede saber con los datos dados cuánto es el valor de k para una temperatura dada. Sin embargo, si conociéramos los valores de " k_0 " y " E_a " si que se podría calcular el valor de k a cualquier temperatura (los valores de " k_0 " y " E_a " son únicos para cada reacción).

Para calcular estos dos valores se dan como datos las constantes de reacción a dos temperaturas (las temperaturas se tienen en grados Kelvin). Desarrollando estas constantes y dividiendo una entre la otra se tiene:

Handwritten derivation showing the division of two Arrhenius equations to eliminate k_0 :

$$\begin{aligned} k(250) &= k_0(250) \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \\ k(500) &= k_0(500) \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \end{aligned} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Dividiendo} \\ \frac{k(250)}{k(500)} = \frac{k_0(250)}{k_0(500)} \cdot e^{-\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{(250+500)}} \end{array} \right.$$

The k_0 terms cancel out, leaving a 1 in the denominator of the fraction on the right.

Tomando logaritmos se obtiene el valor de la energía de activación:

Handwritten derivation showing the natural logarithm of the ratio of rate constants to solve for activation energy:

$$\ln \frac{k(250)}{k(500)} = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{\frac{1}{500} + \frac{1}{250}}$$

Then, the equation is rearranged to solve for $\frac{E}{R}$:

$$\boxed{\frac{E}{R} = \frac{\ln \frac{k(500)}{k(250)}}{\frac{1}{500} + \frac{1}{250}}}$$

ya tenemos $\frac{E}{R}$

Por otra parte, para obtener k_0 se despeja de la expresión de la constante de reacción:

Handwritten equation for k_0 with a note about the average temperature:

$$k_0 = \frac{k(150)}{\exp\left(\frac{-E}{R T_0}\right)}$$

Below the equation, a note indicates: $250 + 500 = 750 K$ (with $750 K$ written twice).

Como se ha dicho la temperatura va a variar a lo largo del reactor, por lo que se debe de realizar un balance de energía. En este balance se tiene como dato que $\Delta C_p = 0$, por lo que se puede simplemente ajustar a la ecuación de una recta (prácticamente va a dar la misma solución):

$$T = T_0 - \frac{\Delta H}{C_p} \cdot E_A$$

Cuestión 2. Cálculo de la ecuación de velocidad de difusión externa e interna.

a) Difusión externa

Como se ha dicho en la introducción, la velocidad de reacción para difusión externa es:

$$\frac{dN_A}{dM_{cat}} = -a k_c (C_{A,seno} - C_{A,sup})$$

Esta ecuación se puede aproximar suponiendo que $C_{A,seno} \gg C_{A,sup}$ a:

$$\frac{dN_A}{dM_{cat}} = a k_c C_{A,seno}$$

La constante a es un parámetro puramente geométrico que toma el siguiente valor:

$$a = \frac{S}{M_{cat}} \left(\frac{m^2}{kg} \right) = \frac{4\pi r^2}{\rho_{cat} \cdot V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{cat}} = \frac{3}{r \rho_{cat}}$$

parámetro puramente geométrico. $r_{particula} = \frac{d_p}{2}$

Por otra parte, el valor de la otra constante k_c depende de la turbulencia con la que tenga lugar la reacción. Esta constante se puede relacionar con el módulo de Sherwood S_h y este a su vez del número de Schmidt Sc y de Reynolds Re mediante el parámetro j_D .

$$k_c = D \cdot (S_h) / d_p$$

El módulo de Schmidt S_h se puede representar como:

$$Sh = j_D \cdot Sc^{1/3} \cdot Re$$

Para calcular el parámetro j_D , puede emplear una ecuación que depende del Reynolds mediante:

$$j_D = \frac{0.725}{Re^{0.41} - 0.15}$$

$$\rho = \frac{n}{V} \cdot P_M = \frac{P \cdot P_M}{R T}$$

$$Re = \frac{\rho_{ges} \cdot D_{p,cat} \cdot v}{\mu}$$

En el módulo de Reynolds la velocidad que aparece no es la velocidad del seno de la disolución, sino la que hay en la superficie del catalizador. Para obtener esta velocidad, se utiliza la ecuación de continuidad:

$$v_0 \cdot S_1 = v \cdot S_2$$

$$v_{red} = \frac{S_1}{S_2} \cdot v_0$$

$$v_{red} = v_0 \cdot P$$

De esta forma se puede calcular la constante de difusión externa " k_c " combinando las diferentes ecuaciones presentadas (así como la constante a) y con estas dos constantes es sencillo calcular la velocidad de reacción.

b) Difusión interna.

La ecuación con la que se parte para la difusión interna incluye un parámetro, el factor de eficacia η , que se expresa como la relación entre velocidad real media y velocidad media sin efecto de difusión interna $\left(\eta = \frac{(-r_A''')(\frac{kmol A}{s \cdot m^3 cat})}{(-r_A''')_{sin\ difusion}(\frac{kmol A}{s \cdot m^3 cat})} \right)$. Como se trata de una reacción de segundo orden la velocidad de difusión interna queda como:

$$r_A = (\eta) r_A = -\eta \cdot K \cdot C_a^2$$

En nuestro caso, se ha supuesto que la resistencia a la difusión es intermedia, es decir, que el módulo de Thiele se encuentra entre $0,4 < \phi < 4$, por lo que, calcular el factor de eficacia viene dado por:

$$\eta = \frac{\tanh(mL)}{mL}$$

Donde el módulo de Thiele ($\phi = mL$) equivalente a calcular:

$$mL = L_{eq} \cdot \sqrt{\frac{n+1}{2} \cdot \frac{k C_s^{n-1}}{D_{eq}}} = L_{eq} \cdot \sqrt{\frac{3}{2} \cdot \frac{k \cdot C_a}{D_e} \cdot \rho_{catalizador}}$$

Todo lo que hay en la raíz es conocido, por lo que ya se podría calcular la velocidad de reacción. Se introduce la densidad de catalizador por tema de unidades.

Parte 2. Resolución del mismo problema presentado teniendo en cuenta una desactivación independiente del catalizador

En esta parte, se tiene en cuenta que el catalizador no presenta una eficiencia infinita, sino que existe una desactivación con el tiempo. El balance de materia sigue siendo el mismo que para el caso anterior, pero hay que tener en cuenta la desactivación en las ecuaciones de velocidad de reacción. En este caso solo afectará la actividad a la velocidad de reacción química y a la velocidad de difusión interna de los poros (no afecta a la difusión externa, pues el seno del reactor no se ve afectado hasta llegar a la superficie del catalizador).

Por lo tanto se tienen las mismas ecuaciones introduciendo la actividad en la velocidad de reacción:

$$\frac{dn_A}{dM_{cat}} = r_A \cdot a$$

Si se desarrolla la parte de la ecuación de diseño (miembro de la izquierda) se llegaría a la misma conclusión que antes:

$$-n_{A,0} \cdot \frac{d\varepsilon_A}{d(\rho \cdot SL \cdot (1-P))} = r_A \cdot a$$

Todo es constante, a excepción de la longitud:

$$-\frac{n_{A,0}}{\rho \cdot S \cdot (1-P)} \cdot \frac{d\varepsilon_A}{dL} = r_A \cdot a$$

Se puede definir el tiempo de residencia como:

$$\tau = \frac{V (m^3)}{Q (m^3/s)} = \frac{V (m^3)/S (m^2)}{Q (m^3/s)/S (m^2)} = \frac{L (m)}{v(m/s)}$$

$$d\tau = \frac{1}{v} \cdot dL \rightarrow dL = v d\tau$$

Introduciendo " dL " en la ecuación se obtiene:

$$-\frac{n_{A,0}}{\rho \cdot S \cdot (1-P) \cdot v} \cdot \frac{d\varepsilon_A}{d\tau} = r_A \cdot a$$

Y despejando se obtiene una ecuación diferencial que relaciona la conversión de la reacción respecto al tiempo de residencia (variable independiente):

$$\frac{d\varepsilon_A}{d\tau} = -\frac{\rho \cdot S \cdot (1-P) \cdot v}{n_{A,0}} \cdot r_A \cdot a$$

Dependiendo del caso, la velocidad de reacción será una u otra. Como se ha mencionado en la introducción, se supone que la desactivación es independiente. Esto quiere decir que la velocidad de reacción va a descender de forma constante sin poder hacer nada para evitarlo.

$$\frac{da}{dt} = -k_d \cdot a$$

Se ha de hacer hincapié en que los tiempos de las ecuaciones presentadas no son los mismos, uno es el tiempo de residencia " τ " y otro es el tiempo que tarde el catalizador en desactivarse " t ". Se trata de tiempos independientes.

Se puede resolver la ecuación de desactivación analíticamente:

$$\int_1^a \frac{da}{a} = \int_0^t -k_d \cdot dt$$

Integrando:

$$\ln a = -k_d \cdot t$$

Despejando la actividad se tiene que:

$$a = e^{-k_d \cdot t}$$

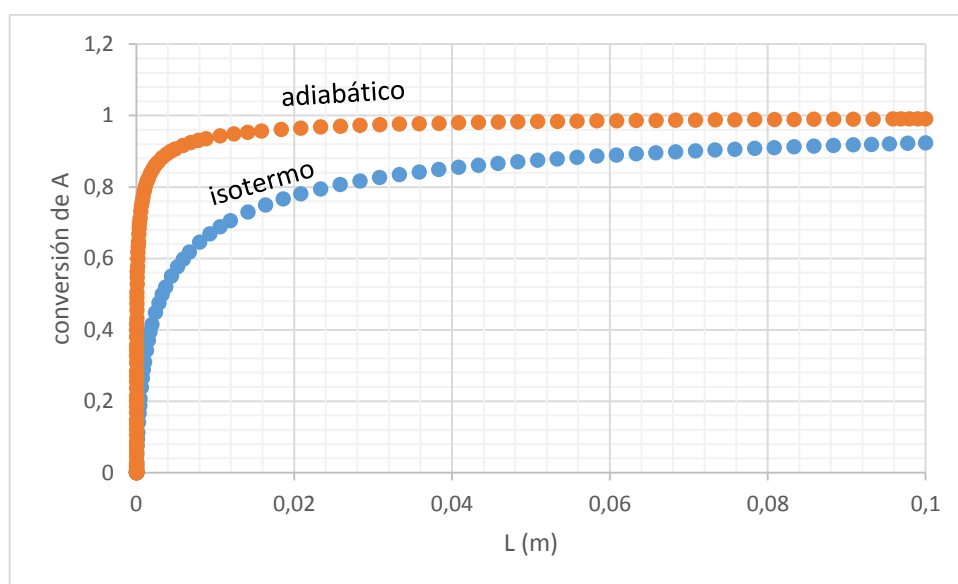
Introduciendo el valor de la actividad obtenida en la ecuación del balance de materia se tiene:

$$\frac{d\varepsilon_A}{d\tau} = -\frac{\rho \cdot S \cdot (1-P) \cdot v}{n_{A,0}} \cdot r_A \cdot e^{-k_d \cdot t} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{- Reacción química:} \\ \frac{d\varepsilon_A}{d\tau} = -\frac{\rho \cdot S \cdot (1-P) \cdot v}{n_{A,0}} \cdot k C_A^2 \cdot e^{-k_d \cdot t} \\ \text{- Difusión interna:} \\ \frac{d\varepsilon_A}{d\tau} = -\frac{\rho \cdot S \cdot (1-P) \cdot v}{n_{A,0}} \cdot k C_A \eta \cdot e^{-k_d \cdot t} \end{array} \right.$$

4. Resultados.

Primero de todo, se va a analizar qué diferencia hay si el reactor trabaja en condiciones adiabáticas o isotermas. Para ello, se va a analizar que ocurre en la velocidad de reacción química (la cual es extrapolable a la velocidad de difusión externa e interna). Y posteriormente, se procede a analizar las velocidades de reacción química, difusión externa e interna comparativamente.

Si se analiza la reacción química en condiciones isotermas y adiabáticas se observa el siguiente comportamiento.



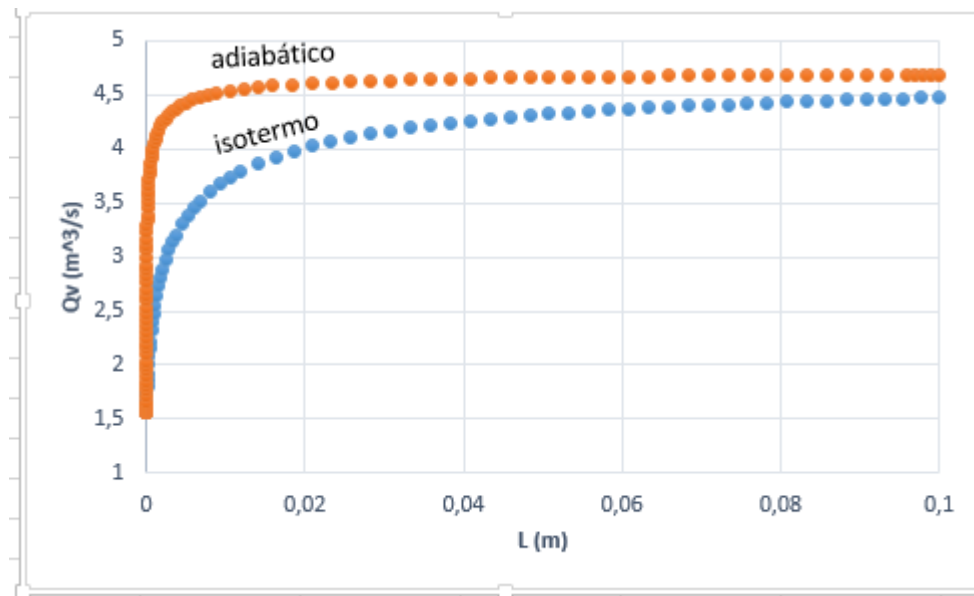
Gráfica 1. Variación de la conversión con la longitud del reactor para condiciones adiabáticas considerando que la eficiencia del catalizador no varía.

Se observa que ambas alcanzan una conversión alta (la conversión de la adiabática es mayor que la de la isoterma). Es interesante mencionar que la curva de la adiabática sube alcanzando una conversión muy alta, prácticamente la máxima en muy poco espacio. En cambio la curva de la isoterma no sube con la misma inclinación, le cuesta más alcanzar la conversión máxima. Esto es debido a que la reacción es exotérmica ($\Delta H < 0$), lo que quiere decir que la temperatura va a ir en aumento. Si la temperatura aumenta la exponencial que aparece en la constante de velocidad química se hace todavía más pronunciada. Se ve fácilmente en la ecuación:

$$\frac{d\varepsilon_A}{dL} = -cte \cdot r_A = -cte \cdot k_o \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Si se analiza el caudal volumétrico en condiciones isotermas o en condiciones adiabáticas se observa el mismo comportamiento. Esto es debido a que el caudal volumétrico es proporcional a la conversión, como se ha deducido en apartados anteriores al dividir caudal volumétrico final frente al caudal volumétrico inicial:

$$Q_v = (1 + 2 \cdot \varepsilon_A) \cdot Q_{v0}$$



Gráfica 2. Variación del caudal volumétrico con la longitud del reactor para condiciones adiabáticas considerando que la eficiencia del catalizador no varía.

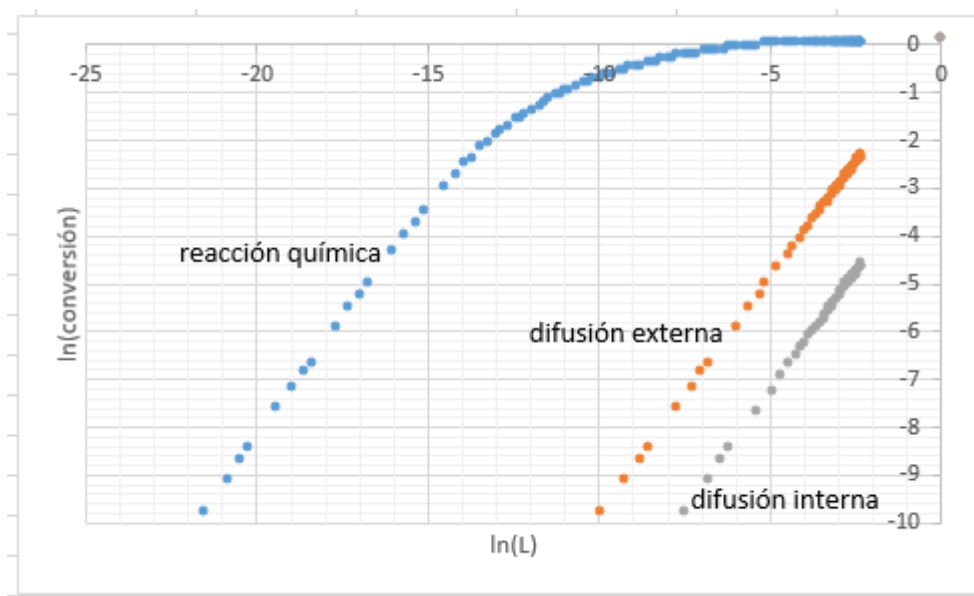
Al resolver el problema se obtiene que las conversiones finales de las reacciones químicas son las siguientes:

$$\varepsilon_{A,adiabático} = 0,9906$$

$$\varepsilon_{A,isotérmo} = 0,9236$$

Si se observa las conversiones finales, se ve que $\varepsilon_{A,adiabático} > \varepsilon_{A,isotérmo}$. Esto es algo que cabía esperar puesto que la reacción es exotérmica, por lo que la temperatura asciende y con esto también asciende la velocidad de reacción que hace que se alcance una mayor conversión. Matemáticamente se llega a la misma conclusión, la velocidad de reacción química para condiciones adiabáticas es mayor puesto que la velocidad química es proporcional a la conversión ($-r_{A,adiabático} > -r_{A,isotérmo}$).

Analizando las tres velocidades conjuntamente. Es importante mencionar que la difusión externa no se va a ver afectada independientemente de las condiciones de temperatura. Los términos que aparecen en la ecuación de velocidad (a y k_c) no son función de la temperatura, por lo que la conversión no se verá afectada. Se obtiene la siguiente variación de la conversión frente a la longitud para las distintas velocidades en condiciones adiabáticas:



Gráfica 3. Variación de la conversión con la longitud del reactor para las tres velocidades considerando condiciones adiabáticas y que la eficiencia del catalizador no varía.

En este caso la conversión más baja es la obtenida mediante difusión interna, seguido de la difusión externa y mucho más alta la conversión debido a la reacción química. Aquí, el verdadero valor que nos interesa es la conversión final que se obtiene:

$$\varepsilon_{A, \text{reac. química, adiab}} = 0,9906$$

$$\varepsilon_{A, \text{difusión, externa, adiab}} = 0,0881$$

$$\varepsilon_{A, \text{difusión interna, adiab}} = 0,0092$$

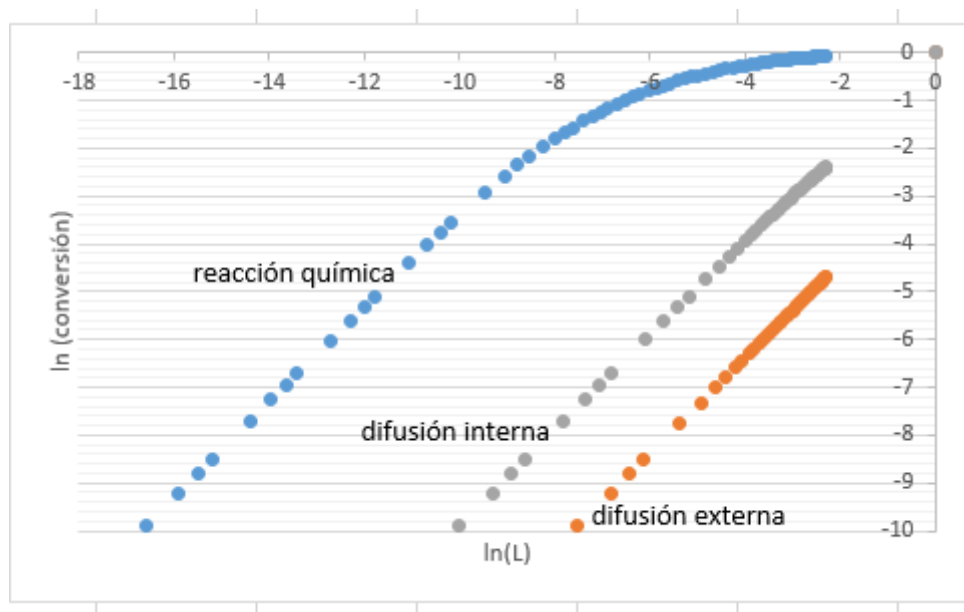
La velocidad de reacción es proporcional a la conversión, luego la velocidad más baja, que es la que gobierna la velocidad del resto será también la de la difusión interna. Si se realizan los cálculos correspondientes se obtienen los siguientes resultados:

	$r_A \left(\frac{\text{mol}}{\text{kgcat.s}} \right)$	$T(K)$	ε_A
<i>reacción química</i>	-0,0980	622,06	0,9906
<i>difusión externa</i>	-0,1298	531,81	0,0881
<i>difusión interna</i>	-0,0151	523,92	0,0092

Tabla 1. Cálculo de velocidades de reacción, temperaturas y conversiones finales para las tres velocidades considerando condiciones adiabáticas y que la eficiencia del catalizador no varía.

La velocidad de reacción está gobernada por la difusión interna, pues es la etapa más lenta y limita al resto de velocidades.

Realizando el mismo análisis, pero en condiciones isotermas se obtiene la siguiente gráfica de la variación de la conversión con la longitud del reactor:



Gráfica 4. Variación de la conversión con la longitud del reactor para las tres velocidades considerando condiciones isotermas y que la eficiencia del catalizador no varía.

Se observa que la conversión que se alcanza con la velocidad de reacción química es mucho mayor que las otras dos y que las conversiones de la difusión externa e interna son muy parecidas, prácticamente iguales con respecto en condiciones adiabáticas. Si se compara al caso anterior, en condiciones adiabáticas, la conversión que se obtiene a partir de la velocidad de difusión interna aumenta en condiciones isotermas. Esto es debido a que en este caso el factor de eficacia en la reacción adiabática va a ser más pequeño que en la reacción isoterma ($\eta_{\text{adiabática}} < \eta_{\text{isoterma}}$), o lo que es lo mismo, el módulo de Thiele en condiciones adiabáticas es mayor que en condiciones isotermas ($\phi_{\text{adiabático}} > \phi_{\text{isoterma}}$), lo cual es causado porque depende de la constante de reacción que a su vez depende de la temperatura. Cuanto mayor sea la temperatura, mayor va a ser la constante de velocidad y con ello mayor módulo de Thiele, lo que va a provocar que el factor de eficacia sea menor. Si el factor de eficacia es menor, aunque sea contra intuitivo, es bueno, pues la conversión que se va a conseguir es mayor.

$$\varepsilon_{A,\text{isoterma},\text{dif.int}} > \varepsilon_{A,\text{isoterma},\text{dif.ext}}$$

$$\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi}; \quad \phi = L \sqrt{\frac{3}{2} \cdot k \cdot \frac{C_A}{D_e}}$$

Se obtienen los siguientes resultados tras realizar los cálculos correspondientes:

	$r_A \left(\frac{\text{mol}}{\text{kgcat.s}} \right)$	$T(K)$	$T(K)$
<i>reacción química</i>	-0,0141	523,15	0,9236
<i>difusión externa</i>	-0,1298	523,15	0,0881
<i>difusión interna</i>	-0,1776	523,15	0,0905

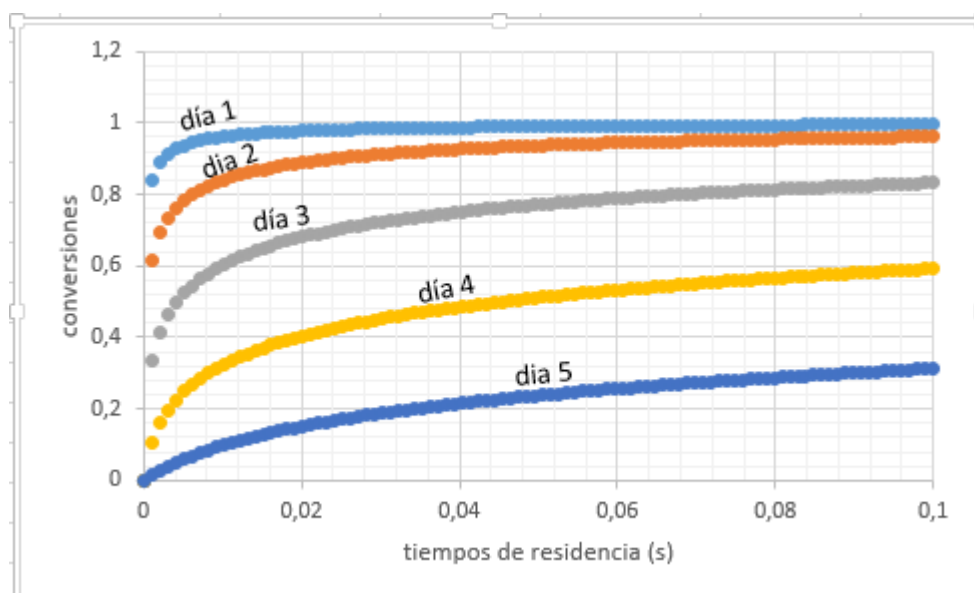
Tabla 2. Cálculo de velocidades de reacción, temperaturas y conversiones finales para las tres velocidades considerando condiciones isotermas y que la eficiencia del catalizador no varía.

La velocidad de reacción está gobernada por la reacción química, pues es la etapa más lenta y limita al resto de velocidades. Como se ha dicho antes, la velocidad de difusión interna se ve mejorada notoriamente (aunque la conversión que se consigue en condiciones isotermas es inferior a la que se consigue en condiciones adiabáticas) y la difusión externa no se ve afectada (pues sus parámetros no son función de la temperatura).

Parte 2.

Se ha de realizar un mismo análisis que el realizado en la parte 1, pero teniendo en cuenta que existe una desactivación. Durante este análisis se va a presentar una serie de gráficas que desde el punto de vista de un ingeniero son interesantes a la hora de tomar decisiones. Primero, se analizará teniendo en cuenta la velocidad de reacción química y posteriormente, teniendo en cuenta la velocidad de difusión interna. Como se ha dicho al principio del proyecto, la actividad no afecta a la velocidad de difusión interna.

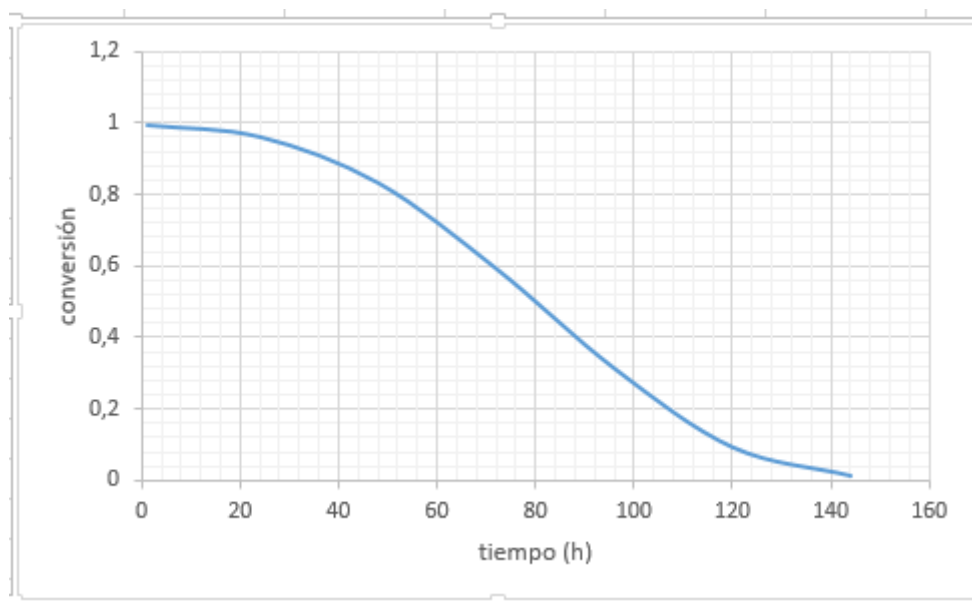
Para un coeficiente de actividad cualquiera k_a un análisis de cómo se produce la desactivación del catalizador de nuestra reacción es fundamental (analizar como desciende la conversión a lo largo del tiempo una vez está funcionando el catalizador).



Gráfica 5. Variación de la conversión con el tiempo de residencia del reactor para la velocidad de reacción química considerando que existe desactivación y que el catalizador está varios días funcionando (condiciones adiabáticas).

En la gráfica se ha representado la conversión que se da a lo largo del reactor cuando se produce desactivación. Se observa que la conversión cada día que pasa se vuelve menor debido a la desactivación que sufre el catalizador. Al ser una desactivación independiente, no se puede hacer nada para evitarla (va a ocurrir inevitablemente). Llegará un momento en el

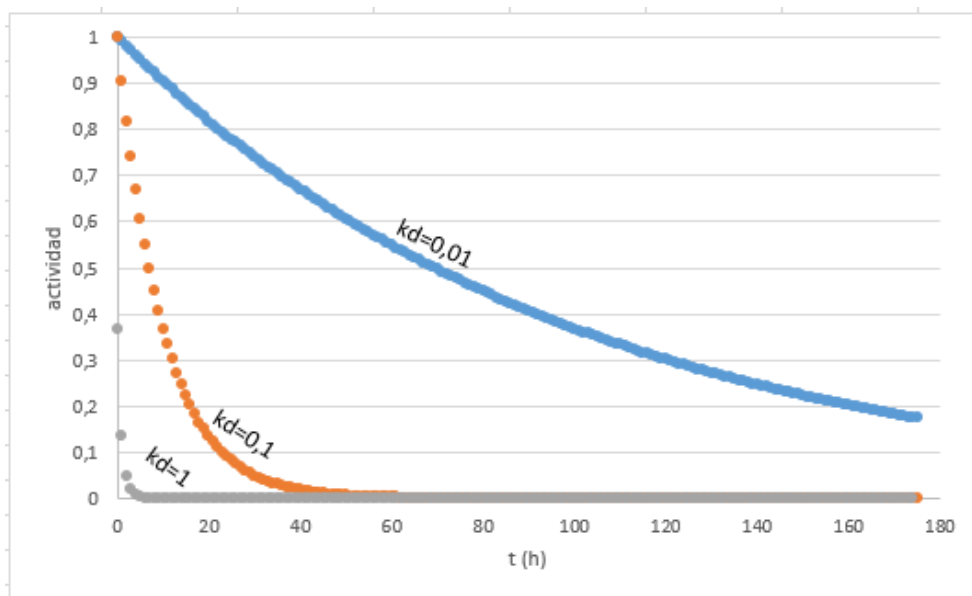
que la conversión sea tan baja que no nos interese y se tenga que volver a renovar el catalizador.



Gráfica 5. Variación de la conversión con el tiempo desde que el catalizador está en funcionamiento para la velocidad de reacción química considerando que existe desactivación (condiciones adiabáticas).

Por otra parte, se puede analizar cuanto nos desciende la conversión una vez se ha introducido el catalizador y ha empezado a funcionar. Es interesante saber en cuánto tiempo la conversión reducirá su valor a uno límite, que no sea productivo.

Si se analiza cómo afecta la constante de actividad de nuestro catalizador se observa lo siguiente:



Gráfica 6. Variación de la actividad con el tiempo que está funcionando el catalizador para tres constantes de desactivación.

En principio interesa que la constante de desactivación sea lo más pequeña posible puesto que eso significa que el tiempo que tarda la reacción en desactivarse desde que empieza a catalizar es mayor. Sin embargo se obtienen mejores conversiones cuanto mayor es la constante de desactivación. Esto se ve fácilmente cuando se integra la ecuación de la actividad:

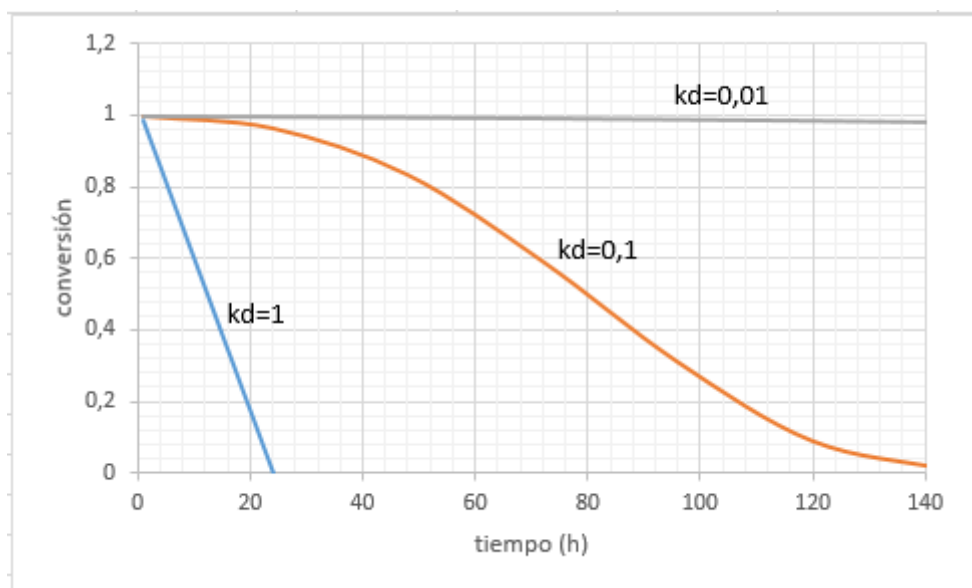
$$a = e^{-k_d \cdot t}$$

Cuanto mayor es el valor de k_d , menores valores de actividad se obtienen y con esto menores velocidades de reacción y por lo tanto, menores conversiones.

	$\varepsilon_{A,día 1}$	$\varepsilon_{A,día 2}$	$\varepsilon_{A,día 3}$	$\varepsilon_{A,día 4}$	$\varepsilon_{A,día 5}$	$\varepsilon_{A,día 6}$	$\varepsilon_{A,día 7}$
$k_{d,1} = 0,01$	0,9950	0,9938	0,9923	0,9904	0,9881	0,9854	0,9820
$k_{d,2} = 0,1$	0,9946	0,9613	0,8322	0,5919	0,3123	0,0921	0,0122
$k_{d,3} = 1$	0,9877	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tabla 3. Cálculo de las conversiones finales para constantes de desactivación considerando velocidad de reacción química y condiciones adiabáticas.

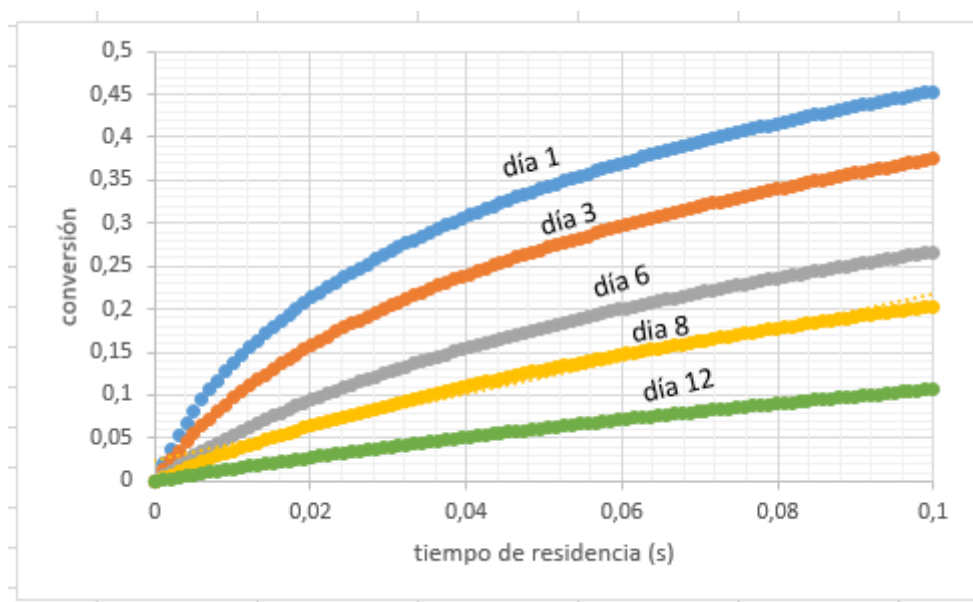
Pasado una semana las conversiones que se tiene son nulas o prácticamente nulas para constantes de activación 2 y 3, en cambio, para la constante de activación 1 la conversión se mantiene prácticamente igual (con un valor muy alto). A continuación se comprueba este comportamiento gráficamente.



Gráfica 7. Variación de la conversión con el tiempo desde que se encuentra trabajando el catalizador del reactor para la velocidad de reacción química considerando que existe desactivación (condiciones adiabáticas).

Se observa la manera que tienen de descender las conversiones pasado un tiempo. Al tratarse de una exponencial negativa, cuanto más alto sea el exponente mayor será la pendiente que se tiene y menos tiempo se tarda en alcanzar conversiones bajas.

Analizando ahora la velocidad de difusión interna, se llegan a las mismas conclusiones que con la actividad, pero en este caso las conversiones que se obtienen son menores. Como pasaba anteriormente, las conversiones descienden cuanto más tiempo pasa desde que se introdujo el catalizador.



Gráfica 8. Variación de la conversión con el tiempo de residencia del reactor para la velocidad de difusión interna considerando que existe desactivación y que el catalizador está varios días funcionando (condiciones adiabáticas).

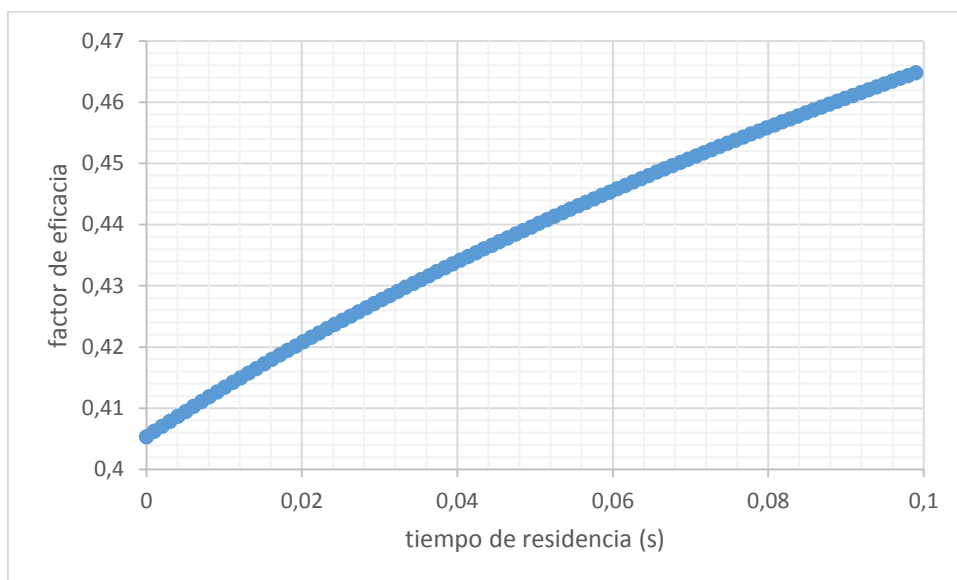
	$\varepsilon_{A,día 1}$	$\varepsilon_{A,día 3}$	$\varepsilon_{A,día 6}$	$\varepsilon_{A,día 8}$	$\varepsilon_{A,día 10}$	$\varepsilon_{A,día 12}$	$\varepsilon_{A,día 14}$
$k_d = 0,01$	0,4532	0,3748	0,2666	0,2037	0,1502	0,1068	0,0734
$k_d = 0,1$	0,1502	0,0020	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$k_d = 1$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tabla 4. Cálculo de las conversiones finales para constantes de desactivación considerando velocidad de difusión interna y condiciones adiabáticas.

Dependiendo de la constante de desactivación, la desactivación será más rápida o más lenta. Si la constante es muy alta (*por ejemplo*, $k_d = 1$) se desactivará en muy poco tiempo y al no catalizar la reacción no se consigue conversión. Cuando se desactiva tan rápidamente no se ha de hablar en término de días, sino de horas, minutos o incluso de segundos.

Una cosa importante y que a veces es contra intuitiva es que cuanto mayor es la actividad, mejor es el factor de eficacia η (más pequeño es). El factor de eficacia, se suele relacionar con la eficiencia y no es lo mismo. Cuanto mayor es el factor de eficacia peor es para la reacción,

porque la velocidad de reacción química sin difusión es menor. Realizando una simulación se observa cómo va aumentando el factor de eficacia conforme transcurre a lo largo del reactor:



Gráfica 9. Variación del factor de eficacia “ η ” con el tiempo de residencia del reactor “ τ ” para la velocidad de difusión interna considerando que existe desactivación y que el catalizador está varios días funcionando (condiciones adiabáticas).

En todos los casos se obtiene la misma tendencia, independientemente de la constante de desactivación que se utilice. Sin embargo, se ha de destacar que se alcanzan mayores valores del factor de eficacia cuanto mayor es la constante de desactivación. Esto es normal, pues cuanto mayor es la constante de desactivación, más rápido se desactiva el catalizador y por tanto el fenómeno de transporte de difusión se vuelve más factible debido a un mayor valor de η .

	η
$k_d = 0,01$	0,4132
$k_d = 0,1$	0,4648
$k_d = 1$	0,6294

Tabla 5. Cálculo de los factores de eficacia finales para diferentes constantes de desactivación considerando velocidad de difusión interna y condiciones adiabáticas.

Finalmente, se ha de comentar que carece de sentido introducir la compasión del problema adiabático considerando desactivación (del que se han presentado gráficas y datos) con el problema en condiciones isotermas considerando desactivación, ya que, se llegarían a las mismas conclusiones que en la primera parte del proyecto. Las conversiones que se obtienen

en condiciones adiabáticas son mayores para velocidad de reacción química, en condiciones isothermas la velocidad de difusión interna mejora y la difusión externa no varía, pues no es función de la temperatura. La diferencia que existe entre la primera parte del proyecto y la segunda es que al introducir la actividad en las velocidades de reacción, los valores de las diferentes velocidades son menores y por lo tanto, los de sus conversiones también.

5. Conclusiones.

Es difícil extraer conclusiones generales pues todo depende del caso que se estudie, el cual va a depender de muchas variables y parámetros, sin embargo, en general se puede concluir:

- Las conversiones que se alcanzan cuando el catalizador se desactiva son menores que cuando el catalizador está funcionando perfectamente.
- Las conversiones dependen mucho del coeficiente de desactivaciones que se utilice. Un coeficiente de actividad alto supone una disminución de las conversiones en muy poco tiempo.
- Para la desactivación se ha de hablar en los términos de tiempo correspondiente. Hay veces que se habla en días, y otras veces se ha de hablar en términos de segundos.
- En general, la velocidad de reacción en una reacción exotérmica es mayor en condiciones adiabáticas que en condiciones isothermas, a excepción, de la velocidad de difusión interna que se ve incrementada al disminuir el factor de eficacia con la temperatura. Y por tanto, las conversiones son mayores en condiciones adiabáticas.
- El factor de eficacia cuanto más bajo sea, mejor es para la reacción y esto ocurre cuanto mayor sea la actividad. Por lo que a actividades altas, o lo que es lo mismo, tiempos bajos (y constantes desactivaciones bajas) y temperaturas bajas, se obtienen mejores valores de actividad y factor de eficacia respectivamente, lo que hará que las conversiones sean mayores.