

**Ejercicio 1**

De un proceso gas sólido catalítico ( $A + B \rightarrow C + 2D$ ) se desea conocer su cinética, en una serie de ensayos previos realizados a idéntica temperatura, se han obtenido los siguientes resultados:

$C_{A0}$	$C_{AS}$	$C_{B0}$	$d_p$	$W/F_A$	$U$
$110^{-3}$	$910^{-4}$	$110^{-3}$	$50\mu$	1	5
$110^{-3}$	$810^{-4}$	$110^{-3}$	$50\mu$	1	10
$210^{-3}$	$810^{-4}$	$110^{-3}$	$50\mu$	1	10
$110^{-3}$	$810^{-4}$	$110^{-3}$	$50\mu$	1	20
$210^{-3}$	$810^{-4}$	$110^{-3}$	$50\mu$	1	20
$210^{-3}$	$8,510^{-4}$	$110^{-3}$	$500\mu$	1	20

Indíquese aquellos fenómenos que se han puesto de manifiesto en estos ensayos.

Si se comparan los ensayos 1,2,4, que difieren únicamente en la velocidad de los gases, se comprueba que a la menor velocidad la conversión en A es menor, por tanto en estas condiciones la influencia del transporte externo es considerable. Los ensayos cinéticos deben realizarse, al menos, a partir de una  $U$  de  $\text{cm s}^{-1}$

Si se comparan los ensayos 3, 5, y 6, se observa que al aumentar el tamaño del sólido disminuye la conversión, por tanto es evidente que el transporte interno influye, sería conveniente realizar un ensayo a  $25 \mu$  para comprobar que no es necesario disminuir más el tamaño del sólido en los ensayos cinéticos.

Por último al aumentar la concentración del reactivo A, aumenta de modo muy importante la conversión, sin embargo con sólo 2 ensayos en cada grupo 2-3 y 4-5 No se puede saber la influencia de reactivo.

También hay que señalar que la conversión obtenida es superior al 10 por ciento, lo que indica que el reactor no se comporta como diferencial. Para ensayos cinéticos en los que se desee utilizar reactor diferencial la relación  $W/F$  es decir cantidad de catalizador a alimentación de reactivo que en los ensayos es de  $1(\text{g mol}^{-1} \text{s})$  debe disminuir convenientemente (probar con 0,2).

## Ejercicio 2

Se han realizado una serie de ensayos para conocer datos cinéticos del proceso gas - sólido catalítico:  $A + B \sim 2R$ . En todos ellos se ha utilizado la misma concentración de reactivos (equimolecular en ambos) y se ha mantenido el mismo tiempo espacial, es decir la misma relación entre peso de catalizador y alimentación de reactivos. Los resultados se recogen en la tabla. A la vista de los mismos indique aquellas conclusiones que pueden deducirse así como aquellas que habría que confirmar con otros experimentos.

Tabla de datos:

Ensayo	dp m	U m s <sup>-1</sup>	T K	X <sub>A</sub>
1	0.002	0.05	500	0.911
2	0.001	0.05	500	0.905
3	0.001	0.15	500	0.934
4	0.001	0.15	600	0.945
5	0.001	0.15	700	0.953

Comparando el ensayo 1 y 2 se observa que el transporte interno influye en la cinética del proceso ya que la conversión es mayor con tamaño menor.

Comparando ensayos 2 y 3 se pone de manifiesto la influencia del transporte externo, la conversión aumenta al hacerlo la velocidad de los gases, es decir ha aumentado la concentración del reactivo sobre la superficie del catalizador.

Un aumento de temperatura de 100° y 200° apenas hace aumentar la conversión. Teniendo en cuenta que ésta es muy elevada superior al 90 por ciento, es difícil dilucidar si además de la influencia del transporte, externo o interno, nos está indicando una cinética compleja.

Una vez comprobado que se pueden alcanzar conversiones muy elevadas a la temperatura de trabajo, se deben realizar ensayos a la temperatura más elevada utilizando varias velocidades de gases superiores (al menos 50 cm s<sup>-1</sup>), tamaños de catalizador inferiores (bajar al menos a 50 μ) y barrer una amplia relación de W/F.

## Ejercicio 3

El proceso catalítico gas-sólido,  $A + B + C \sim 2R$  está regido por la velocidad de la reacción química (cinética de primer orden en el reactivo B) y de la difusión interna. Si la reacción se lleva a cabo sobre láminas de espesor 0.001 m el coeficiente de efectividad tiene un valor de 0.61. Indíquese la disminución relativa de la velocidad de reacción si el espesor se aumenta a 0.002m.

En catalizadores en forma de láminas el módulo de Thiele  $\phi$  depende del espesor, y el coeficiente de efectividad  $\eta$  toma el valor de  $\phi / \tanh \phi$ .

Por tanteos se llega a un valor de  $\eta$  de 0,612 si  $\phi$  vale 1,47.

Al duplicar el tamaño de las láminas  $\phi$  alcanza el valor de 2,94 y  $\eta$  0,338

En un valor aproximado cuando  $\eta$  es menor de 0,5 se puede aceptar que  $\eta$  es la inversa de  $\phi$ , y duplicar el espesor es equivalente a dividir por 2 la eficacia.

Tabla de cálculos

$\phi$	Tanh $\phi$	H = tanh $\phi / \phi$
2	0.964	0.482
1	0.761	0.761
1.5	0.905	0.603
1.4	0.885	0.632
<b>1.47</b>	<b>0.8995</b>	<b>0.612</b>
2.94	0.994	0.338

#### Ejercicio 4

En un escrito se asegura:

«En reacciones gas sólido no catalíticas, con sólidos de tamaño constante, si el tiempo necesario para llegar a conversión total del sólido es proporcional al radio de la partícula, siempre que la concentración de reactivo en el gas permanezca constante, la etapa controlante del proceso es la difusión de reactivos desde la corriente del gas hasta la superficie exterior del sólido.

Indique muy brevemente si esta afirmación es correcta.

La expresión general para reacciones gas sólido si actúan de modo concordante con el modelo de núcleo decreciente es la siguiente :

$$\frac{MBk_{Rr}C_{Ag}}{a\rho_B} t = \frac{R k_R}{3 k_G} \left[ 1 - \frac{R_C^3}{R^3} \right] + \frac{R^2 k_R}{6 De} \left[ 3 \left[ 1 - \frac{R_C^2}{R^2} \right] - 2 \left[ 1 - \frac{R_C^3}{R^3} \right] \right] + R \left[ 1 - \frac{R_C}{R} \right]$$

Como puede observarse si controla el transporte externo únicamente el tiempo para una conversión total es proporcional al radio, pero también lo es si controla la reacción química o ambos fenómenos

$$\frac{MBk_{Rr}C_{Ag}}{a\rho_B} t = \frac{R k_R}{3 k_G} + R$$

#### Ejercicio 5

Se estudia la cinética de una reacción gas sólido catalítica, ( $A + B \sim C + D$ ) en un reactor de laboratorio de flujo pistón e isotermo. Se han realizado dos series de ensayos de A y B puros y diluidos en inerte, en cada tanda de ensayos se mantiene constante las concentraciones iniciales de A y B, pero son diferentes en cada tanda. Asimismo se mantiene constante el caudal y se varía el peso de catalizador. De los ensayos a concentración baja se observa una cierta tendencia a una cinética de primer orden en A. Compruébese si esta tendencia continúa en los ensayos a mayor concentración y las deducciones que de estos ensayos se puede hacer.

Tabla de datos

$C_{A0} = C_{B0}$ kmol/m <sup>3</sup>	$x_A$	$W/F_{A0}$ kg h/kmol
0.003	0.2	37
0.003	0.5	115
0.003	0.8	268
0.03	0.15	6,5
0.03	0.46	22
0.03	0.85	132

Para una reacción de primer orden se cumple

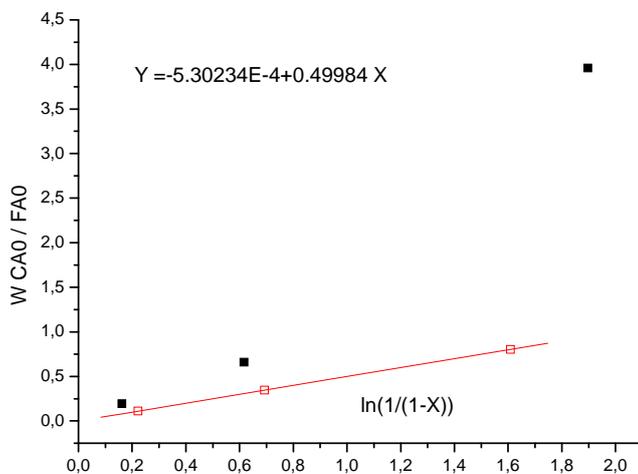
$$\frac{WC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - X_A}$$

Sustituyendo valores para los tres primeros ensayos y para el resto se obtiene:

$C_{A0}$	$X_A$	$W/F_{A0}$	$WC_{A0}/F_{A0}$	$\ln(1/(1-X_A))$	R/pend/O.O.
0.003	0.2	37	0.111	0.223	
0.003	0.5	115	0.345	0.693	
0.003	0.8	268	0.804	1.609	
					$1/2,00/5 \cdot 10^{-5}$
0.03	0.15	6.5	0.195	0.162	
0.03	0.46	22	0.66	0.616	
0.03	0.85	132	3.96	1.897	
					0.799/0.394/0.468

En concentraciones bajas se obtiene un coeficiente de correlación de la unidad, una pendiente de 2, es decir la constante de reacción de  $0,5 \text{ s}^{-1}$  y una ordenada en el origen de  $10^{-5}$  prácticamente cero.

Sin embargo a concentraciones elevadas se rompe la linealidad.



La expresión de diseño tomada en incrementos:

### Ejercicio 6

El proceso en fase gas  $A + B \rightarrow C + D$ , se realiza en presencia de un catalizador sólido. En un reactor de flujo pistón adiabático, la expresión cinética del proceso es:

$$-r_A = \frac{k_r C_A}{1 + K_A C_A} \left( \frac{\text{kmol}}{\text{kg s}} \right)$$

Los datos cinéticos y de temperatura en función de la conversión se dan en la siguiente tabla:

X	T(K)	$k_r$ ( $\text{m}^3/\text{kg s}$ )	$K_A$ ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ ) <sup>-1</sup>
0	500	$0,206 \cdot 10^{-3}$	54,6
0,1	510	$0,305 \cdot 10^{-3}$	50,5
0,2	520	$0,445 \cdot 10^{-3}$	46,81
0,3	530	$0,639 \cdot 10^{-3}$	43,55
0,4	540	$0,906 \cdot 10^{-3}$	40,60

La concentración de A y B inicial es  $0,02 \text{ kmol}/\text{m}^3$  la alimentación de A es  $2 \text{ mol}/\text{s}$  y la total incluyendo inertes  $8 \text{ mol}/\text{s}$ , el valor del calor de reacción ( $-40 \text{ kcal}/\text{mol}$ ) y el calor específico medio ( $0,01 \text{ kcal}/\text{mol}$ ). La densidad del lecho catalítico  $10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$ . Indíquese el volumen de reactor.

La expresión de diseño tomada en incrementos:

$$\Delta W = F_{A0} \frac{\Delta X_A}{-r_A} = F_{A0} \frac{\Delta X_A}{\frac{k_r C_{A0}(1-X_A)}{1 + K C_{A0}(1-X_A)}} = \Delta X_A \frac{F_{A0} (1 + K C_{A0}(1-X_A))}{k_r C_{A0}(1-X_A)}$$

Para cada valor de X, que está relacionado con un valor de T, la fracción toma un valor diferente. Así para  $X=0$  y  $T=500 \text{ K}$

$$\frac{F_{A0} (1 + K C_{A0}(1-X_A))}{k_r C_{A0}(1-X_A)} = \frac{2 \cdot 10^{-3} (\text{kmol}/\text{s}) [1 + 54,6 (\text{kmol}/\text{m}^3)^{-1} (0,02) (\text{kmol}/\text{m}^3) (1)]}{0,206 \cdot 10^{-3} (\text{m}^3/\text{kg s}) (0,02) (\text{kmol}/\text{m}^3) (1)} = 10,15 \text{ kg}$$

Para  $X = 0,1$

$$\frac{F_{A0} (1 + K C_{A0}(1-X_A))}{k_r C_{A0}(1-X_A)} = \frac{2 \cdot 10^{-3} (\text{kmol}/\text{s}) [1 + 50,5 (\text{kmol}/\text{m}^3)^{-1} (0,02) (\text{kmol}/\text{m}^3) (0,9)]}{0,305 \cdot 10^{-3} (\text{m}^3/\text{kg s}) (0,02) (\text{kmol}/\text{m}^3) (0,9)} = 695,4 \text{ kg}$$

Se puede estimar este valor  $F(X, T)$  para  $X = 0,2, 0,3$  y  $0,4$ . Si  $\Delta X$  siempre tiene el valor  $0,1$ , se puede estimar, con cierto error, por el método Gauss simple, el valor de  $W$

	F(X,T)	$\Sigma F(X,T)$
0	1015.5	507.8
0.1	695.5	695.5
0.2	491.3	491.3
0.3	359.9	359.9
0.4	273.6	136.8
		$\Sigma=2191.3$

$$W = \Delta X \Sigma F(X,T) = 0,1(2191,3) = 219,13 \text{ kg} \Rightarrow 0,22 \text{ m}^3$$

Queda únicamente comprobar el balance entálpico para aceptar la variación de la temperatura con la conversión

Por ser reactor adiabático

$$\frac{F_{A0} (1 + K C_{A0} (1 - X_A))}{k_R C_{A0} (1 - X_A)} = \frac{2 \cdot 10^{-3} (\text{kmol} / \text{s}) [1 + 54,6 (\text{kmol} / \text{m}^3)^{-1} (0,02) (\text{kmol} / \text{m}^3) (1)]}{0,206 \cdot 10^{-3} (\text{m}^3 / \text{kg} \cdot \text{s}) (0,02) (\text{kmol} / \text{m}^3) (1)} = 10,15 \text{ kg}$$

El calor de reacción es débil en otro caso se hubiera disparado la temperatura.