

GRADO EN INGENIERIA QUÍMICA

INGENIERÍA de la REACCIÓN QUÍMICA

Hoja: 13. PROBLEMAS de CATÁLISIS HETEROGENEA Y DESACTIVACIÓN

1. En el laboratorio se ha estudiado la deposición de coque sobre un catalizador de Cu/SiO₂ en la reacción de deshidrogenación de alcohol bencílico (T = 310°C; P_{Ao} = 1 atm; W/F_{Ao} = 2 g_{cat}·h/mol). En la tabla adjunta se muestra el contenido en coque del catalizador para diferentes tiempos de reacción. Correlacionar, a partir de la ecuación de Voorhies, la evolución temporal de la deposición de coque en el catalizador.

t (h)	1	2	4	7
Contenido en coque (% peso)	0,9	1,2	2,1	2,8

2. Se desea evaluar la resistencia a la sinterización de un catalizador de Pt/ZrO₂, para lo cual se han realizado una serie de experimentos sometiendo al catalizador a un tratamiento en atmósfera reductora (30% de hidrógeno en nitrógeno) a 850 K, variando el tiempo de exposición. En los catalizadores tratados se ha medido la superficie metálica por quimisorción de hidrógeno, obteniéndose los valores mostrados en la tabla adjunta. Determinar la cinética de desactivación y los parámetros de la misma.

t (h)	0	1	4	8	13	24	38	48
Sup. metálica, S _m (m ² /g)	1,58	1,2	1	0,9	0,79	0,65	0,6	0,62

3. La reacción A → R es catalizada por un catalizador en forma esférica que pierde actividad según la expresión:

$$a = \exp(-0,152 \cdot t)$$

La concentración inicial de A es de 4 mol/L y la cinética de la reacción de segundo orden, con una constante de velocidad de 2 L/mol·h. Determinar el tiempo necesario para alcanzar una conversión del 85% en ausencia o existencia de desactivación del catalizador.

4. En un reactor tanque continuo tipo cesta de 10 L tiene lugar la reacción en fase gas A → R, que puede describirse mediante una cinética de primer orden, con una constante de 0,5 L/kg_{cat}·min. Determinar la conversión alcanzada a los 10 min de operación, si el catalizador sufre una desactivación con el tiempo de reacción que puede expresarse mediante la ecuación de actividad:

$$a = \frac{1}{1+0,02\sqrt{t}}, \quad t \text{ expresado en min}$$

Datos:

$$C_{Ao} = 2 \text{ mol/L} \quad \therefore Q = 1 \text{ L/min} \quad \therefore W = 10 \text{ kg}$$

5. En un reactor de lecho fijo se lleva a cabo la reacción $A \longrightarrow R$, utilizando un catalizador esférico de actividad lentamente decreciente a . La cinética de la reacción en las condiciones de operación puede suponerse de primer orden:

$$(-r_A) = 0,03 \cdot C_A \cdot a \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{min}} \right], C_A \text{ en mol/m}^3$$

La ecuación de desactivación se ajusta adecuadamente a la siguiente ecuación:

$$(-r_d) = -\frac{da}{dt} = 0,023 \cdot a, [t \text{ en día}^{-1}]$$

El reactor se carga con 100 kg de catalizador y se emplea un caudal de $1 \text{ m}^3/\text{min}$ de A puro a 8 atm y 700°C , manteniéndose la operación hasta que la actividad del catalizador disminuye al 10% de su actividad inicial. Determinar:

- El tiempo de duración de la operación.
 - La conversión media del reactante en la operación.
6. En un reactor de lecho fijo se lleva a cabo la reacción $A \longrightarrow R$, utilizando un catalizador esférico. Las condiciones de operación son las siguientes: A puro; $T = 530 \text{ K}$; $P = 2 \text{ atm}$; $W = 500 \text{ kg}$; $F_{A0} = 1 \text{ kmol/h}$. La cinética de la reacción en las condiciones de operación puede suponerse de segundo orden con una constante de velocidad de $0,05 \cdot 10^6 \text{ L}^2/\text{kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{h}$. Durante la reacción se ha detectado una pérdida significativa de actividad del catalizador, como consecuencia de la deposición de coque en el mismo. Esta pérdida de actividad se puede explicar mediante una ecuación de desactivación en serie-paralelo respecto de las concentraciones de reactivo y producto y de la actividad del catalizador, con una constante de desactivación de $10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol} \cdot \text{día}$, de acuerdo a la ecuación:

$$(-r_d) = -\frac{da}{dt} = k_d \cdot (C_A + C_R)^m \cdot a^d$$

Determinar la conversión que se obtendría después de 10 días de operación.

7. Se desea evaluar la estabilidad de un catalizador de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la reacción de hidrodechloración de 4-clorofenol (4-cp):



Los ensayos de estabilidad (experimentos de 100 h de duración) se realizaron en un reactor cesta catalítico que opera en continuo a 30°C y presión atmosférica, siendo la concentración inicial de 4-clorofenol de $0,77 \text{ mM}$. Los experimentos se llevaron a cabo en dos medios de reacción distintos: "Medio A": disolución acuosa a pH 3,5; "Medio B": disolución acuosa a pH 7,5. Los resultados de concentración de 4-clorofenol frente al tiempo de operación se recogen en la Tabla 1. Éstos fueron obtenidos para idéntico valor de tiempo espacial (W/FA_0).

El catalizador se caracterizó antes y después de su uso en reacción para determinar las posibles causas de desactivación. En la Tabla 2 se muestran las variables analizadas y los valores obtenidos de cada una de ellas.

Tabla 1. Concentración de 4-clorofenol frente a tiempo de operación.

Tiempo (h)	"Medio A" C _{4-CP} (mM)	"Medio B" C _{4-CP} (mM)
2	0,260	0,202
4	0,299	0,204
10	0,303	0,344
23	0,375	0,400
25	0,350	0,420
27	0,370	0,410
30	0,340	0,410
34	0,400	0,425
47	0,480	0,481
51	0,485	0,489
58	0,496	0,516
71	0,510	0,512
75	0,492	0,530
80	0,526	0,510
95	0,520	0,520
100	0,510	0,530

Tabla 2. Caracterización del catalizador Pd/Al₂O₃.

Variable	Catalizador Fresco	Catalizador usado en "Medio A"	Catalizador usado en "Medio B"
% Pd (en peso)	0,5	0,49	0,46
Superficie B.E.T. (m ² /g)	93,9	94,1	92,8
Superficie metálica (m ² /g)	134	97	103

Determinar:

- La cinética de desactivación y los parámetros de la misma (constante de desactivación y actividad residual).
- El tipo de desactivación.
- Las posibles técnicas de caracterización utilizadas para determinar las variables de caracterización que se presentan en la Tabla 2.

Razonar:

- ¿Cuál es el medio de reacción más apropiado para llevar a cabo esta reacción? ¿Por qué?
- ¿Puede ser la pérdida de actividad reversible? ¿Por qué?