



Facultad de Ingeniería

UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO

TESIS DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA

***“PRODUCCIÓN DE ESTIRENO POR OXIDESHIDROGENACIÓN
CATALÍTICA DE ETILBENCENO: ESTUDIO CINÉTICO Y
DISEÑO DE REACTORES DE LECHO FIJO”***

DANIEL ENRIQUE ARDISSONE

Río Cuarto

Argentina

2004



**“PRODUCCIÓN DE ESTIRENO POR
OXIDESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE
ETILBENCENO: ESTUDIO CINÉTICO Y
DISEÑO DE REACTORES DE LECHO FIJO”**

59941

por

DANIEL ENRIQUE ARDISSONE

Esta Tesis fue presentada para la obtención del título de
Magister en Ingeniería Química
y aprobada en su forma final según la reglamentación vigente de la
Escuela de Postgrado de la Universidad Nacional de Río Cuarto

DONACION

Don.: TESIS

Exp.:

Iny N.: 59941

Prof. Dr. Joaquín A. Orejas
Director

Prof. Dr. Joaquín A. Orejas
Coordinador Maestría en Ingeniería Química - UNRC

Prof. Pedro Ducanto
Secretario Académico Facultad de Ingeniería - UNRC

Jurado de Tesis:

Prof. Dr. Elio Emilio Gonzo

Prof. Dr. Guillermo Fernando Barreto

Prof. Dr. Daniel Oscar Borio

Prof. Dr. Joaquín Aníbal Orejas

Río Cuarto, Mayo de 2004

59941

REF:
Class.:
T.352

RESUMEN

Los objetivos generales de este trabajo son:

- Análisis cinético de un sistema de reacciones
- Diseño de un reactor industrial con el modelo cinético seleccionado

En particular, el objeto de estudio es el sistema cuya reacción principal es la oxideshidrogenación de etilbenceno para producir estireno sobre un catalizador de P-O-Ni-Mn soportado en alúmina.

El análisis cinético tiene en cuenta sólo dos reacciones: la producción de estireno (reacción principal) y la oxidación completa de este producto (reacción secundaria revelada por evidencia experimental).

El modelo cinético se selecciona a partir de datos experimentales y de una cantidad de ecuaciones cinéticas derivadas a partir de diferentes mecanismos.

La adquisición de datos se realizó de acuerdo a una adecuada planificación de experiencias. Un equipo a escala laboratorio fue diseñado, construido y usado para coleccionar dichos datos. Se puso a punto el método de análisis de los mismos.

Se adopta un reactor multitubular de lecho fijo para diseñar el reactor industrial.

El diseño se lleva a cabo usando modelos unidimensionales.

En orden de complejidad creciente, se usa en primera instancia un modelo pseudohomogéneo, como herramienta primaria para evaluar la influencia de las variables de proceso.

A continuación se usan modelos heterogéneos. Para tener en cuenta las resistencias a la transferencia de masa intrapartícula, se emplean dos modelos: el más simple, que usa el Módulo de Thiele Generalizado, y otro más complejo y realista, el Modelo Dusty-Gas.

Cuando los gradientes interfaciales e intrapartícula son importantes, se requieren factores de efectividad globales, construyéndose el algoritmo apropiado para calcularlos.

Se comparan los resultados obtenidos con los diferentes modelos y se elaboran las conclusiones.

SUMMARY

General objectives of this work are:

- Kinetic analysis of a reaction system
- Design of an industrial reactor with the selected kinetic pattern

In particular, the matter of research is such a system that the main reaction is the oxidehydrogenation of ethylbenzene to produce styrene on a P-O-Ni-Mn catalyst supported on alumina.

Kinetic analysis only take into account two reactions: styrene production (main reaction) and styrene complete oxidation (secondary reaction, revealed by experimental evidence).

Kinetic pattern is chosen from experimental data and an amount of kinetic equations derived from different mechanisms.

Data acquisition was carried out according to an appropriate experimental planning. A laboratory scale equipment was designed, built and used to collect such those data. Method of analyzing them was adjusted.

A multitubular fixed bed reactor is adopted to design the industrial reactor.

Analysis is carried out by using one-dimensional models. In an order of growing complexity, a pseudohomogeneous model is used at first, as primary instrument to value the influence of process variables.

Next, heterogeneous models are used. In order to taking into account for intraparticle resistances to mass transfer, two models are employed: the simplest, through the use of Generalized Thiele Modulus, and another more complex and realistic: the Dusty-Gas Model.

When interfacial and intraparticle gradients are important, overall effectiveness factors are required; the appropriate algorithm to computer them is built.

Results obtained through different models are compared and conclusions are made.

AGRADECIMIENTOS

El autor de esta Tesis agradece a las autoridades de la Universidad Nacional de Río Cuarto y en particular a las de la Facultad de Ingeniería por haberle permitido realizar sus estudios de Post-Grado en esa Institución.

Especialmente, agradece a su Director de Tesis, Dr. Joaquín Orejas, no sólo por su apoyo, aporte de conocimientos e incentivación constante, sino fundamentalmente por haberlo honrado con su valiosa amistad.

Este trabajo esta dedicado a mi familia, único motivo y razón.

A mi reina, **Alicia**
y a mis príncipes **Dona y Giuli**

A mi querida Vieja y al Tito

En memoria de mi querido viejo, que anda por aquí, cerca.

Y de la mejor, Piru

Para vos también, Julio. También estás cerca.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1.- Descripción y antecedentes de la reacción de oxideshidrogenación de Etilbenceno a Estireno.	2
1.2.- Descripción del trabajo de Tesis.	3
1.2.1.- Análisis Cinético de la reacción de Oxideshidrogenación de Etilbenceno a Estireno	3
1.2.2.- Diseño de un reactor de producción de Estireno con el Modelo Pseudohomogéneo.	3
1.2.3.- Diseño de un reactor de producción de Estireno con Modelos Heterogéneos.	4
1.2.4.- Análisis Comparativo	4
1.2.5.- Conclusiones Generales y Recomendaciones	4
1.2.6.- Publicaciones	4
Bibliografía	5
CAPÍTULO 2: ANÁLISIS CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE OXIDESHIDROGENACIÓN DE ETILBENCENO	6
2.1.- Introducción	7
2.2.- Estudios previos	7
2.3.- Equipo Experimental	8
2.3.1. Estudio de la influencia del material de construcción del reactor	9
2.3.2. Método de Análisis	10
2.3.3. Modo de Operación	11
2.4.- Programación Experimental	12
2.5.- Análisis Cinético	15
Bibliografía	19
Anexo 2.1: Datos Experimentales	20
Anexo 2.2: Mecanismos de Reacción	25
Anexo 2.3: Modelos Cinéticos	27
Análisis de la Validez Estadística y Termodinámica	29
Anexo 2.4: Descripción de la Técnica Numérica	34
CAPÍTULO 3: DISEÑO DEL REACTOR DE PRODUCCIÓN DE ESTIRENO CON UN MODELO PSEUDO-HOMOGÉNEO	36
3.1.- Introducción	37
3.2.- Modelos para reactores de lecho fijo	38
3.3.- Ecuaciones del modelo Pseudo homogéneo Unidimensional	39
3.4.- Diseño del reactor de Producción de Estireno	40
3.4.1.- Ecuaciones de Balance	40
3.4.2.- Condiciones de Diseño	43
3.5.- Análisis y Discusión de Resultados	43

3.5.1.- Resultados	44
3.6.- Nomenclatura	55
Bibliografía	57
CAPÍTULO 4: ESTIMACIÓN DE FACTORES DE EFECTIVIDAD INTRAPARTÍCULA	58
4.1.- Introducción	59
4.2.- Módulo de Thiele generalizado	60
4.3.- Modelo ‘Dusty-gas’	63
4.3.1- Modelos Geométricos de Flujo y Difusión en Medios Porosos	63
4.3.1.1- Modelo de Arreglo Capilar	64
4.3.1.2.- Modelo ‘Dusty-gas’	64
4.3.1.3.- Ventajas del Modelo ‘Dusty-gas’	65
4.3.2.- Desarrollo del Modelo	67
4.4.- Resultados	70
4.5.- Conclusiones	74
4.5.1- Nomenclatura	74
Bibliografía	75
CAPÍTULO 5: DISEÑO DEL REACTOR CONSIDERANDO RESISTENCIAS INTRAPARTÍCULA. MÓDULO DE THIELE GENERALIZADO	76
5.1.- Introducción	77
5.2.- Ecuaciones de Balance	77
5.3.- Resultados	78
5.4.- Conclusiones preliminares	87
Bibliografía	88
CAPÍTULO 6: ESTIMACIÓN DE RESISTENCIAS INTRA E INTERPARTÍCULA. DISEÑO DEL REACTOR DE PRODUCCIÓN DE ESTIRENO	89
6.1.- Introducción	90
6.2.- Desarrollo de las ecuaciones de balance	90
6.2.1.- Transferencia externa de Calor y Masa	90
6.2.2.- Balances de Masa en el Interior del Catalizador.	95
6.2.3.- Algoritmo	96
6.3.- Resultados	97
6.3.1.- Diseño del Reactor	99
Nomenclatura	104
Bibliografía	105

CAPÍTULO 7: ANÁLISIS COMPARATIVO	106
7.1.- Introducción	107
7.2.- Análisis Comparativo	107
7.3.- Conclusiones	120
CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJOS FUTUROS	121
8.1.- Conclusiones generales	122
8.1.1.- Cinética de la Reacción de Oxideshidrogenación de Etilbenceno.	122
8.1.2.- Evaluación de resistencias a la transferencia de calor y materia.	122
8.1.3.- Diseño del reactor	124
8.2.- Trabajos Futuros	125
Bibliografía	126
TRABAJOS PUBLICADOS	
TRABAJOS PUBLICADOS EN CONGRESOS INTERNACIONALES	
TRABAJOS PUBLICADOS EN CONGRESOS NACIONALES	



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

CONTENIDOS

1.1.- Descripción y antecedentes de la reacción de oxideshidrogenación de Etilbenceno a Estireno.	2
1.2.- Descripción del trabajo de Tesis.	3
1.2.1.- Análisis Cinético de la reacción de Oxideshidrogenación de Etilbenceno a Estireno	3
1.2.2.- Diseño de un reactor de producción de Estireno con el Modelo Pseudohomogéneo.	4
1.2.3.- Diseño de un reactor de producción de Estireno con Modelos Heterogéneos.	4
1.2.4.- Análisis Comparativo	4
1.2.5.- Conclusiones Generales y Recomendaciones	4
1.2.6.- Anexo	4
Bibliografía	5

1.1- DESCRIPCIÓN Y ANTECEDENTES DE LA REACCIÓN DE OXIDESHIDROGENACIÓN DE ETILBENCENO A ESTIRENO

El interés comercial de la producción de estireno es consecuencia de su extensivo empleo en la fabricación de plásticos y de sus aplicaciones en la producción de caucho sintético.

En la actualidad, como ocurre con otros productos petroquímicos, existe una expansión en la demanda mundial de estireno, estimándose un aumento en la capacidad de producción de 11.4 millones de toneladas anuales para el período 1995 - 2005, con lo cual la capacidad de producción mundial aumentará a 29.5 millones de toneladas anuales para el año 2005 (Weirauch (1997, a)).

Argentina ha producido 97674 toneladas de estireno en el año 2002, con un record de 112204 toneladas en 1999 (Inf. Est. de la Ind. Pet. y Qca. Arg., 2003).

Desde el año 1998, Petroquímica Argentina S.A. (PASA) en sociedad con la brasileña Copusel iniciaron la construcción de dos plantas en Triunfo (Brasil) para producir estireno y poliestireno, con capacidades de 180000 y 120000 toneladas/año, respectivamente. Ambas se encuentran en actividad desde el año 2000.

Existen varias alternativas tecnológicas implementadas para la producción comercial de estireno: (I) deshidrogenación de etilbenceno, (II) como subproducto de la epoxidación de propileno con etilbenceno y (III) a partir de butadieno vía 4-vinilciclohexano. El 90% de la capacidad instalada mundial es la que produce estireno (C_8H_8) por deshidrogenación catalítica de etilbenceno (C_8H_{10}) en fase vapor. Esta ruta de síntesis, que requiere etileno y benceno como materias primas, constituyó el 53 % de la demanda mundial de benceno en el año 1996 (Weirauch (1997, b)). Las compañías Fina/Badger registran 40 licencias en las que la reacción de deshidrogenación se realiza empleando dos etapas adiabáticas. Para la misma reacción, ABB Lummus Global/UOP poseen 46 licencias de un proceso que emplea reactores catalíticos operados en forma adiabática y en vacío. Además poseen 5 licencias en las que el proceso de deshidrogenación es combinado con un reactor en el cual tiene lugar un proceso oxidativo (Weirauch (1997, b)).

La reacción de deshidrogenación catalítica de etilbenceno es fuertemente endotérmica, con un calor de reacción (a 298 K) del orden de 300.95 – 317.67 kcal/kg de etilbenceno convertido y, generalmente, es llevada a cabo en condiciones adiabáticas. La conversión, expresada como moles de etilbenceno reaccionados por mol alimentado, es limitada por el equilibrio termodinámico. El requerimiento energético en estos procesos adiabáticos (Lewis y col.(1983)), es suministrado mediante el mezclado de vapor sobrecalentado (1073 – 1223 K) con etilbenceno precalentado. Esta mezcla constituye la alimentación al reactor. El caudal de vapor sobrecalentado requerido es muy alto, del orden de los 14 kmol vapor/kmol C_8H_{10} , razón por la cual esta etapa del proceso es muy costosa desde el punto de vista del consumo de energía. Por su parte, para favorecer altas conversiones, el proceso completo debe ser a altas temperaturas y presiones por debajo de la atmosférica, lo que requiere el diseño de reactores que posean una baja caída de presión. Las conversiones son del orden del 40 % para un reactor adiabático y del 65 al 70 % para dos reactores adiabáticos en serie con calentamiento intermedio. Estos niveles de conversión exigen que una importante fracción de etilbenceno, deba ser recuperada y reciclada al sistema de reacción.

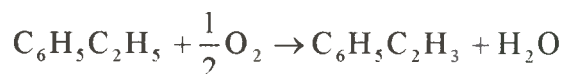
La variable clave para la rentabilidad de la producción es la selectividad a estireno, la cual está definida como los moles de estireno producidos por mol de etilbenceno reaccionado. Para la mayoría de los sistemas catalíticos empleados, la

selectividad disminuye con el aumento de la conversión. De manera que la rentabilidad de este proceso depende fundamentalmente de los costos relativos de energía y de materia prima (etilbenceno).

En un mercado en expansión, como es el de estireno, con costos crecientes para el consumo de energía y para las materias primas derivadas del petróleo, los procesos tradicionales tratan de mejorar su rentabilidad aumentando su capacidad de producción con diseños que emplean cada vez menores presiones de operación (< 1.36 atm) y un menor consumo de vapor (< 14 kmol vapor/kmol C₈H₁₀), manteniendo altos los niveles de selectividad.

Dada la importancia comercial de este proceso, en la actualidad existe una intensa actividad en el desarrollo de nuevas alternativas tecnológicas que puedan aportar soluciones a las limitaciones ya mencionadas (Cavan y Trifiró (1995)). Entre éstas, las más avanzadas incluyen: el proceso de oxideshidrogenación de etilbenceno, el proceso de deshidrogenación seguida por oxidación del hidrógeno y el empleo de reactores de membrana. Dentro del contexto de la primer alternativa es donde se enmarca el tema abordado en esta tesis.

A diferencia del proceso tradicional de deshidrogenación catalítica de etilbenceno, el proceso de oxideshidrogenación catalítica:



no presenta limitaciones termodinámicas y es exotérmico ($\Delta H_{298}^0 = -29,7$ kcal/mol) con lo cual constituye una alternativa tendiente a alcanzar los siguientes objetivos: aumentar los niveles de conversión del etilbenceno para disminuir los costos de separación, eliminar o disminuir fuertemente el uso de vapor sobrecalentado, con la finalidad de poder aumentar la capacidad de producción con disminución de costo energético y alcanzar altas selectividades con el objeto de disminuir el costo en materia prima, por consumo de etilbenceno.

Estas ventajas potenciales del proceso de oxideshidrogenación frente al actualmente en uso, hacen que sea muy interesante desarrollar el mismo en el presente trabajo de tesis.

1.2.- DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO DE TESIS.

La escritura del trabajo de tesis se puede concebir como constituida por las siguientes secciones:

1.2.1.- Análisis Cinético de la Reacción de Oxideshidrogenación de Etilbenceno a Estireno.

En esta sección, constituida por el Capítulo 2, se realiza el análisis cinético de la reacción bajo estudio. Para tal fin se ejecutaron las siguientes tareas.

- a) Construcción y puesta a punto del equipo experimental.
- b) Programación experimental.
- c) Extracción de datos experimentales.
- d) Modelado de la reacción y procesamiento de los datos.
- e) Selección de un modelo para la reacción.

1.2.2.- Diseño de un reactor de Producción Estireno a partir de Etilbenceno con modelos Pseudohomógenos.

Inicialmente se realiza un diseño de un reactor de obtención de Estireno a partir de Etilbenceno considerando para tal fin un modelo pseudohomógeno unidimensional, adoptando una configuración del reactor del tipo multitubular de lecho fijo (Capítulo 3).

El dimensionamiento del reactor se realiza considerando como variables independientes la temperatura y presión de alimentación y el número de tubos del reactor, suponiendo por otro lado, que las restantes variables independientes se mantienen en determinados niveles fijados a partir de la experiencia experimental o la información bibliográfica y con experiencias de diseño previas.

1.2.3.- Diseño de un reactor de Producción Estireno a partir de Etilbenceno con modelos Heterogéneos.

En esta parte de la tesis (Capítulo 4), se analizan distintas formas de estimar las resistencias intrapartícula, en primer término. Para ello se considera en primer lugar el Módulo de Thiele Generalizado como una alternativa para la estimación de los factores de efectividad. En segundo lugar, se postula la utilización del modelo Dusty-Gas para tal fin.

Seguidamente en el Capítulo 5 se efectúa el diseño del reactor de producción de estireno, considerando el Módulo de Thiele Generalizado para estimar los factores de efectividad internos, asumiendo que las resistencias externas son despreciables.

En el Capítulo 6 se estudia el diseño del reactor, estimando las resistencias intrapartícula con el modelo "Dusty-gas", considerando además las resistencias interpartícula, proponiendo un algoritmo para calcular las concentraciones y la temperatura en la superficie, calculando finalmente factores de efectividad globales.

1.2.4.- Análisis Comparativo

En el Capítulo 7 se hace un análisis comparativo de los resultados alcanzados con cada uno de los modelos propuestos para el diseño del reactor de producción de estireno. Finalmente en el Capítulo 8 se proponen las conclusiones generales y se plantean cuáles pueden ser los estudios y trabajos a seguir como continuación de este trabajo de Tesis.

1.2.5.- Conclusiones Generales y Recomendaciones

En el Capítulo 7 se expresan las conclusiones que pueden deducirse de los resultados alcanzados, por un lado, y se plantean cuáles serían las acciones que podrían efectuarse para continuar avanzando sobre el tema.

1.2.6.- Anexo

En este anexo se muestran las publicaciones y presentaciones a congresos generados a partir del trabajo desarrollado en la presente tesis.

BIBLIOGRAFÍA

- Cavani F. and F. Trifiró. "Alternative processes for the production of monomers: an example: the production of styrene". Appl. Catal. A. General 133, 219-239, (1995).
- Información Estadística de la Ind. Petroquímica y Química de la Argentina, 23° Edición, Junio 2003.
- Lewis, P.J., Hagopian, C., Koch, P., (The Badger Company, INC.), en "Kirk – Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3era ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 770-801, (1983)
- Weirauch, W., H P Impact, pp.23, Hydrocarbon Procesing, March 1997a
- Weirauch, W., H P Impact, pp.31, Hydrocarbon Procesing, May 1997b

CAPÍTULO 2

ANÁLISIS CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE OXIDESHIDROGENACIÓN DE ETILBENCENO

CONTENIDOS

2.1.- Introducción	7
2.2.- Estudios previos	7
2.3.- Equipo Experimental	8
2.3.1. Estudio de la influencia del material de construcción del reactor	9
2.3.2. Método de Análisis	10
2.3.3. Modo de Operación	11
2.4.- Programación Experimental	12
2.5.- Análisis Cinético	15
Bibliografía	19
Anexo 2.1: Datos Experimentales	20
Anexo 2.2: Mecanismos de Reacción	25
Anexo 2.3: Modelos Cinéticos	27
Análisis de la validez estadística y termodinámica	29
Anexo 2.4: Descripción de la Técnica Numérica	34

2.1.- INTRODUCCIÓN

Se estudia la cinética de la reacción de obtención de estireno (STY) por oxideshidrogenación de etilbenceno (ETB). En el presente capítulo se describe el proceso desde la construcción del equipo experimental, los ensayos preliminares realizados con el objeto de seleccionar el material de construcción del reactor, la programación experimental, la metodología de operación del equipo, la extracción de los datos y finalmente, su procesamiento, previa proposición de diferentes mecanismos, hasta seleccionar un modelo para ser utilizado en el diseño del reactor industrial.

2.2.- ESTUDIOS PREVIOS

En el Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI - UNSL) se ha trabajado en el desarrollo de catalizadores másicos para la reacción de oxideshidrogenación. Los estudios realizados (Ponzi y col., 1986) mostraron que la mejor performance corresponde a catalizadores constituidos por P-O-Ni-Mn, obteniéndose conversiones de etilbenceno del orden del 50% y selectividades a estireno de aproximadamente 90%, cuando la relación molar de alimentación oxígeno/etilbenceno fue igual a 2. Sobre este catalizador se realizaron ensayos de estabilidad, observándose los niveles de actividad/selectividad durante 50 días de operación continua. El catalizador resultó ser muy estable. La selectividad a estireno permaneció constante mientras que la conversión experimentó una disminución del 5%. Posteriormente, con el objeto de optimizar la cantidad de masa activa del catalizador, se estudió su performance empleando alúmina como soporte (Ardissone y col., 1987a). A diferencia de los resultados obtenidos con los catalizadores másicos, en esta oportunidad se obtuvieron mejores niveles de conversión de etilbenceno pero con selectividades a estireno levemente inferiores. Con el objeto de cuantificar la importancia de las reacciones de combustión se realizaron estudios de la oxidación total de estireno (Ardissone y col., 1987b), observándose que el quemado de estireno predominaba sobre la combustión de etilbenceno. También se estudió el efecto de diferentes diluyentes, tales como nitrógeno, dióxido de carbono y vapor de agua, encontrándose que, relativos a nitrógeno, el uso de dióxido de carbono no modificaba la actividad ni la selectividad, en tanto que el vapor de agua incrementaba levemente la selectividad.

En la siguiente tabla se puede observar que el catalizador usado en esta tesis posee una performance similar al empleado en el proceso tradicional de deshidrogenación catalítica.

Tecnología	Conv. %	Sel. %	Temp. °C	Catalizador
Deshidrogenación	60 - 65	90	600 -650	Fe/K/Cr/O
Oxideshidrogenación	50	90	450 - 550	P-O-Ni-Mn

Las ventajas potenciales ya descriptas del proceso de oxideshidrogenación y la performance obtenida con el catalizador de P-O-Ni-Mn constituyen los pilares fundamentales del presente trabajo.

2.3.- EQUIPO EXPERIMENTAL

En la Figura 2-1 se muestra un esquema simplificado del equipo experimental. Las velocidades volumétricas de alimentación de los gases (N_2 y aire) son reguladas mediante llaves de aguja (V_1 y V_2) y medidas mediante caudalímetros y burbujómetros (F_1 y F_2). La caída de presión total del sistema se mide mediante un manómetro (M) de mercurio, dispositivo que a la vez permite detectar las pérdidas u obstrucciones en el equipo.

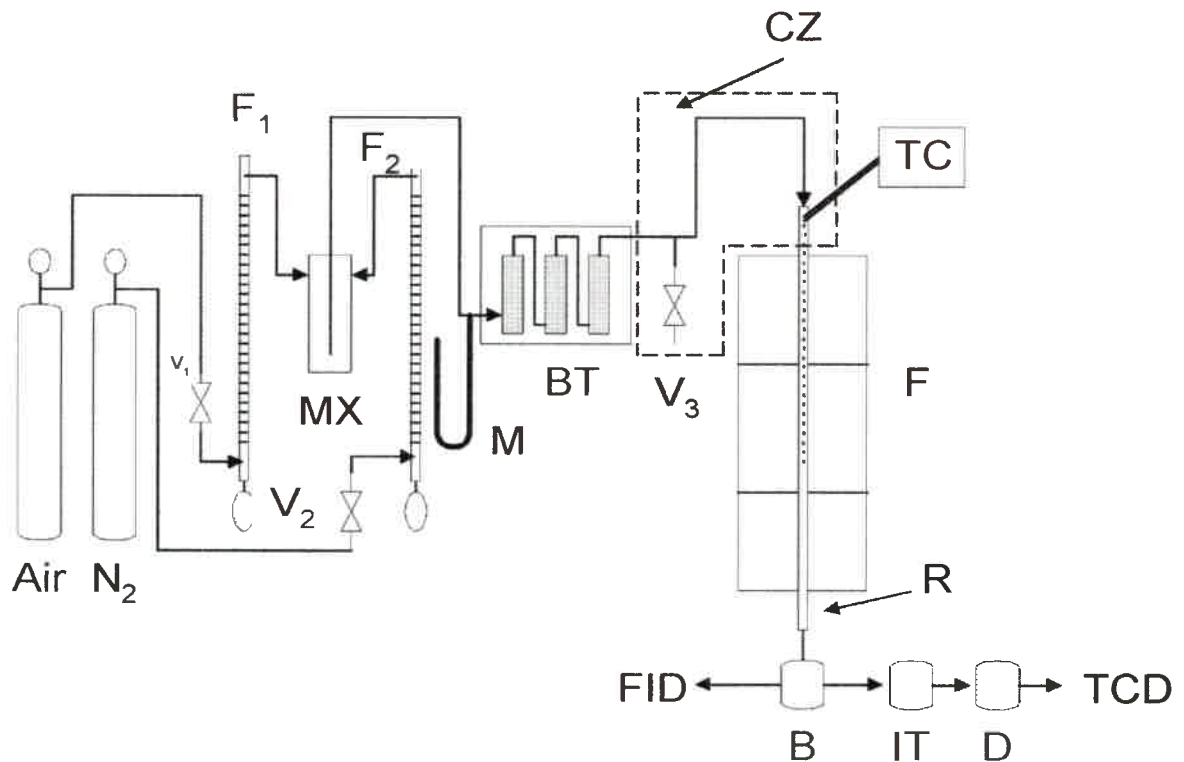


Figura 2-1: Equipo Experimental. V_1 , V_2 , V_3 : Válvulas de aguja; F_1 , F_2 : Caudalímetros; MX: Mezclador; BT: Baño Termostático; M: Manómetro de Hg; CZ: Zona Calefaccionada; TC: Termocupla deslizable; F: Horno Eléctrico; R: Reactor; B: Burbujeador; IT: Trampa fría; D: Desecador.

Se utiliza N_2 en la corriente de alimentación como herramienta de control de la concentración del O_2 .

Ambas corrientes gaseosas se homogenizan en un mezclador (MX), para posteriormente pasar a través de un tren de burbujeadores sumergidos en un baño termostático (BT) donde se saturan en etilbenceno. Este baño termostático se encuentra a la temperatura necesaria para lograr la composición deseada.

La corriente gaseosa, saturada en etilbenceno a la temperatura del baño termostático, pasa al reactor (R), de 93 cm de longitud y 1.9 cm de diámetro interno. En el trayecto que va desde los burbujeadores hasta el reactor existe una unión T, seguida de una válvula de aguja (V_3), que permite muestrear la alimentación al reactor.

El reactor se encuentra dentro de un horno (F) que consta de tres secciones calefaccionadas y controladas en forma independiente. Por otro lado, una termocupla deslizable (TC) permite medir la temperatura en cualquier posición axial en el eje central del reactor.

El catalizador usado para las experiencias cinéticas tiene un tamaño de 0.495 mm (malla 32, Tyler).

La corriente efluente del reactor pasa por un burbujeador (B) a fin de retener el reactivo no reaccionado y los productos de reacción que condensan a temperatura ambiente. Posteriormente, se la conduce por una trampa fría (IT) (sumergida en un baño de hielo y sal) y un desecador (D) relleno de sílica-gel a los efectos de retener toda el agua que pudiese haber escapado de las etapas anteriores. Finalmente la corriente pasa a través de una llave muestreadora que permite inyectar muestras a un cromatógrafo con detector catarométrico.

2.3.1.- Estudio de la Influencia del material de construcción del Reactor

Se utilizaron dos materiales diferentes para la construcción del reactor. En primera instancia se usó acero inoxidable 316. Los ensayos en blanco (sin catalizador) demostraron que este material, después de algunas horas de operación, catalizaba la reacción de oxidación completa de etilbenceno. Probablemente este comportamiento pueda atribuirse a cambios superficiales en el acero por efectos de la temperatura y a la formación de algún tipo de coque, que puede catalizar reacciones diferentes a la de oxideshidrogenación. Este efecto también se ha observado en las reacciones de oxidación de propileno y butileno a temperaturas entre 753 y 773K .

Por otro lado, el reactor de acero inoxidable presentaba grandes dificultades desde el punto de vista constructivo y operativo ya que era dificultoso obtener cierres herméticos en las tapas y soldaduras, las que a menudo presentaban pérdidas al modificarse la temperatura.

Finalmente, el reactor utilizado para realizar las experiencias cinéticas se construyó en vidrio Pirex y un esquema del mismo se muestra en la Figura 2-2.

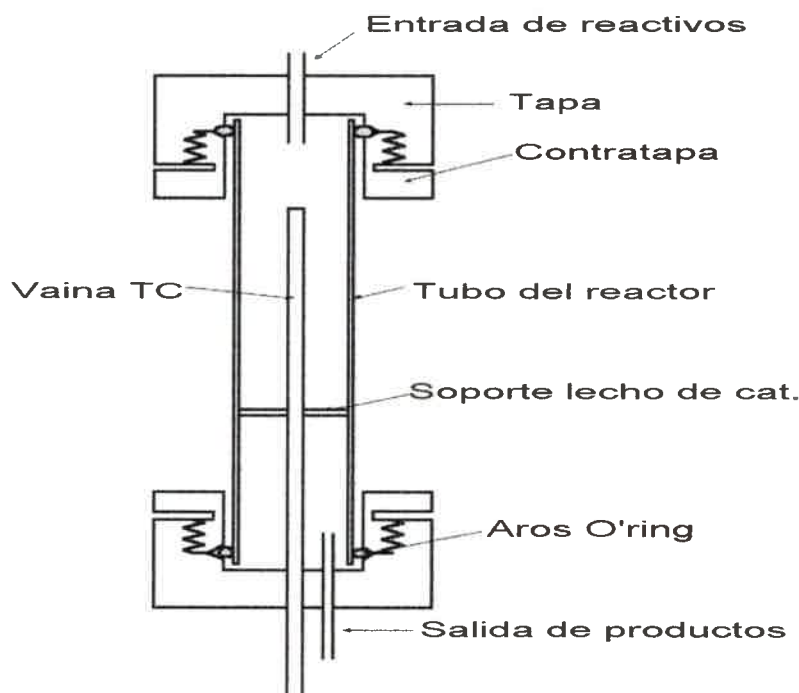


Figura 2-2: Reactor Experimental

Se llevaron a cabo ensayos en blanco, es decir en ausencia de catalizador, en este reactor, utilizando aire en la corriente de alimentación de modo que la cantidad de oxígeno fuera mayor que en las condiciones de reacción. Las condiciones experimentales usadas se muestran en la Tabla 2-1. Puede observarse que la conversión de etilbenceno se mantiene en valores bajos mostrando que los efectos catalíticos del material del reactor son despreciables en las condiciones de reacción.

Tabla 2-1: Ensayos en blanco en el Reactor de vidrio Pyrex

Temperatura del baño termostático (°C)	Temperatura del reactor (°C)	Flujo de Aire (cm ³ /min)	Conversión de Etilbenceno (%)
40	450	38.00	2.
40	450	37.50	1.43
40	450	30.51	3.5
40	450	32.50	-.5
40	450	37.50	2.
40	450	38.00	1.5

2.3.2.- Método de Análisis

El método de análisis para determinar cuantitativamente los productos de la reacción se detalla a continuación. La corriente de salida se separa en la fase condensable a temperatura ambiente y la no condensable. La oxideshidrogenación de etilbenceno sobre el catalizador de P-O-Ni-Mn rinde estireno, dióxido de carbono y agua como productos de la reacción.

La fase condensable se recoge en alcohol etílico, haciendo burbujear la corriente de salida del reactor. Así quedan retenidos el etilbenceno que no ha reaccionado y el producto de la reacción, estireno. Luego se agrega una cantidad de tolueno, medida exactamente, como estándar interno y se inyectan a un cromatógrafo con detector de ionización de llama y columna rellena con Carbowax 20 M sobre Chromosorb W 80/100.

De esta manera se evalúa la cantidad (en moles) de productos y reactivo sin reaccionar que abandonan el reactor por unidad de tiempo. Conocido el flujo molar de etilbenceno alimentado, se calculan conversión, rendimiento y selectividad según las siguientes ecuaciones.

$$X_{\text{ETB}} = \frac{\text{Moles de ETB alimentados} - \text{Moles de ETB colectados}}{\text{Moles de ETB alimentados}} \quad (2-1)$$

$$R_{\text{STY}} = \frac{\text{Moles de STY colectados}}{\text{Moles de ETB alimentados}} \quad (2-2)$$

$$S_{\text{STY}} = \frac{R_{\text{STY}}}{X_{\text{ETB}}} = \frac{\text{Moles de STY colectados}}{\text{Moles de ETB convertidos}} \quad (2-3)$$

Por otro lado, la fase no condensable, compuesta por nitrógeno, oxígeno y dióxido de carbono se hace circular a través de una trampa de hielo y sal y un desecador de sílica-gel para retener cualquier vestigio de vapor de agua que no hubiese condensado. Posteriormente, mediante el uso de una llave muestreadora se inyecta a un cromatógrafo con detector catarmétrico, que posee una columna de 2 mm de diámetro interno y 1.2 m de longitud construida en cobre y rellena con Porapak Q.

El análisis cuantitativo de CO₂ se lleva a cabo midiendo los moles detectados por unidad de volumen inyectada al cromatógrafo, refiriéndolo luego al volumen total que abandona el reactor por unidad de tiempo. Para ello se construyó una curva de calibración para CO₂. Se inyectaron volúmenes variables de CO₂ puro midiendo las áreas de los picos de los cromatogramas resultantes; esto se logró mediante el uso de una llave con lazos de diferentes volúmenes intercambiables. Conocido el volumen inyectado y la temperatura del lazo de inyección se calcularon los moles de CO₂. Graficando moles de CO₂ vs áreas se obtuvo la curva de calibración. En este caso se ajustaron los resultados mediante cuadrados mínimos obteniéndose una pendiente de 3.59313×10^{-10} . Los resultados del ajuste se muestran en la Tabla 2-2.

Tabla 2-2: Resultados del ajuste de la curva de calibración de CO₂

Áreas (cuentas)	Volumen del lazo (cm ³)	Moles de CO ₂ calculados	Moles de CO ₂ teóricos	Error Relativo
563118.75	5	2.054×10^{-4}	2.023×10^{-4}	5.52×10^{-9}
240882.33	2	8.217×10^{-5}	8.655×10^{-5}	-1.81×10^{-8}
132352.0	1	4.108×10^{-5}	4.755×10^{-5}	-4.88×10^{-8}
469004.0	4.18	1.717×10^{-4}	1.685×10^{-4}	6.89×10^{-9}
152272.0	1.18	4.848×10^{-5}	5.471×10^{-5}	-4.09×10^{-8}
45625.66	.18	7.396×10^{-6}	1.634×10^{-5}	-1.19×10^{-7}

Por otro lado, a los efectos de comprobar la eficiencia del sistema de alimentación, se realizaron algunas pruebas colectando etilbenceno a la salida del tren de burbujeo y comparando la cantidad medida con la calculada teóricamente. Algunos resultados de estas pruebas se muestran en la Tabla 2-3 demostrando que la metodología de cálculo es adecuada para estimar la composición en la entrada del reactor.

Tabla 2-3 : Comparación de moles de etilbenceno alimentados, medidos y calculados

Flujo Total (cm ³ /min)	T _e (°C)	Tiempo de recolec. (min)	Moles de ETB Calculados	Moles de ETB Medidos	Error Relativo (%)
42.03	40	20.16	9.338×10^{-4}	9.179×10^{-4}	1.69
41.3	40	20.0	9.095×10^{-4}	8.873×10^{-4}	2.4
41.8	40	20.08	9.259×10^{-4}	9.179×10^{-4}	0.86
42.2	40	20.0	9.287×10^{-4}	9.193×10^{-4}	1.02

2.3.3.- Modo de Operación

Una corrida experimental consta de las siguientes etapas:

- ⇒ Selección de las condiciones de operación para la experiencia (temperatura del reactor, temperatura del baño termostático, flujos volumétricos de aire y N₂).
- ⇒ Medición de flujos volumétricos de aire, N₂ y de la corriente de salida, una vez alcanzado el estado estacionario
- ⇒ Inyección de, por lo menos, tres muestras de la corriente de no condensables al cromatógrafo con detector catarométrico.
- ⇒ Desconexión de la salida del cromatógrafo y recolección de condensables haciendo burbujear la corriente de salida en un burbujeador con alcohol etílico, durante 20 minutos, aproximadamente. (Este tiempo se incrementó en corridas en las que la cantidad de productos era muy baja y conducía a errores en la determinación).
- ⇒ Adición de una cantidad de tolueno, pesada en balanza analítica, como estándar interno; homogeneización e inyección al cromatógrafo con detector de ionización de llama mediante una jeringa.

2.4.- PROGRAMACIÓN EXPERIMENTAL

Las variables independientes estudiadas son: temperatura del reactor, presión parcial del oxígeno, presión parcial del etilbenceno y tiempo de residencia (W/F). A efectos de facilitar la expresión en la programación de las experiencias, la presión parcial de oxígeno se expresa en función de su porcentaje en la corriente de alimentación y la presión parcial de etilbenceno en función de la temperatura del baño termostático.

Se selecciona una programación experimental factorial en dos niveles (Himmelblau, 1969)

De acuerdo a lo expresado anteriormente, cuatro variables experimentales en dos niveles generan 16 niveles experimentales.

Los rangos de operación de las variables independientes se fijan en los valores indicados en la Tabla 2-4.

Tabla 2-4: Rangos de operación de las variables independientes

Límite inferior	Variable	Límite superior
380 ° C	Temperatura del reactor	490 ° C
0 %	% de O ₂ en la alimentación	21 %
20 ° C	Temperatura del Baño Term.	90 ° C
1 g.s./cm ³	Tiempo de residencia	12 g.s./cm ³

Se toman valores intermedios para cada variable en cada uno de los dos niveles a fin de evitar valores extremos o muy cercanos entre sí, que no permitan una correcta definición de los resultados experimentales. Las variables se designan del siguiente modo:

- X₁ = Temperatura del reactor (T_R).
- X₂ = Porcentaje de Oxígeno (% O₂).
- X₃ = Temperatura del baño termostático (T_e).
- X₄ = Tiempo de residencia (W/F).

El nivel inferior y superior de las variables independientes se indican como nivel 1 y nivel 0, respectivamente. La Tabla 2-5 registra los valores correspondientes.

Tabla 2-5: Niveles adoptados para las variables independientes

Variable	Nivel 1	Nivel 0
T_R (°C)	430	450
% O ₂	5	14
T_c (°C)	40	60
W/F (g.s./cm ³)	4	8

Teniendo en cuenta estos niveles, la programación de las experiencias queda del modo indicado en la Tabla 2-6.

Tabla 2-6: Programación Experimental

N° de Exp.	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
1	1	1	1	1
2	1	1	1	0
3	1	1	0	1
4	1	1	0	0
5	1	0	1	1
6	1	0	1	0
7	1	0	0	1
8	1	0	0	0
9	0	1	1	1
10	0	1	1	0
11	0	1	0	1
12	0	1	0	0
13	0	0	1	1
14	0	0	1	0
15	0	0	0	1
16	0	0	0	0

El reactor experimental se carga con 3 g de catalizador diluido en vidrio (2:1) llegándose a una longitud total de lecho de 7 cm. La termocupla central deslizable instalada en el reactor permite medir la temperatura en diferentes posiciones axiales, encontrándose que los gradientes no exceden 2 °C.

En la Tabla 2-7 se indican los flujos volumétricos de aire y nitrógeno usados para diferentes cantidades de catalizador, en el sentido de lograr las condiciones establecidas por la programación experimental para el tiempo de residencia y el porcentaje de oxígeno.

Tabla 2-7: Flujos volumétricos y tiempos de residencia

W/F (g.s./cm ³)	% de O ₂	Flujo Total (cm ³ /min)	Flujo de N ₂ (cm ³ /min)	Flujo de Aire (cm ³ /min)
4	5	45	34.3	10.7
4	14	45	15.0	30.0
8	5	22.5	17.1	5.36
8	14	25.5	7.5	15.0

Cada corrida insume, aproximadamente, 2 horas de trabajo. Por cada nivel experimental se realizan tres mediciones para chequear condición de estado estacionario; una vez confirmado se toman otras tres medidas con el objeto de obtener un promedio. Si bien el equipo experimental no presenta dificultades apreciables de manejo muestra una respuesta lenta a los cambios en las condiciones experimentales requiriéndose del orden de 8 a 10 horas para obtener resultados reproducibles.

Los resultados experimentales se presentan al final del Capítulo, en el Anexo 2.1.

Estudios cinéticos previos mostraron una marcada influencia del producto principal de la reacción. Este efecto, reportado en varias publicaciones (Ardissonne y col., 1987b, Arrúa y col., 1995), sugiere que el estireno, al permanecer más tiempo adsorbido sobre la superficie del catalizador pasa a productos más oxidados. Para corroborarlo y poder analizar la velocidad de reacción de estireno, como así también discriminar su constante de equilibrio de adsorción, se programaron experiencias alimentando estireno.

Así, se alimenta al reactor una mezcla de etilbenceno y estireno, con una concentración deducida desde los resultados de la programación experimental previa. Dado que el rendimiento promedio fue 40 %, la mezcla etilbenceno-estireno (en relación 3:2 en peso) se coloca en los burbujeadores y se alimenta del mismo modo que se hizo con etilbenceno puro.

Dado que la composición de la mezcla se modifica con el tiempo, es necesario medir exactamente la composición de la alimentación tomando muestras en cada corrida a la salida del tren de burbujeo, utilizando la misma técnica descrita para los productos condensables.

De esta manera se van tomando muestras a medida que se efectúan las experiencias y se calculan las fracciones molares en la fase gas, conociendo así la variación de la composición de la fase líquida con el tiempo

Se realiza entonces una nueva programación experimental, con 5 variables independientes, por adición de la composición del producto en la alimentación. También es de tipo factorial, en dos niveles. Para las variables X_1 a X_4 se mantienen los niveles anteriores y para X_5 se adopta 0 para el nivel 1 y 40 % en peso para el nivel 0 de dicha variable. De este modo la programación experimental resulta en la forma indicada en la Tabla 2-8.

Tabla 2-8: Programación Experimental

Nº de Exp.	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	0
3	1	1	1	0	1
4	1	1	1	0	0
5	1	1	0	1	1
6	1	1	0	1	0
7	1	1	0	0	1
8	1	1	0	0	0
9	1	0	1	1	1
10	1	0	1	1	0
11	1	0	1	0	1
12	1	0	1	0	0
13	1	0	0	1	1



14	1	0	0	1	0
15	1	0	0	0	1
16	1	0	0	0	0
17	0	1	1	1	1
18	0	1	1	1	0
19	0	1	1	0	1
20	0	1	1	0	0
21	0	1	0	1	1
22	0	1	0	1	0
23	0	1	0	0	1
24	0	1	0	0	0
25	0	0	1	1	1
26	0	0	1	1	0
27	0	0	1	0	1
28	0	0	1	0	0
29	0	0	0	1	1
30	0	0	0	1	0
31	0	0	0	0	1
32	0	0	0	0	0

Los resultados obtenidos se muestran al final del Capítulo, en las tablas 1 y 2 del Anexo 2.1.

2.5.- ANÁLISIS CINÉTICO

Los trabajos de modelado del sistema bajo estudio no incluyeron hasta este momento el modelado de la reacción considerando el catalizador de P-O-Ni-Mn soportado sobre alúmina.

En trabajos anteriores (Ardissone y otros, 1987a) sólo se consideró una reacción, lo que equivale a suponer que el proceso se lleva a cabo con 100% de selectividad a estireno.

En todos esos casos se observó una notable influencia del producto, en el término de adsorción, en modelos tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (L-H-H-W).

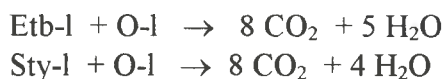
El mismo efecto aparece también en otro estudio cinético para la misma reacción pero sobre un catalizador de P-O-Ni (Arrúa y col., 1995).

En el presente trabajo se considera, en algunos modelos, la posibilidad de oxidación completa de etilbenceno a dióxido de carbono y agua, si bien la evidencia experimental indica que el reactivo principal de las reacciones de oxidación completa es estireno.

Los mecanismos que se proponen para el sistema reactivo consideran una serie de posibilidades: que todos los sitios del catalizador sean iguales, que existan dos tipos de sitios, que el mecanismo de la reacción sea tipo redox o que sea del tipo Eley Rideal.

Los principales mecanismos propuestos para la reacción principal se muestran al final de Capítulo, en el Anexo 2.2; las ecuaciones resultantes de suponer las reacciones químicas superficiales como etapas controlantes de la velocidad global, se informan a continuación en el Anexo 2.3.

Para las reacciones de oxidación completa se supone, en todos los casos, la oxidación progresiva de etilbenceno o estireno o de ambos a la vez. La ecuación resultante de todo el proceso se indica del siguiente modo:



A los efectos del ajuste y con el objetivo de disminuir la sensibilidad de las constantes con la temperatura, se reparametrizan las mismas según la siguiente metodología.

Para las constantes específicas de velocidad, considerando su expresión según Arrhenius:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2-4)$$

siendo: A : Factor pre-exponencial.

E : Energía de Activación.

Definiendo T_m como la temperatura media de todas las experiencias:

$$T_m = \frac{\left(\sum_{i=1}^{NX} T_i \right)}{NX} \quad (2-5)$$

donde: NX : Número de experiencias

La ecuación (2-4) puede escribirse en la forma siguiente:

$$k = A \exp \left[\frac{E}{R} \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m} \right) \right] \quad (2-6)$$

Reordenando:

$$k = A \exp \left(-\frac{E}{RT_m} \right) \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2-7-a)$$

de donde:

$$k = A \exp \left(-\frac{E}{RT_m} \right) \exp \left[\frac{E}{RT_m} \left(\frac{T - T_m}{T} \right) \right] \quad (2-7-b)$$

ó:

$$k = A' \exp(E'T') \quad (2-8)$$

Siendo:

$$A' = A \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) \quad (2-9)$$

$$E' = \left[\frac{E}{RT_m}\right] \quad (2-10)$$

$$T' = \frac{(T - T_m)}{T} \quad (2-11)$$

Una vez terminado el ajuste pueden recalcularse las constantes de la siguiente forma:

$$A = A' \exp\left(\frac{E}{RT_m}\right) = A' \exp(E') \quad (2-12-a)$$

$$E = E' RT_m \quad (2-12-b)$$

Para las constantes de equilibrio de adsorción el razonamiento es análogo.

Los parámetros se obtienen ajustando todos los datos al mismo tiempo, por lo que se estiman simultáneamente factores de frecuencia, factores pre-exponenciales, energías de activación y calores de adsorción. Se emplea el método integral de análisis cinético (Froment, 1975) y las ecuaciones de velocidad se integran con una rutina de Runge-Kutta de cuarto orden. El método numérico que se usa es REGRE, basado en OPTNOV (Buzzi Ferraris, Nota 1, Nota 2, 1967, 1968, 1972). Una breve descripción de esta técnica numérica se adjunta al final del Capítulo, en el Anexo 2.4.

La discriminación entre modelos rivales tiene en cuenta la bondad del ajuste y la validez fisicoquímica de los parámetros (Boudart et al., 1967) como también la validez estadística de los modelos y sus parámetros.

En el Anexo 2.3 se informan también las razones por las cuales los modelos se discriminan o rechazan.

El modelo finalmente seleccionado, correspondiente al mecanismo 8 del Anexo 2.2, es el siguiente:

$$r_1 = \frac{k_1 K_E p_E p_O^{1/2}}{(1 + K_E p_E)} \quad (2-13)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_S p_S p_O^{1/2}}{(1 + K_S p_S)} \quad (2-14)$$

Los valores de las estimas de los parámetros se informan en la Tabla 2-9 y los límites de confianza de los mismos en la Tabla 2-10.

Tabla 2-9: Estimaciones de los parámetros

Parámetro	A (kmol.kgcat ⁻¹ .h ⁻¹ .atm ^{-1.5})	E _a (kcal/gmol)
k ₁	1.853x10 ⁸	28.9363
k ₂	2.594x10 ⁵	20.235
Parámetro	A* (atm ⁻¹)	ΔH _{ads} (kcal/gmol)
K _E	3.74x10 ⁻⁶	-15.8844
K _S	1.608x10 ⁻⁹	-27.0738

Tabla 2-10: Límites de Confianza

Parámetro		Estima	Límites de Confianza al 95 % de probabilidad	
			Límite Inferior	Límite superior
k ₁	A	1.853*10 ⁸	9.325*10 ⁷	2.7735*10 ⁸
	E _a	28.9363	27.091	30.7816
k ₂	A	2.594*10 ⁵	1.146*10 ⁵	4.042*10 ⁵
	E _a	20.235	12.54942	27.9371
K _E	A*	3.74*10 ⁻⁶	2.895*10 ⁻⁶	4.585*10 ⁻⁶
	ΔH _{ads}	-15.8844	-17.5328	-14.236
K _S	A*	1.608*10 ⁻⁹	9.8764*10 ⁻¹⁰	2.22836*10 ⁻⁹
	ΔH _{ads}	-27.0738	-27.9489	-26.1987

La bondad del ajuste se muestra en la Figura 2-3. En la misma se grafican valores teóricos versus experimentales para conversión de etilbenceno (X_{ETB}) y rendimiento a estireno (R_{STY}).

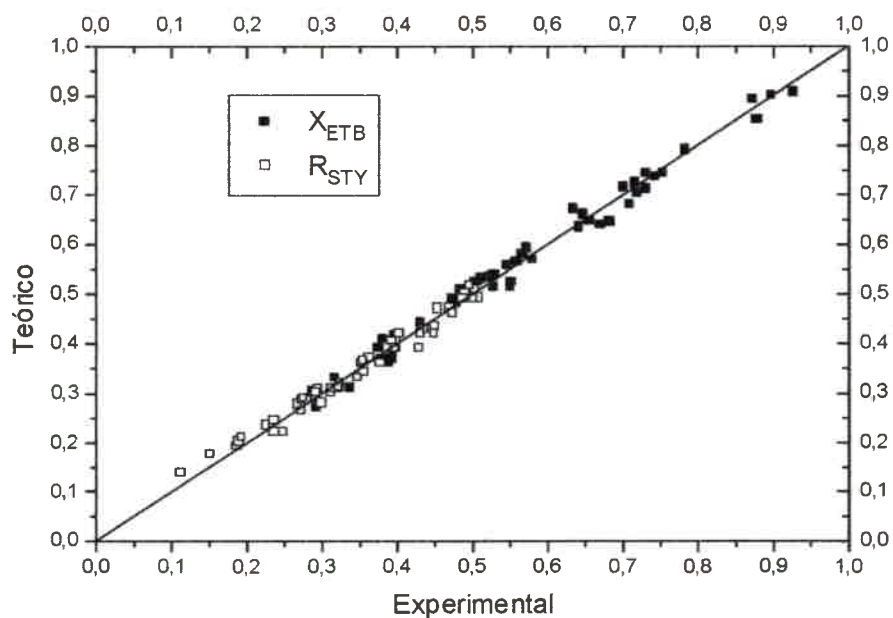


Figura 2-3: Conversión de etilbenceno y Rendimiento en estireno, teóricos versus experimentales.

BIBLIOGRAFIA

- Ardissonne, D., Ponzi, M., Carrascull, A., Castro Luna, A., Becerra, A., Rivarola, J.B.P., "Catalytic oxidehydrogeantion from ethylbenzene to styrene. Part VI: Catalysts containing P, Ni and Mn on Alumina". *Rev. Lat. Ing. Qca. Qca. Aplic.* 17,157-170 (1987a).
- Ardissonne, D., M. Ponzi, A. Carrascull, A. Castro Luna, J. Rivarola. "Reaction of combustion and the influence of varius diluents in catalytic oxidehydrogenation from ethylbenzene to styrene". *Rev. Lat. Ing. Qca. Qca. Aplic.* 17 : 171-178 (1987b).
- Arrua L.A., Ardissonne, D.E., Quiroga, O.D., Rivarola J.B., "Oxidehydrogenation of ethylbenzene on P-O-Ni Catalyst". *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol 56, N°2, 383-389 (1995).
- Boudart, M., D.E. Mears and M.A. Vanice. "Kinetics of heteogeneous catalytic reactions". *Ind. Chim. Belge*, 32, 281 (1967)
- G. Buzzi Ferraris, Ottimazione di funzioni a piu variabili. Nota I. Variabili non vincolate. *Ing. Chim Ital.* Vol.3, N 5, (Maggio 1967).
- G. Buzzi Ferraris, Ottimazione di funzioni a piu variabili. Nota II. Variabili soggette a vincoli. *Ing. Chim Ital.* Vol.3, N 5, (Maggio 1967).
- G. Buzzi Ferraris, Metodo automatico per trovare l'ottimo di una funzione. Nota I.. *Ing. Chim Ital.* Vol.4. N 12, (Dicembre 1968).
- G. Buzzi Ferraris, Metodo automatico per trovare l'ottimo di una funzione. Nota II.. *Ing. Chim Ital.* Vol.4. N 12, (Dicembre 1968).
- G. Buzzi Ferraris, A. Casapollo. "Analisi dei principali algoritmi di cálculo per la risoluzione dei sistemi di equazioni algebraiche non lineari". *Ing. Chim. Ital.* Vol. 8. N 11. Novembre 1972.
- Froment, G. "Model discrimantion and parameter estimation in heterogeneous catalysis", *A.I.Che. Journal*, 21, 1041 (1975).
- Himmelblau, D. "Process Analysis by Statistical Methods". John Wiley and Sons. New York, (1969).
- D. W. Marquadt, *J. Soc. Indust. Appl. Math.* 11, N 2, 431, (1963).
- Ponzi, M.I., A.L. Carrascull, A.E. Castro Luna, O.D. Quiroga, A.M. Becerra, Ardissonne D.E., J.B.P. Rivarola. ., "Catalytic oxidehydrogenation from ethylbenzene to styrene. Part VI: Catalysts containing P, Ni and a transition element". *Rev. Lat. Ing. Qca. Qca. Aplic.* 16 :249-262, (1986).

ANEXO 2.1: DATOS EXPERIMENTALES

TABLA 1

Corrida	T _e (°C)	Flujo de aire (cm ³ /min)	Flujo de N ₂ (cm ³ /min)	Flujo total (cm ³ /min)	Moles de Etb Alim. x10 ³	Moles de Etb. s/react x10 ⁴	Moles de Sty Alim. x10 ⁴	Moles de Sty salida x10 ⁴	X (%)	R (%)	S (%)	T _R (°C)	Tiempo muestreo (min)
1-1	40	10.3	34.1	44.4	.9774	7.1190	-	2.5441	27.1	26	95.8	428	20
1-2	40	10.5	33.8	44.3	.9748	7.5225	-	2.4322	3.1	24.9	75.4	427	20
1-3	40	10.6	33.7	44.3	.9757	6.5815	-	2.6824	32.6	27.5	84.5	427	20
2-4	40	5.2	17.1	22.3	.4896	2.4309	-	1.9145	50.4	39.1	77.6	432	20
2-5	40	5.2	16.8	22.0	.4845	2.3373	-	1.8637	51.8	38.5	74.3	432	20
2-6	40	5.0	16.7	21.7	.4801	2.3707	-	1.9189	50.6	39.9	78.9	432	20
3-21	62	11.1	33.8	44.9	2.5958	8.7836	-	3.9476	66.2	15.2	23.0	434	20
3-22	62	10.9	33.7	44.6	2.5766	16.4510	-	5.4695	36.2	21.2	58.7	434	20
3-19	62	10.3	32.0	42.3	2.4461	9.3064	-	5.7664	61.9	23.6	38.1	426	20
4-23	62	5.5	16.8	22.3	1.2872	5.5283	-	3.2812	57.1	25.5	44.7	430	20
5-7	40	30.8	14.5	45.3	.9977	5.6893	-	4.4137	42.9	34.2	79.6	432	20
5-8	40	31.2	14.0	45.2	.9965	5.1734	-	3.1468	42.7	31.6	74.8	432	20
6-10	40	14.8	7.7	22.5	.4945	1.8895	-	2.1334	61.8	43.1	69.8	434	20
6-11	40	15.1	7.3	22.4	.4942	1.9385	-	2.2735	60.8	46.0	75.7	433	20
6-12	40	14.6	7.6	22.2	.4903	1.8683	-	2.4549	61.9	50.1	80.9	433	20
7-17	62	30.7	14.1	44.8	2.5864	1.2626	-	6.1810	51.2	23.9	46.7	434	20
7-16	62	28.9	14.1	43.0	2.8580	11.9747	-	5.9004	58.1	206	35.5	428	23
7-18	62	29.9	14.2	44.1	2.5441	13.2548	-	6.4319	47.9	25.3	52.7	433	20
8-13	62	14.3	7.4	21.7	1.2555	4.6570	-	4.0246	62.9	30.1	51.0	429	20
8-14	62	14.2	7.3	21.5	1.2465	3.2665	-	3.5271	73.8	28.3	38.3	433	20
8-15	62	15.2	7.4	22.6	1.3442	3.9185	-	4.3162	70.8	32.1	45.3	437	20
9-31	40	10.8	34.5	45.3	.9984	4.8475	-	4.3666	51.5	43.7	85.0	456	20

Tabla 1 (Continuación)

9-32	40	11.0	35.0	46.0	1.0143	4.7683	-	4.3793	53.0	43.2	81.5	463	20.08
9-33	40	11.1	34.5	45.6	1.0031	4.6213	-	4.3217	54.0	43.1	79.9	463	20
10-25	40	5.1	17.2	22.3	.4867	1.5323	-	2.0898	68.5	43.0	62.0	462	20
10-26	40	5.2	17.0	22.2	.4899	1.7472	-	2.3850	64.3	48.7	75.5	458	20
10-27	40	5.1	17.0	22.1	.4886	1.6834	-	2.3155	65.6	47.8	72.0	460	20
12-38	60	5.2	15.9	22.1	1.1206	6.3946	-	4.4174	43.0	39.4	91.8	459	20
12-39	60	5.2	15.8	21.0	1.1146	6.6558	-	4.3432	40.3	39.0	96.7	463	20
13-34	40	28.7	14.0	42.7	.9404	3.37	-	5.009	64.2	53.3	83.0	456	20
13-35	40	28.3	14.2	42.5	.9372	3.254	-	4.946	65.3	52.8	80.8	458	20
13-36	40	30.1	14.3	43.4	.9891	2.83	-	4.798	71.1	49.1	69.0	461	20
14-28	40	14.5	7.6	22.1	.4857	.6727	-	2.5011	86.1	51.5	59.7	455	20
14-29	40	14.8	7.5	22.3	.4915	.5466	-	2.2949	88.9	46.7	52.0	459	20
15-46	60	29.7	15.0	44.7	2.3385	12.869	-	10.704	45.0	45.0	100.	462	20
15-47	60	28.1	14.8	43.7	2.3205	11.802	-	10.405	49.1	44.8	91.3	460	2
15-48	60	28.7	14.8	43.5	2.3105	10.878	-	10.018	52.3	43.4	83.0	460	20
16-41	60	14.6	7.3	21.9	1.1619	3.796	-	5.519	67.3	47.5	70.6	458	20
16-42	60	14.8	7.3	22.1	1.173	3.917	-	5.69	66.6	48.5	72.0	460	20
17-39	40	10.3	34.0	44.3	.5522	2.369	3.190	4.401	546	-	-	434	20
17-38	40	10.3	34.0	44.3	.5224	2.399	3.188	4.533	54.1	-	-	431	20
17-37	40	10.1	34.2	44.3	.5215	2.491	3.182	4.461	52.2	-	-	431	20
18-45	40	5.3	17.0	22.3	.2582	.868	1.640	2.216	66.6	-	-	432	20
18-44	40	5.4	17.0	22.4	.2622	.912	1.665	2.481	65.3	-	-	431	20
18-43	40	5.5	17.1	22.6	.2905	.888	1.655	2.282	62.1	-	-	430	20
19-42	60	10.3	34.0	44.3	1.2579	7.44.1	8.298	8.472	40.8	-	-	435	20
19-41	60	10.0	33.8	43.8	1.2408	7.036	8.186	7.860	43.3	-	-	437	20
19-40	60	10.2	33.8	44.0	1.2508	7.514	8.251	8.233	40.0	-	-	435	20
20-48	60	5.4	17.0	22.4	.6243	2.654	4.029	3.663	57.5	-	-	434	20

Tabla 1 (Continuación)

20-47	60	5.5	17.0	22.5	.6262	3.100	4.042	4.358	50.5	-	-	435	20
20-46	60	5.5	17.0	22.5	.6261	3.014	4.042	4.019	51.9	-	-	433	20
21-33	40	29.8	15.0	44.8	.5377	1.340	3.155	4.787	75.1	-	-	429	20
21-32	40	29.1	15.0	44.1	.5286	1.379	3.098	5.020	73.9	-	-	429	20
22-27	40	14.6	7.3	21.9	.4019	.3861	2.2627	3.2830	90.4	-	-	426	30
22-26	40	14.7	7.3	22.0	.4042	.4360	2.2758	3.6024	89.2	-	-	425	30
22-25	40	15.0	7.3	22.3	.4091	.5269	2.3032	3.9742	87.2	-	-	427	30
23-36	60	30.0	15.0	45.0	1.3003	5.5572	7.4473	9.9995	56.3	-	-	431	20
23-35	60	30.0	14.8	44.8	1.2971	5.3020	7.7257	9.7524	59.1	-	-	431	20
23-34	60	29.2	14.9	44.1	1.2763	6.0897	7.6020	10.1147	52.3	-	-	430	20
24-30	60	14.7	7.3	22.0	.6484	1.6344	3.7095	4.5989	74.8	-	-	428	20
24-29	60	14.7	7.3	22.0	.6471	1.5103	3.7018	4.7146	76.7	-	-	430	20
24-28	60	15.0	7.3	22.3	.6533	1.7782	3.7371	5.4141	72.8	-	-	431	20
25-1	40	10.0	32.8	42.8	.5640	3.0382	2.6474	4.2176	40.0	-	-	448	20
25-2	40	9.8	32.4	42.2	.5577	2.9381	2.6182	4.3304	47.3	-	-	447	20
25-3	40	9.9	32.3	42.3	.5568	3.0623	2.6147	4.5119	45.1	-	-	447	20
26-4	40	5.3	17.7	23.0	.2995	1.1908	1.4614	2.3872	62.6	-	-	448	20
26-5	40	5.2	17.7	22.9	.2990	1.2089	1.4590	2.4401	59.6	-	-	445	20
26-6	40	5.3	17.7	23.0	.2994	1.2096	1.4607	2.4797	59.6	-	-	451	20
27-12	60	11.0	32.7	42.7	1.4343	8.6904	6.8940	10.1663	39.4	-	-	450	20
27-11	60	10.6	32.6	43.2	1.4210	8.2017	6.8298	9.2027	42.2	-	-	446	20
27-10	60	10.8	32.4	43.2	1.4239	8.6238	6.8431	8.4635	39.4	-	-	446	20
28-7	60	5.3	17.5	22.8	.7136	3.9543	3.5583	5.0675	44.6	-	-	453	20
28-8	60	5.5	17.3	22.8	.7171	3.7770	3.5552	4.9808	47.3	-	-	452	20
28-9	60	5.5	17.5	23.0	.7188	3.6089	3.5640	4.6865	49.8	-	-	453	20
29-15	40	30.3	14.8	45.1	.5769	.9819	2.9325	4.3404	83.0	-	-	461	20
29-14	40	30.3	15.0	45.3	.5789	1.1544	2.9431	5.1525	80.1	-	-	454	20

Tabla 1 (Continuación)

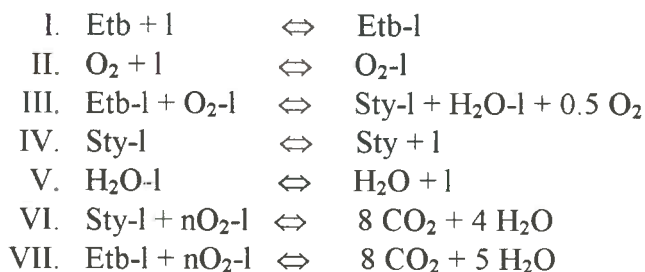
29-13	40	30.0	14.9	44.9	.5724	1.1209	2.9101	4.7215	80.4	-	-	453	20
30-21	40	15.3	7.0	22.3	.4215	.2374	2.2328	2.7377	94.3	-	-	457	30
30-20	40	14.9	7.1	22.0	.4138	.2489	2.1915	2.7513	94.0	-	-	451	30
30-19	40	15.6	7.1	22.7	.2845	.1683	1.5061	1.9104	94.1	-	-	454	20
31-18	60	30.6	15.0	45.6	1.4055	6.2508	7.2612	1.2965	55.5	-	-	458	20
31-17	60	31.6	15.0	46.6	1.4202	5.3559	7.3371	1.1256	62.3	-	-	457	20
31-16	60	30.8	14.9	45.7	1.4072	5.3520	7.2699	1.1018	62.0	-	-	459	20
32-24	60	15.6	7.2	22.8	.6915	2.1031	3.7218	5.4740	69.6	-	-	459	20
32-23	60	15.2	7.1	22.3	.6771	1.515	3.6441	4.8627	77.7	-	-	460	20
32-22	60	15.6	7.1	22.7	.6881	1.6257	3.7035	4.7749	76.4	-	-	464	20

TABLA 2: Corridas realizadas fuera de la programación experimental original

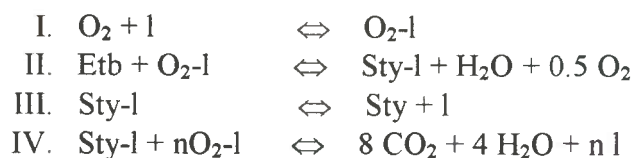
Corrida	T _e	Flujo de aire (cm ³ /min)	Flujo de N ₂ (cm ³ /min)	Flujo total (cm ³ /min)	Moles de Etb Alim. X10 ³	Moles de Etb. s/reac x10 ⁴	Moles de Sty Alim. X10 ⁴	Moles de Sty salida x 10 ⁴	X (%)	R(%)	S(%)	T _R (°C)	Tiempo muestreo (min)
1	40	4.3	10.6	14.9	.3275	1.0382	-	1.8125	68.3	55.3	81.0	461	20
2	40	4.3	10.5	14.8	.3245	.9683	-	1.7734	70.2	54.6	77.9	461	20
3	40	4.36	10.4	14.76	.3252	.9510	-	1.7962	70.8	55.2	78.0	464	20
4	40	4.4	10.5	14.9	.3278	.8997	-	1.705	72.6	52.0	71.7	463	20
5	40	4.4	10.6	15.0	.3291	.8892	-	1.792	73.0	54.5	74.6	481	20
6	40	4.4	10.5	14.9	.3288	.6461	-	1.447	80.3	44.0	54.8	480	20
7	40	4.4	10.4	14.4	.3259	.9191	-	1.7996	71.8	55.2	76.9	481	20
8	40	26.0	62.4	88.4	1.9434	12.225	-	6.352	37.1	32.7	88.1	481	20
9	40	25.0	62.3	87.3	2.0159	13.098	-	6.6	35.0	32.7	93.5	481	20
10	40	25.5	32.6	88.1	1.9354	12.8759	-	6.19	33.5	32.0	95.6	479	20
11	40	26.1	62.2	88.2	1.9415	15.2461	-	4.025	21.5	20.7	96.6	443	20
12	40	25.5	62.7	88.2	1.9374	14.6664	-	4.08	24.3	21.1	86.7	447	20
13	40	9.7	32.0	41.7	.918	4.6410	-	3.834	49.4	41.8	64.5	452	20
14	40	10.0	32.0	42.0	.926	4.563	-	3.526	50.7	38.1	75.1	452	20
15	40	9.6	31.7	41.3	.9095	4.750	-	3.664	47.8	40.3	84.3	447	20
16	40	10.0	32.2	42.2	.921	4.2628	-	3.263	53.7	35.4	66.0	451	20
17	40	9.7	32.0	41.7	.914	4.530	-	3.3557	50.4	36.7	72.4	447	20

ANEXO 2.2.- MECANISMOS DE REACCION

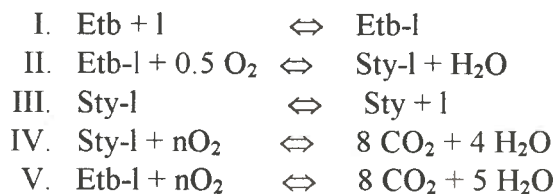
1.- Oxígeno adsorbido molecularmente, etilbenceno adsorbido



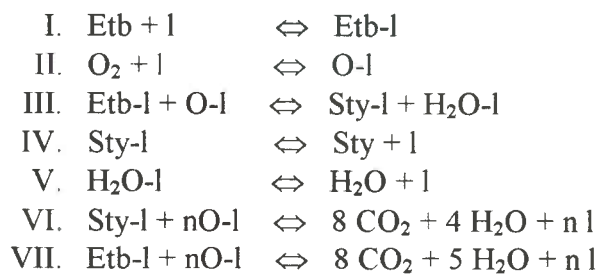
2.- Oxígeno adsorbido molecularmente, etilbenceno no adsorbido.



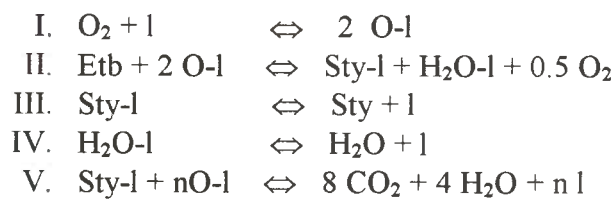
3.- Oxígeno no adsorbido, etilbenceno adsorbido.



4.- Oxígeno adsorbido atómicamente, etilbenceno adsorbido.

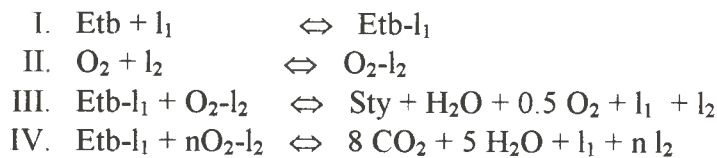


5.- Oxígeno adsorbido atómicamente, etilbenceno no adsorbido.

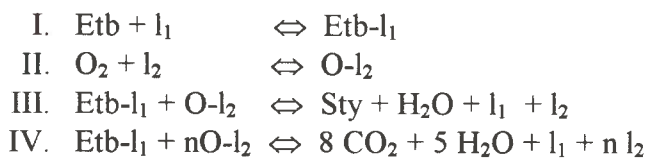


6.- Mecanismos de reacción con Oxígeno y Etilbenceno adsorbidos sobre sitios de naturaleza diferente.

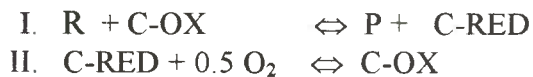
6.1.- Oxígeno adsorbido molecularmente, etilbenceno adsorbido



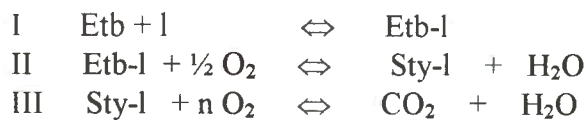
6.2.- Oxígeno adsorbido atómicamente, etilbenceno adsorbido.



7.- Mecanismo de reacción tipo Redox.

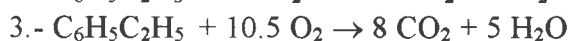


8.- Mecanismo Eley-Rideal



ANEXO 2.3.- MODELOS CINETICOS

Reacciones:



Nomenclatura:

 k_i = Constantes específicas de velocidad K_o = Constante de equilibrio de adsorción de oxígeno K_s = Constante de equilibrio de adsorción de estireno. K_e = Constante de equilibrio de adsorción de etilbenceno. p_o = Presión parcial de oxígeno. p_e = Presión parcial de etilbenceno. p_s = Presión parcial de estireno.

Modelo	r_1	r_2	r_3	Resultados
1	$\frac{k_1 p_e \sqrt{K_o p_o}}{(1 + \sqrt{K_o p_o})}$	$k_2 p_s p_o^{1/2}$	$k_3 p_e p_o^{1/2}$	Rechazado, R_3 no relevante
2	$\frac{k_1 p_e p_o}{(1 + K_o p_o^{1/2})^2}$	0	$\frac{k_3 p_e p_o}{(1 + K_o p_o^{1/2})^2}$	Rechazado, R_3 no relevante
3	$\frac{k_1 p_e \sqrt{K_o p_o}}{(1 + \sqrt{K_o p_o})}$	$\frac{k_2 p_s p_o^{1/2}}{(1 + \sqrt{K_o p_o})}$	0	Rechazado, Todos los parámetros sin validez estadística ♣
4	$\frac{k_1 p_e p_o^{1/2}}{(1 + K_o p_o^{1/2})^2}$	0	$\frac{k_3 p_e p_o}{(1 + K_o p_o^{1/2})^2}$	Rechazado, R_3 no relevante
5	$\frac{k_1 p_e p_o^{1/2}}{(1 + K_o p_o^{1/2})^2}$	0	$k_3 p_e p_o$	Rechazado, R_3 no relevante
6	$\frac{k_1 k_2 p_o p_e}{(k_1 p_o + 0.5 k_2 p_e)}$	$k_2 p_s p_o^{1/2}$	0	Rechazado. Todos los parámetros sin validez estadística ni termodinámica ♣
7	$\frac{k_1 k_2 p_o p_e}{(k_1 p_o + 0.5 k_2 p_e)}$	$k_2 p_s p_o$	$k_3 p_e p_o$	Rechazado, R_3 no relevante
8	$\frac{k_1 K_e p_e p_o}{(1 + K_e p_e)}$	$k_2 p_s p_o$	0	Rechazado. Todos los parámetros sin validez estadística ni termodinámica ♣
9	$\frac{k_1 K_e p_e p_o^{1/2}}{(1 + K_e p_e)}$	$k_2 p_s p_o^{1/2}$	0	Rechazado. Todos los parámetros sin validez estadística ni termodinámica ♣
10	$\frac{k_1 K_e p_e p_o^{1/2}}{(1 + K_e p_e)}$	0	$k_3 p_e p_o^{1/2}$	Rechazado, R_3 no relevante

11	$\frac{k_1 p_e p_o^{1/2}}{(1 + K_e p_e + K_o p_o^{1/2})^2}$	0	$\frac{k_3 p_e p_o}{(1 + K_e p_e + K_o p_o^{1/2})^2}$	Rechazado, R ₃ no relevante
12	$\frac{k_1 p_e p_o^{1/2}}{(1 + K_s p_s + K_o p_o^{1/2})^2}$	$\frac{k_2 p_s p_o^{1/2}}{(1 + K_s p_s + K_o p_o^{1/2})^2}$	$\frac{k_3 p_e p_o}{(1 + K_s p_s + K_o p_o^{1/2})^2}$	Rechazado, R ₃ no relevante
13	$\frac{k_1 p_e p_o^{1/2}}{(1 + K_e p_e)}$	0	$k_3 p_e p_o$	Rechazado, R ₃ no relevante
14	$\frac{k_1 p_e p_o^{1/2}}{(1 + K_s p_s)^2}$	0	$k_3 p_e p_o$	Rechazado, R ₃ no relevante
15	$\frac{k_1 K_e p_e p_o^{1/2}}{(1 + K_e p_e)^2}$	0	$\frac{k_3 p_e p_o}{(1 + K_e p_e)^2}$	Rechazado, R ₃ no relevante
16	$\frac{k_1 K_e p_e p_o^{1/2}}{(1 + K_e p_e)^2}$	0	$k_3 p_e p_o$	Rechazado, R ₃ no relevante
17	$\frac{k_1 K_e p_e p_o^{1/2}}{(1 + K_e p_e)}$	0	$k_3 p_e p_o$	Rechazado, R ₃ no relevante
18	$\frac{k_1 p_e p_o^{1/2}}{(1 + K_o p_o^{1/2})}$	$\frac{k_2 p_s p_o^{1/2}}{(1 + K_s p_s)}$	$k_3 p_e p_o$	Rechazado, R ₃ no relevante
19	$\frac{k_1 p_e p_o^{1/2}}{(1 + K_o p_o^{1/2})}$	$\frac{k_2 p_s p_o^{1/2}}{(1 + K_s p_s)}$	0	Rechazado. Todos los parámetros sin validez estadística ni termodinámica ♠
20	$\frac{k_1 p_e p_o^{1/2}}{(1 + K_o p_o^{1/2})^2}$	$\frac{k_2 p_s p_o}{(1 + K_s p_s)}$	0	Rechazado. Todos los parámetros sin validez estadística ♠
21	$\frac{k_1 p_e p_o^{1/2}}{(1 + K_o p_o^{1/2})^2}$	$\frac{k_2 p_s p_o^{1/2}}{(1 + K_s p_s)}$	0	Rechazado. Todos los parámetros sin validez estadística
22	$\frac{k_1 p_e \sqrt{K_o p_o}}{(1 + \sqrt{K_o p_o})}$	$k_2 p_s p_o^{1/2}$	0	Rechazado. k ₂ y K _o sin validez estadística ♠
23	$\frac{k_1 p_e \sqrt{K_o p_o}}{(1 + \sqrt{K_o p_o})}$	$\frac{k_2 p_s p_o^{1/2}}{(1 + K_s p_s)}$	0	Rechazado. Todos los parámetros sin validez estadística ♠
24	$\frac{k_1 p_e \sqrt{K_o p_o}}{(1 + \sqrt{K_o p_o})}$	$\frac{k_2 p_s p_o}{(1 + K_s p_s)}$	0	Rechazado. Todos los parámetros sin validez estadística ♠
25	$\frac{k_1 p_e \sqrt{K_o p_o}}{(1 + \sqrt{K_o p_o})}$	$\frac{k_2 K_s p_s p_o^{1/2}}{(1 + K_s p_s)}$	0	Rechazado. Todos los parámetros sin validez estadística ♠
26	$\frac{k_1 K_e p_e p_o^{1/2}}{(1 + K_e p_e)}$	$\frac{k_2 K_s p_s p_o^{1/2}}{(1 + K_s p_s)}$	0	Aceptado

◆ Análisis de la Validez estadística y termodinámica

Análisis Estadístico.

No menos importante que el problema matemático de estimación de los parámetros mismos, es la prueba estadística de estas estimas. Esto involucra las propiedades estadísticas de los errores experimentales ε .

Cuando el error experimental (o mejor dicho, la distribución del error experimental), tiene media (μ) cero y variancia (σ^2) constante y está distribuido independientemente, en otras palabras, las observaciones no están influenciadas entre sí, se puede demostrar que b es una estima imparcial de β y que la matriz de variancia-covariancia, de dimensiones ($p \times p$), de las estimas de los parámetros b está dada por:

$$\underline{V}(b) = (\underline{X}^T \underline{X})^{-1} \sigma^2 \quad 2.2.1$$

Asimismo cuando el modelo es adecuado, una estima imparcial de la variancia del error experimental está dada por la suma residual de cuadrados dividida por su correspondiente número de grados de libertad:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - p} \quad 2.2.2$$

Una estima de la matriz de variancia-covariancia se obtiene por reemplazo de σ^2 por S^2 en la ecuación (2.2.1).

$$\hat{\underline{V}}(b) = (\underline{X}^T \underline{X})^{-1} S^2 \quad 2.2.3$$

La teoría de las pruebas de hipótesis ha sido extensamente desarrollada para errores con distribución normal (de acuerdo a Gauss). Cuando los errores satisfacen esta distribución, con media cero y además con variancia constante y no están correlacionados, puede decirse que:

$$\underline{V}(\underline{\varepsilon}) = \underline{I} \sigma^2 \quad \text{con} \quad \underline{\varepsilon} \therefore N(0, \underline{I} \sigma^2) \quad 2.2.4$$

Donde \underline{I} es la matriz identidad.

Cuando los errores están distribuidos normalmente con media cero pero con una variancia del error no constante, aunque los errores sean independientes, \underline{I} de la ecuación (2.2.4) se transforma en una matriz completa \underline{V} de dimensiones ($n \times n$) y el criterio de mínimos cuadrados "sin peso" definido mediante las ecuaciones siguientes:

$$S(\underline{\beta}) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \eta_i)^2 \xrightarrow{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_p} \text{MIN} \quad 2.2.5$$

$$\underline{b} = (\underline{X}^T \underline{X})^{-1} \underline{X}^T \underline{y} \quad 2.2.6$$

no es apropiado para la estimación de los parámetros. La función objetivo ahora es:

$$S(\beta) = \sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^n v^{il} (y_i - \hat{y}_i) (y_l - \hat{y}_l) \xrightarrow{\beta} \text{Min} \quad 2.2.7$$

Donde v^{il} son los elementos de la inversa de la matriz $\underline{\underline{V}}$. Las estimas de los parámetros se obtienen ahora desde:

$$\underline{\underline{b}} = (\underline{\underline{X}}^T \underline{\underline{V}}^{-1} \underline{\underline{X}})^{-1} \underline{\underline{X}}^T \underline{\underline{V}}^{-1} \underline{\underline{Y}} \quad 2.2.8$$

Lo que constituye una estima de los parámetros por medio de un criterio de mínimos cuadrados “pesados”.

La matriz de covariancia de estas estimas se obtiene desde:

$$\underline{\underline{V}}(\underline{\underline{b}}) = (\underline{\underline{X}}^T \underline{\underline{V}}^{-1} \underline{\underline{X}})^{-1} \sigma^2 \quad 2.2.9$$

y una estima de σ^2 puede calcularse desde:

$$S^2 = \frac{(\underline{\underline{Y}} - \underline{\underline{X}} \underline{\underline{b}})^T \underline{\underline{V}}^{-1} (\underline{\underline{Y}} - \underline{\underline{X}} \underline{\underline{b}})}{n - p} \quad 2.2.10$$

Diferentes sumas de cuadrados se utilizan para probar los modelos. La figura 2.2.1 muestra la partición de la suma total de cuadrados de sus componentes.

La calidad del ajuste del modelo puede probarse cuando se conocen “la suma de cuadrados de las diferencias de ajuste” y “la suma de cuadrados de los errores puros”. Esta última se puede calcular cuando se han realizado ne experiencias replicadas. Una estima de la variancia del “error puro” se obtiene desde:

$$S_e^2 = \frac{\text{Suma de los cuadrados de los errores puros}}{\text{Numero de grados de libertad}} = \frac{\sum_{i=1}^{ne} (y_i - \bar{y})^2}{ne - 1} \quad 2.2.11$$

La prueba F, sobre la calidad del ajuste del modelo está basada en la siguiente relación F_e , la cual se compara con el correspondiente valor tabulado:

$$F_e = \frac{\frac{\text{Suma de cuadrados de las diferencias de ajuste}}{n - p - ne + 1}}{\frac{\text{Suma de cuadrados de los errores puros}}{ne - 1}} \langle \rangle F(n - p - ne + 1, ne - 1, 1 - \alpha) \quad 2.2.12$$

$F(n-p-ne+1, ne-1, 1-\alpha)$ son los valores tabulados de los puntos de porcentaje α de la distribución F con $n-p-ne+1$ y $ne-1$ grados de libertad. Si el valor calculado es mayor

que el valor tabulado, hay una probabilidad (por ejemplo del 95 %) de que el modelo sea inadecuado. En este caso el modelo se rechaza por diferencias de ajuste.

Cuando no se cuenta con experiencias replicadas, y por lo tanto no se conoce la suma de cuadrados de los errores puros, puede aplicarse una prueba F diferente. Está basada sobre la suma de cuadrados de la regresión y la suma residual de cuadrados:

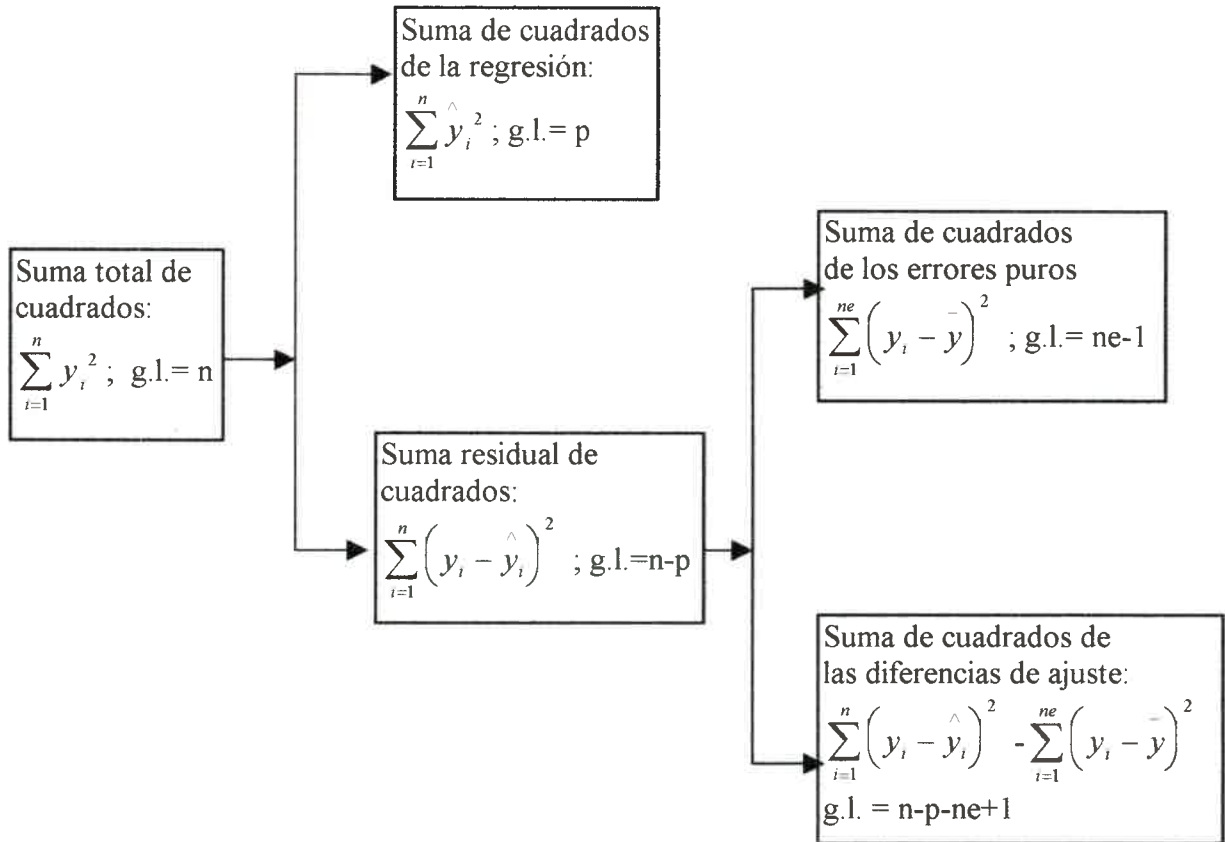


Figura 2.2.1

$$F_c = \frac{\sum_{i=1}^n \hat{y}_i^2 / p}{\sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{n-p}} \langle \rangle F(n-p, p, 1-\alpha)$$

2.2.13

La relación calculada está distribuida según $F(p, n-p)$. Si F_c es mayor que $F(p, n-p, 1-\alpha)$, se considera que la regresión es buena. En un conjunto de modelos rivales, aquel que presenta el valor de F_c más alto puede ser considerado como el "mejor", sin garantía sin embargo, de que sea estadísticamente "adecuado".

Las estimas de los parámetros del modelo también pueden ser testeadas estadísticamente. Cuando los errores están normalmente distribuidos con media cero y variancia constante, la variable al azar (random):

$$\frac{|b_j - \beta_j|}{\sigma(b_j)} = n \quad 2.2.14$$

está distribuida según una distribución normal (gausiana). En el nivel del 95 % de probabilidad, los valores calculados de n tienen que ser mayores que 1.96 de b_j para ser significativamente diferentes de un valor de referencia β , generalmente cero. Cuando no se conocen la variancia del error $\sigma^2(b_j)$ ni la desviación standard $\sigma(b_j)$, se utiliza una estima $S(b_j)$.

La variable al azar:

$$\frac{|b_j - \beta_j|}{S(b_j)} = \quad \text{con} \quad S(b_j) = \sqrt{[V(b)]_j} \quad 2.2.15$$

está distribuida según $t(n-p)$. Esta propiedad se utiliza como una prueba t para verificar si la estima b_j difiere de un valor de referencia, generalmente cero, cuando los demás parámetros se mantienen en sus valores estimados óptimos. Cuando:

$$t_c = \frac{|b_j - \beta_j|}{\sigma(b_j)} > t(n-p, 1-\alpha/2) \quad 2.2.16$$

la hipótesis de que b_j puede ser cero debe rechazarse. La cantidad $t(n-p, 1-\alpha/2)$ son los puntos tabulados de una distribución t para $\alpha/2$ con $n-p$ grados de libertad. Con un α tomado generalmente como igual a 0,05, la posibilidad de rechazar una hipótesis correcta es solo del 0.05.

De gran importancia, mayor aún que la de esta prueba, son los límites de confianza. Estos son los límites de la colección completa de valores de referencia de b_j que no son significativamente diferentes de b_j en el nivel de probabilidad seleccionado $1-\alpha$, siempre que los demás se mantengan constantes en sus valores óptimos.

Los intervalos de confianza están definidos por:

$$b_j - t(n-p, 1-\alpha/2)S(b_j) \leq \beta_j \leq b_j + t(n-p, 1-\alpha/2)S(b_j) \quad 2.2.17$$

Ellos son simétricos con respecto al punto óptimo estimado b_j .

Análisis de Validez Termodinámica

El análisis termodinámico se basó en considerar los siguientes ítems:

- Para las constantes específicas de Velocidad, las energías de Activación y los factores de frecuencia deben ser positivos.
- Para las Constantes de Equilibrio de Adsorción, los calores de Adsorción deben ser negativos y además considerando que las mismas se pueden escribir como:

$$K = \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) * \exp\left(-\frac{(\Delta H_a)}{RT}\right) \quad 2.2.18$$

Los calores de adsorción deben ser negativos

Como ΔS_a debe ser negativo, ya que las moléculas adsorbidas están más ordenadas que en la fase gas, el factor preexponencial debe cumplir la condición:

$$0 < \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) < 1 \quad 2.2.19$$

ANEXO 2.4.- DESCRIPCION DE LA TECNICA NUMERICA

La resolución de sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales es un problema que se presenta con mucha frecuencia en diversos campos de la investigación científico técnica.

Prácticamente todos los balances de materia y energía que deben resolverse en las plantas industriales como así también el dimensionamiento de equipos de procesamiento, como por ejemplo el de las columnas de destilación o bien el cálculo de condiciones fisicoquímicas de equilibrio lleva implícito la resolución de sistemas algebraicos no lineales con el agregado de restricciones impuestas sobre las variables independientes o dependientes del sistema.

Por lo general estos sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales son de alto grado de complejidad, tanto por el número de incógnitas a resolver como de las funciones que las definen. Las restricciones impuestas sobre el sistema en muchos casos son de importancia, ya que en general es de esperar que estos sistemas presenten soluciones múltiples que los satisfacen, y por consiguiente, solo tendrán interés aquellas soluciones que satisfacen las restricciones impuestas. Esta complejidad se traduce en definitiva en que la imposibilidad de que cualquiera de los algoritmos desarrollados y sugeridos para resolver sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales sea excelente en algunos problemas y entre en crisis con otros.

La técnica numérica utilizada en este trabajo es un programa automático de cálculo basado en la combinación de diferentes algoritmos, aprovechado para ello las ventajas que presentan, con el objetivo de obtener velocidad y seguridad de convergencia hacia la solución que satisface el sistema de ecuaciones algebraicas no lineales planteado y dentro de los límites e impuestos a través de las restricciones sobre las variables.

Planteo del problema

Desde el punto de vista matemático, la resolución de un sistema de N ecuaciones algebraicas no lineales, igual número de incógnitas (X_1, X_2, \dots, X_N), consiste en determinar el valor del vector X , tal que satisfaga el siguiente sistema de ecuaciones:

$$f_i(X) = 0 \quad i=1, N$$

sujeto a las siguientes restricciones:

$$X_i^{\min} < X_i < X_i^{\max} \quad i=1, N$$

Para estimar el valor de X_i que satisface el sistema de ecuaciones sujeto a las restricciones impuesta han sido sugeridos diversos tipos de algoritmos de tipo iterativo que operan sobre el sistema de ecuaciones y se basan sobre distintos criterios. Otras veces, se transforma el problema en uno de optimización en el cual se busca los valores que hacen mínimo a la siguiente función objetivo:

$$F = \text{Min} \{f^T f\} \\ \{X\}$$

El programa utilizado combina por lo tanto dos métodos. El método de Marquardt (D. Marquardt, 1963) por un lado y uno de búsqueda directa por otro permitiendo seleccionar por cual metodología se desea operar ya sea: solo búsqueda directa, sólo Marquardt o una combinación de ambos.

El método de búsqueda directa es una versión mejorada del programa OPTNOV que fuera desarrollado por Buzzi Ferraris (1967,1968). La principal ventaja de este método consiste en su segura convergencia y la posibilidad de introducir restricciones o funciones de restricción sobre las variables independientes de optimización. Consta de varias fases, todas ellas desarrolladas con el criterio de acercarse a las condiciones del óptimo con velocidad y convergencia segura.



CAPÍTULO 3

DISEÑO DEL REACTOR DE PRODUCCIÓN DE ESTIRENO CON UN MODELO PSEUDO-HOMOGENEO

CONTENIDOS

3.1.-	Introducción	37
3.2.-	Modelos para reactores de lecho fijo	38
3.3.-	Ecuaciones del modelo Pseudo homogéneo Unidimensional	39
3.4.-	Diseño del reactor de Producción de Estireno	40
	3.4.1.- Ecuaciones de Balance	40
	3.4.2.- Condiciones de Diseño	43
3.5.-	Análisis y Discusión de Resultados	43
	3.5.1.- Resultados	44
3.6.-	Nomenclatura	55
	Bibliografía	57

3.1.- INTRODUCCIÓN

El desarrollo en años recientes de la Ingeniería de las Reacciones Químicas, como una disciplina reconocida y las posibilidades crecientes de las computadoras ha permitido una exploración extensa del diseño y performance de los reactores, tanto en estado estacionario como en estado no estacionario.

Los modelos parten desde aquellos muy simples como los que se manipulaban hasta 1960 a los muy sofisticados presentados en los últimos años.

Los grupos de diseño y análisis de reactores están continuamente confrontados con el grado de sofisticación que se requiere y que pueda ser justificado. Esta es una pregunta que no puede responderse de una manera general.

El grado requerido de sofisticación depende en primer lugar del proceso, esto es, del esquema de reacción y de su sensibilidad a las perturbaciones en las condiciones operativas.

De igual importancia son el grado de precisión con que se conocen la cinética y los parámetros de transporte. El modelado de la macro escala, esto es el reactor, está determinada principalmente por la hidrodinámica. ¿Es el flujo pistón una aproximación suficiente o no?. Un dado reactor puede ser modelado de diferentes formas.

En la fabricación de productos químicos en gran escala, una vez determinada la reacción química, el problema industrial se centra en la selección del reactor donde puede llevarse a cabo el proceso, en el cálculo de su tamaño y en la determinación de las condiciones óptimas de funcionamiento. Para enfrentar este problema hay dos consideraciones: (I) la cinética química de la reacción y (II) la escala de operación, es decir la producción diaria requerida. Básicamente, el diseño de reactores consiste en la adecuada integración de la ecuación cinética para un conjunto de condiciones de operación. Las condiciones en un reactor pueden variar con la posición y con el tiempo, y la integración puede presentar dificultades. Así, la temperatura y la composición del fluido reaccionante pueden variar de un punto a otro del reactor, dependiendo del carácter exotérmico o endotérmico de la reacción y de la velocidad de intercambio de calor con los alrededores. Por otra parte, las características geométricas del reactor determinan la trayectoria del fluido a través del mismo, y fijan las condiciones de mezclado que contribuyen a diluir la alimentación y redistribuir la materia y el calor.

Para alcanzar el diseño más adecuado es necesario:

- Poder predecir la respuesta del sistema reaccionante a los cambios en las condiciones de operación.
- Comparar los resultados de diseños diferentes (funcionamiento adiabático frente al isotérmico, reactores simples frente a reactores múltiples, sistemas de flujo frente a sistemas discontinuos, etc.).
- Estimar los costos de diferentes alternativas.

Son muchos los factores que afectan el funcionamiento de un reactor y gran parte del problema de diseño está relacionado con el modo más adecuado de tratar estos factores. Por ejemplo, hay muchas maneras de someter un fluido a un proceso: en un reactor discontinuo o en un reactor de flujo, en un conjunto de reactores con posibilidad de que entre etapas se introduzca alimentación fresca o haya intercambio de calor, en un reactor con recirculación de producto empleando distintas condiciones y relaciones de alimentación, etc. Para seleccionar el esquema a utilizar deben tenerse en cuenta, además del tipo de reacción o reacciones y de la escala de producción, el costo de los

equipos y de su funcionamiento, la seguridad, estabilidad y flexibilidad de operación, la duración prevista de los aparatos, el tiempo estimado en la fabricación del producto, etc.

Dada la amplia variedad de sistemas posibles y los muchos factores a considerar, no es de esperar una fórmula directa que dé la instalación óptima. Para el diseño más adecuado se necesitan la experiencia, el criterio técnico y un conocimiento profundo de las características de los distintos sistemas de reactores. La elección final está determinada por la economía del proceso.

En el presente trabajo se selecciona para el diseño un reactor de lecho fijo multitubular. Esta elección se efectúa teniendo en cuenta las siguientes consideraciones.

El reactor de lecho fijo es discontinuo con respecto a la fase sólida. (Farina y col., 1986). En su forma más básica, consiste en un tubo cilíndrico lleno de 'pellets' catalíticos a través de los cuales fluyen los reactivos (Hill, 1977).

- La circulación de gases a través de lechos fijos se aproxima al flujo en pistón. La eficacia de contacto en el reactor es de importancia primordial, en este sentido, el reactor de lecho fijo resulta más adecuado.
- En lechos fijos grandes puede resultar difícil el control adecuado de la temperatura cuando opera con reacciones gaseosas, las cuales se caracterizan por una conductividad calorífica baja y por un gran desprendimiento o absorción de calor. En reacciones muy exotérmicas es probable que se formen zonas calientes o frentes calientes móviles que pueden perjudicar el catalizador.
- Los lechos fijos no pueden emplear catalizadores con partículas muy pequeñas, debido a la formación de tapones que originan caídas de presión elevadas. La necesidad de usar partículas más grandes, trae como consecuencia considerar las resistencias a la transferencia de masa y calor.
- Los reactores de lecho fijo son relativamente simples en cuanto a su construcción y operación comparados con otros tipos de reactores.
- Las reglas de escalado se conocen mejor para los reactores de lecho fijo, de modo que el riesgo de extrapolar desde reactores de laboratorio o planta piloto a escala industrial es menor que otros tipos de reactores.

A pesar de las desventajas señaladas existen diversas alternativas que hacen viable el empleo de reactores de lecho fijo y facilitan su diseño. Probablemente el mejor diseño corresponda al empleo de distintos tipos de reactores conectados en serie.

3.2.- MODELOS PARA REACTORES DE LECHO FIJO

La complejidad de los modelos empleados para diseñar reactores de lecho fijo depende del grado de sofisticación requerida. Pueden ser clasificados (Froment y Bischoff, 1990) según se tenga o no en cuenta el catalizador, en pseudohomogéneos o heterogéneos. El modelo pseudohomogéneo no tiene en cuenta explícitamente la presencia del catalizador. En el heterogéneo, en cambio, se plantean separadamente las ecuaciones de balance para el fluido y el catalizador.

Dentro de cada categoría, a su vez, es posible clasificarlos en uni-dimensionales y bi-dimensionales. El modelo pseudohomogéneo uni-dimensional sólo considera transporte por flujo tapón en la dirección axial. En los modelos bi-dimensionales se tienen en cuenta, además, los gradientes radiales.

El modelo heterogéneo uni-dimensional también considera transporte por flujo tapón, pero diferencia entre condiciones en el fluido y en el sólido. El modelo

heterogéneo bi-dimensional es el de mayor grado de complejidad y tiene en cuenta los gradientes intrapartículas y la existencia de gradientes radiales.

Por su simplicidad y como primera aproximación al diseño, el modelo pseudohomogéneo uni-dimensional es el de uso más extendido. Presenta la ventaja de proveer un medio rápido para obtener una estima del tamaño de reactor necesario para alcanzar una dada conversión y examinar la influencia de las diferentes variables de diseño sobre el comportamiento del reactor.

3.3.- ECUACIONES DEL MODELO PSEUDOHOMOGENEO UNI-DIMENSIONAL

Las ecuaciones diferenciales que describen el modelo pseudohomogéneo uni-dimensional, en estado estacionario, despreciando la dispersión axial, para un reactor tubular de lecho fijo considerando una sola reacción, son:

Balance de Masa

$$-\frac{d(C_A u_z)}{dz} + \rho_B r = 0 \quad (3-1)$$

Balance de Energía

$$-\frac{G}{M} \frac{C_p dT}{dz} - \frac{4U(T - T_r)}{d_t} - \rho_B r (-\Delta H) = 0 \quad (3-2)$$

Siendo las condiciones iniciales:

$$\text{en } z = 0, \quad C_A = C_{A0} \text{ y } T = T_0 \quad (3-3)$$

Como puede verse en las ecuaciones previas sólo se consideran los términos de aporte convectivo. Aquellos referidos a la dispersión axial han sido despreciados. Esta suposición es válida si se tiene en cuenta que las velocidades de flujo y las dimensiones de los reactores industriales son relativamente grandes.

Si el reactor opera en forma adiabática, la pérdida de calor a través de la pared es despreciable y la ecuación (3-2) se reduce a:

$$-\frac{G}{M} \frac{C_p dT}{dz} - \rho_B r (-\Delta H) = 0 \quad (3-4)$$

También debe tenerse en cuenta, en el diseño de reactores de lecho fijo, la caída de presión. A menudo se supone que es despreciable y que prácticamente no tiene influencia sobre el tamaño del reactor. Sin embargo, hay situaciones en las que es importante considerarla, particularmente cuando se trata con el flujo de fluidos compresibles.

Para lechos empacados, la caída de presión se estima a partir de la ecuación:

$$-\frac{dP_t}{dz} = \frac{2f\rho_g u_z^2}{d_p} \quad (3-5)$$

3.4.- DISEÑO DEL REACTOR DE PRODUCCIÓN DE ESTIRENO

3.4.1.- Ecuaciones de Balance

Con el propósito de diseñar el reactor para la producción de estireno por oxideshidrogenación de etilbenceno, el esquema de reacción adoptado y las correspondientes expresiones cinéticas son:

1) Reacción de oxideshidrogenación de etilbenceno a estireno



2) Reacción de combustión de estireno



$$r_1 = \frac{k_1 K_e p_{etb} p_o^{1/2}}{1 + K_e p_{etb}} \quad (3-8)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_s p_{sty} p_o^{1/2}}{1 + K_s p_{sty}} \quad (3-9)$$

Dado que se consideran dos reacciones, los balances de masa y de energía para este caso son:

$$-\frac{d(C_i u_z)}{dz} + \rho_B \sum_{j=1}^n r_j = 0 \quad (3-10)$$

$$-\frac{G}{M} \frac{C_p dT}{dz} - \rho_B \sum_{j=1}^n (\Delta H_j)(r_j) - \frac{4U(T - T_R)}{d_T} = 0 \quad (3-11)$$

j= 1, 2 (j: reacción)
 i= 1, 2 (i: especie)

La distribución de cada componente del sistema reactivo, en cualquier posición axial, puede ser determinada en términos de rendimiento y selectividad a estireno, los cuales se definen como:

$$\text{rendimiento} = R = \frac{\text{moles de estireno producidos}}{\text{moles de etilbenceno alimentados}} \quad (3-12)$$

$$\text{selectividad} = S = \frac{\text{moles de estireno producidos}}{\text{moles de etilbenceno convertidos}} \quad (3-13)$$

La selectividad instantánea, es decir la selectividad punto a punto en el reactor y para cada incremento de la conversión, se estima una vez conocidas las magnitudes de r_1 y r_2 , mediante la ecuación:

$$S_{\text{inst.}} = \frac{r_1 - r_2}{r_1} \quad (3-14)$$

La integración de la selectividad instantánea para cada incremento de conversión permite calcular el rendimiento.

A nivel industrial la forma más económica de suministrar oxígeno en las reacciones de oxidación, es el empleo de aire como reactivo. Por esta razón, una mezcla de etilbenceno y aire, con una relación $O_2/C_8H_{10}=2$, constituye la alimentación al reactor. La presencia de nitrógeno tiene sus ventajas, ya que además de actuar como diluyente, sirve para moderar la evolución de temperatura dentro del reactor.

Para cada especie presente, el número de moles, las fracciones molares y las presiones parciales se calculan de la siguiente manera:

$$n_{N_2} = n_{\text{tot}}^0 (1 - y_{\text{etb}}^0 - y_{O_2}^0) \quad (3-15)$$

$$n_{\text{etb}} = n_{\text{etb}}^0 (1 - x_{\text{etb}}) \quad (3-16)$$

$$n_{\text{sty}} = n_{\text{etb}}^0 R \quad (3-17)$$

$$n_{O_2} = n_{\text{etb}}^0 [RA - 0.5x_{\text{etb}} - 10(x_{\text{etb}} - R)] \quad (3-18)$$

$$n_{H_2O} = n_{\text{etb}}^0 [4(x_{\text{etb}} - R) + x_{\text{etb}}] \quad (3-19)$$

$$n_{CO_2} = n_{\text{etb}}^0 (x_{\text{etb}} - R)8 \quad (3-20)$$

$$y_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (3-21)$$

$$p_i = y_i P_T \quad (3-22)$$

Para la mezcla gaseosa, el peso molecular medio se evalúa como:

$$\bar{M} = 28 + 78 y_{\text{etb}}^0 + 4 y_{O_2}^0 \quad (3-23)$$

Las propiedades, tales como conductividad térmica y viscosidad, se suponen esencialmente idénticas a la del nitrógeno y constantes en toda la extensión del reactor. Del mismo modo se adoptó un criterio similar para el peso molecular medio. Los valores estimados a 580 K son:

$$k_g = 1.154 \times 10^{-5} \text{ kcal/m.s.K}$$

$$\mu_g = 3.271 \times 10^{-5} \text{ kg/m.s}$$

La capacidad calorífica para la mezcla de gases se calcula mediante la expresión:

$$C_{p_{\text{mezcla}}} = \sum y_i C_{p_i} \quad (3-24)$$

En tanto que para cada componente, la funcionalidad con la temperatura está expresada por:

$$C_{p_{\text{etb}}} = -10.29 + 168.81 \times 10^{-3} T - 11.49 \times 10^{-5} T^2 \quad (3-25)$$

$$C_{p_{\text{O}_2}} = 7.16 + 1.00 \times 10^{-3} T - 0.40 \times 10^{-5} T^2 \quad (3-26)$$

$$C_{p_{\text{sty}}} = -8.82 + 158.89 \times 10^{-3} T - 11.58 \times 10^{-5} T^2 \quad (3-27)$$

$$C_{p_{\text{H}_2\text{O}}} = 8.22 + 0.15 \times 10^{-3} T + 0.13 \times 10^{-5} T^2 \quad (3-28)$$

$$C_{p_{\text{CO}_2}} = 4.73 + 17.53 \times 10^{-3} T - 1.34 \times 10^{-5} T^2 \quad (3-29)$$

$$C_{p_{\text{N}_2}} = 6.50 + 0.90 \times 10^{-3} T + 0.12 \times 10^{-5} T^2 \quad (3-30)$$

Para calcular la caída de presión a través del lecho, se adopta para el factor de fricción la expresión de Hicks (para esferas):

$$f = 6.8 \frac{(1 - \varepsilon_B)^{1.2}}{\varepsilon_B^3} \text{Re}^{-0.2} \quad (3-31)$$

Asumiendo para ε_B el valor de 0.4, la ecuación anterior resulta:

$$f = 57.558628 \times \text{Re}^{-0.2} \quad (3-32)$$

En la que el número de Reynolds es:

$$\text{Re} = \frac{d_p G}{\mu_g} \quad (3-33)$$

La densidad de flujo másico se calcula mediante la expresión:

$$G = \frac{4 F_{\text{etb}}^0 \bar{M}}{y_{\text{etb}}^0 \pi d_t^2} \quad (3-34)$$

Para operación no adiabática, es decir, cuando se trabaja con el reactor multitubular refrigerado, el coeficiente global de transferencia de calor se evalúa por la correlación de Leva:

$$U = 3.50 \frac{k_g}{d_t} Re^{0.7} \exp\left(-4.6 \frac{d_p}{d_t}\right) \quad (3-35)$$

que con el valor establecido para k_g resulta:

$$U = 14.54 \times 10^{-2} \frac{Re^{0.7}}{d_t} \exp\left(-4.6 \frac{d_p}{d_t}\right) \quad (3-36)$$

3.4.2.- Condiciones de diseño

El diseño se realiza considerando una producción anual de 75000 toneladas de estireno para lo cual se asume una producción de 9 ton/h y un flujo de alimentación de etilbenceno de 240 kmol/h. La relación O_2/C_8H_{10} (molar) de alimentación es constante e igual a 2 en todos los casos. El flujo de oxígeno es suministrado por aire atmosférico y las fracciones molares de etilbenceno y oxígeno son 0.095 y 0.19, respectivamente.

La temperatura máxima admisible es 773 K, valor por encima del cual no se cuenta con información sobre la magnitud de las reacciones secundarias y el esquema de reacción asumido puede dejar de ser válido. A altas temperaturas otros fenómenos tales como desactivación pueden aparecer. Además, no se dispone de datos sobre la estabilidad y/o vida útil del catalizador a temperaturas mayores de 773 K.

De todos modos, se analizan los diseños obtenidos considerando si la temperatura máxima admisible es superada o no.

Se adopta un diámetro para los tubos de 0.0254 m (d_t).

Con respecto al catalizador a emplear, sus principales características se resumen en la Tabla siguiente.

Tabla 3-1

CATALIZADOR	
Composición	P-O-Ni-Mn / Alúmina
Tamaño de partícula	$d_p = 0.00254$ m
Densidad de lecho (ρ_B)	1404 kg/m ³

3.5.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A los efectos de fijar condiciones de operación que permitan la comparación entre los distintos modelos que se usarán para el diseño del reactor se realiza una programación experimental de tipo factorial en tres niveles.

De este modo se tiene:

Variables Independientes del sistema: T^0 , T_R , P^0 , N_T , d_p , d_t , F_{ab}^0 , y_E^0 , y_O^0

Suposiciones: $T_R = T^0$; $y_E^0 = y_O^0/2$; $d_t = 0.025$ m = 10 d_p ; $F_{ab}^0 = 240$ kmol/h.

T_R se adopta igual a T^0 , en virtud de análisis previos y de la información bibliográfica (Borio y col. 1995).

Por lo que las variables independientes para la programación experimental son: T^0 , P^0 , N_T

Se adoptan los siguientes niveles para cada una de estas variables:

Tabla 3-2: Niveles adoptados de las Variables Independientes

Variable	Niveles		
	(-1)	(0)	(1)
T^0 (K)	600	630	650
P^0 (atm)	2	3.5	5
N_T	8000	10000	12000

Tabla 3-3: Programación Experimental

Experiencia	T^0	P^0	N_T	Experiencia	T^0	P^0	N_T
1	-1	-1	-1	15	0	0	1
2	-1	-1	0	16	0	1	-1
3	-1	-1	1	17	0	1	0
4	-1	0	-1	18	0	1	1
5	-1	0	0	19	1	-1	-1
6	-1	0	1	20	1	-1	0
7	-1	1	-1	21	1	-1	1
8	-1	1	0	22	1	0	-1
9	-1	1	1	23	1	0	0
10	0	-1	-1	24	1	0	1
11	0	-1	0	25	1	1	-1
12	0	-1	1	26	1	1	0
13	0	0	-1	27	1	1	1

3.5.1.- RESULTADOS

En la tabla siguiente se muestran los resultados obtenidos para los niveles previamente programados:

Tabla 3-4

Exp.	T^0	P^0	N_T	X_{ETB}	Z (m)	R_{STY}	$T_{max}(K)$
1	600	2	8000	.22	8.86	.1037	624.9
2	600	2	10000	.25	7.404	.11922	631.7
3	600	2	12000	.265	5.956	.1332	638.05
4	600	3.5	8000	.375	4.20	.2234	675.25
5	600	3.5	10000	.43	3.256	.2769	693.91
6	600	3.5	12000	.485	2.67	.3301	711.55
7	600	5	8000	.595	2.37	.4415	748.28
8	600	5.	10000	.685	1.854	.5335	777.84
9	600	5.	12000	.7545	1.548	.6088	803.39
10	630	2	8000	.35	8.08	.2069	664.77
11	630	2	10000	.38	6.46	.2304	672.82

Tabla 3-4 (Continuación)							
12	630	2	12000	.405	5.388	.252	780.23
13	630	3.5	8000	.53	3.305	.3824	723.91
14	630	3.5	10000	.59	2.832	.4413	742.49
15	630	3.5	12000	.645	2.285	.4951	759.53
16	630	5	8000	.75	1.955	.603	795.94
17	630	5	10000	.81	1.466	.6735	822.48
18	630	5	12000	.86	1.207	.7272	845.16
19	650	2	8000	.44	7.787	.2863	689.79
20	650	2	10000	.47	6.152	.3132	698.29
21	650	2	12000	.49	5.302	.3371	706.07
22	650	3.5	8000	.63	3.105	.4795	751.67
23	650	3.5	10000	.68	2.552	.5358	769.95
24	650	3.5	12000	.735	2.061	.5863	786.5
25	650	5	8000	.82	1.737	.6816	822.
26	650	5	10000	.87	1.341	.7389	847.02
27	650	5	12000	.905	1.089	.779	868.27

En la figura 3-1, se muestran los perfiles de temperatura en el reactor cuando la temperatura de alimentación (T^0) es 600 K y la presión de alimentación (P^0) es 2 atm. Puede observarse que a medida que el número de tubos aumenta, o lo que es lo mismo, a medida que la densidad de flujo másico disminuye, el aumento de temperatura es más pronunciado y el máximo se encuentra más próximo a la entrada del reactor.

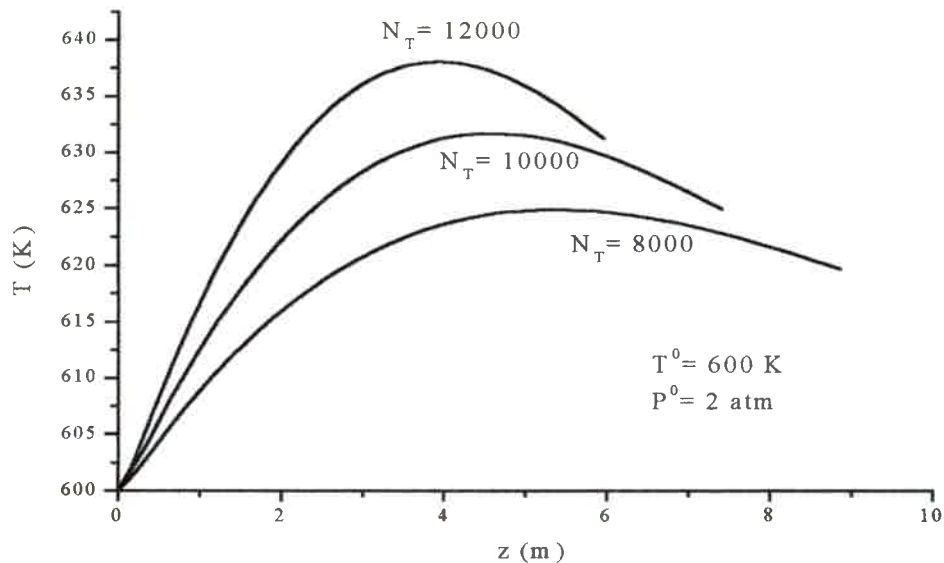


Figura 3-1: Perfiles de temperatura.

En la figura 3-2, se muestran los mismos perfiles cuando la temperatura de alimentación se incrementa a 650 K. El efecto de este incremento se manifiesta con temperaturas de operación superiores y con máximos más próximos a la entrada del reactor.

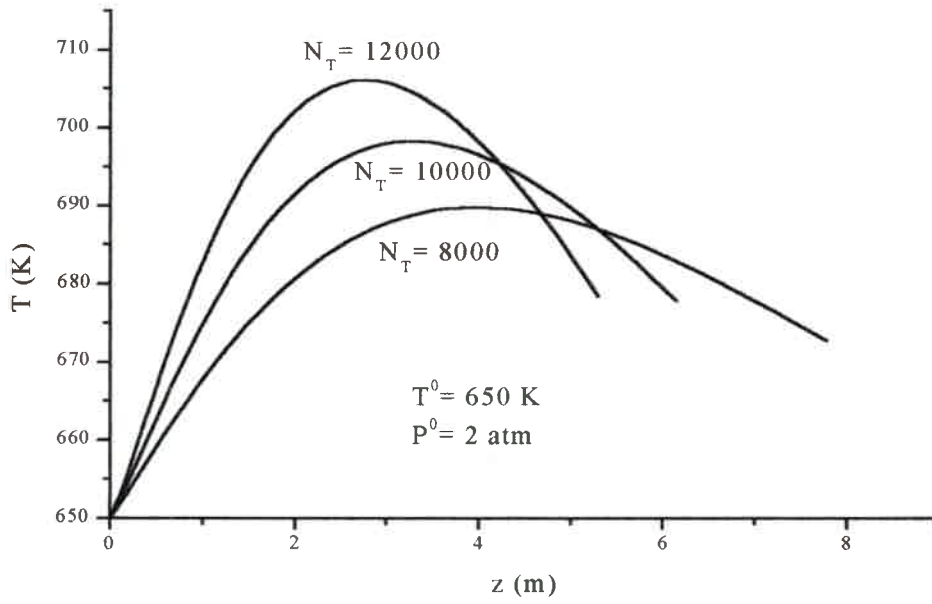


Figura 3-2: Perfiles de Temperatura

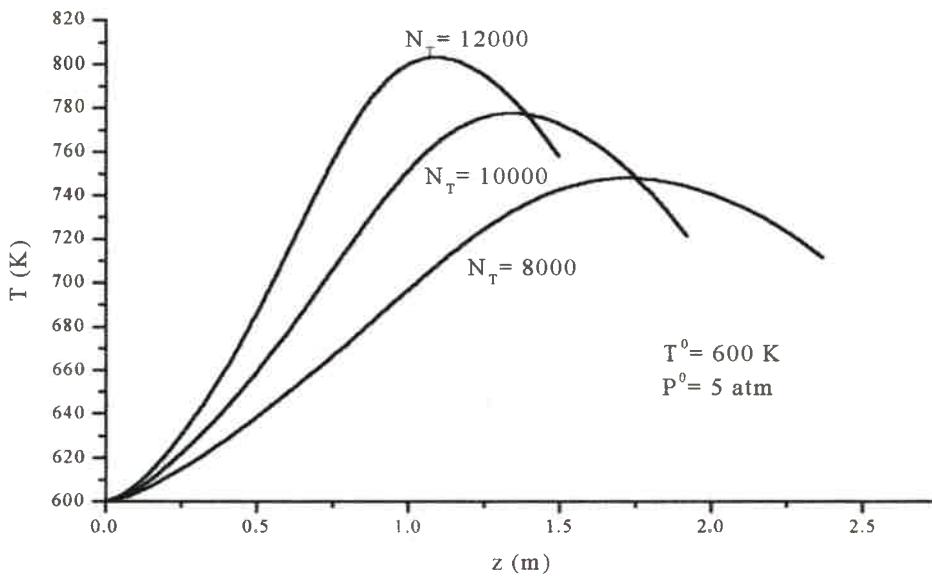


Figura 3-3: Perfiles de Temperatura

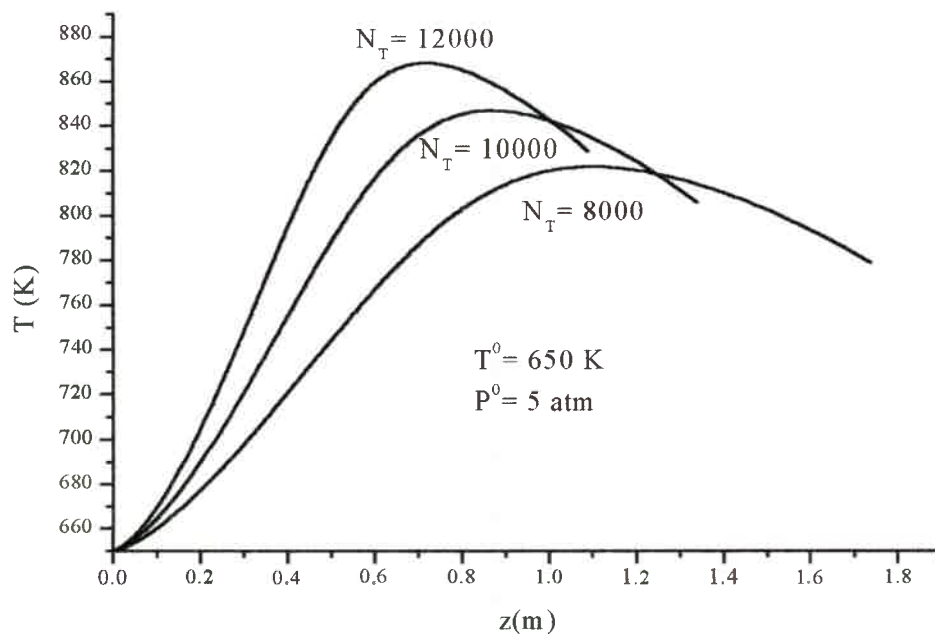


Figura 3-4: Perfiles de Temperatura

Las figuras 3-3 y 3-4 muestran idénticos perfiles cuando la presión de alimentación es 5 atm, para $T^0 = 600$ K y $T^0 = 650$ K, respectivamente. La forma general de los perfiles mostrados en estas figuras es similar a la descrita previamente.

Sin embargo, es remarcable que el incremento en la presión de alimentación produce un aumento de temperatura mucho más pronunciado que a bajas presiones. A su vez los máximos se ubican cada vez más cerca de la entrada del reactor.

Otro aspecto importante a tener en cuenta es el hecho de que, para las densidades de flujo másico más bajas, se supera la temperatura máxima admisible (773 K), cuando la alimentación ingresa a 600 K. Si la temperatura de alimentación se incrementa a 650 K, el máximo admisible se supera para cualquier densidad de flujo másico.

En la figura 3-5 se muestran los perfiles de conversión de etilbenceno y rendimiento en estireno para $T^0 = 600$ K y $P^0 = 2$ atm. Para cada densidad de flujo másico, los rendimientos estimados crecen, siendo mayores cuanto mayor es el flujo. De todos modos, para las condiciones representadas, los mismos no superan el 15 %, mientras las conversiones crecen continuamente hasta valores del 25 % aproximadamente.

En la figura 3-6 se muestran los mismos perfiles para $T^0 = 650$ K y $P^0 = 2$ atm. Si bien la tendencia es similar al caso anterior, los valores alcanzados en X_{ETB} y R_{STY} son mayores. En las Figuras 3-7 y 3-8, se presentan los mismo perfiles para $P^0 = 5$ atm y $T^0 = 600$ K y 650 K, respectivamente. A diferencia de lo observado cuando $P^0 = 2$ atm., en estos casos las diferencias entre las conversiones de etilbenceno y los rendimientos en estireno son inferiores, sobre todo en los primeros tramos del reactor. Dependiendo de la temperatura de alimentación, las diferencias entre la conversión de ETB y el rendimiento en STY son pequeñas, hasta conversiones del orden del 40 % para $T^0 = 600$ K, y 65 % para $T^0 = 650$ K.

Estas figuras muestran claramente que la presión de alimentación tiene un efecto mucho más marcado que la temperatura de alimentación, al menos en los niveles estudiados. El incremento de la presión de 2 a 5 atm, permite obtener conversiones y rendimientos mucho mayores.

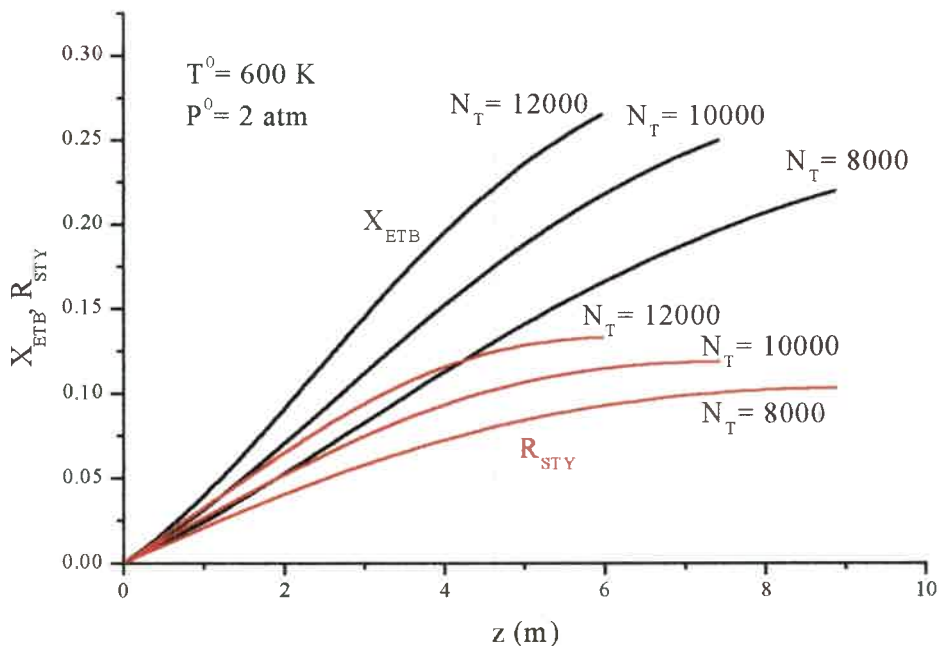


Figura 3-5: Perfiles de Conversión y Rendimiento

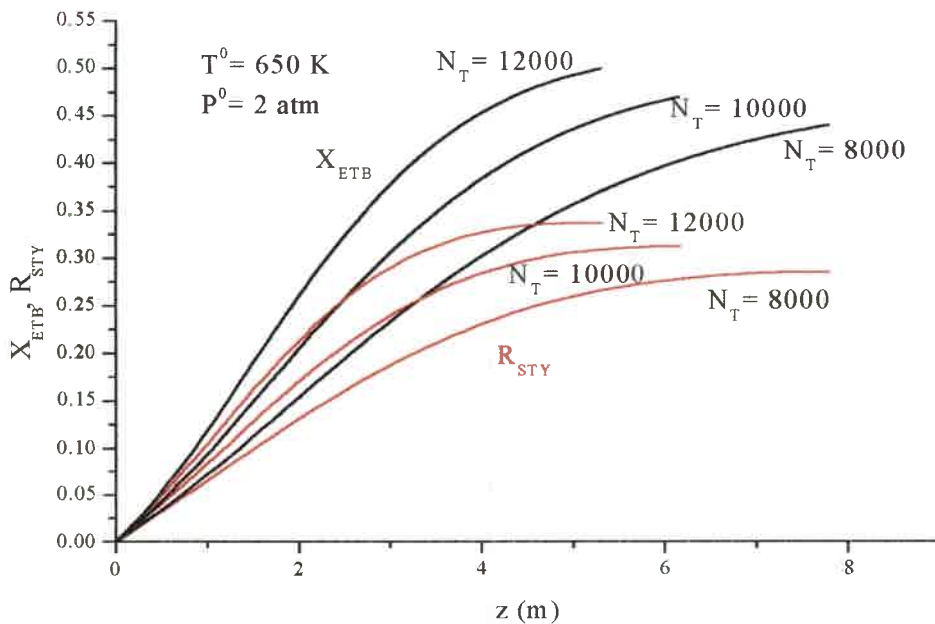


Figura 3-6: Perfiles de Conversión y Rendimiento

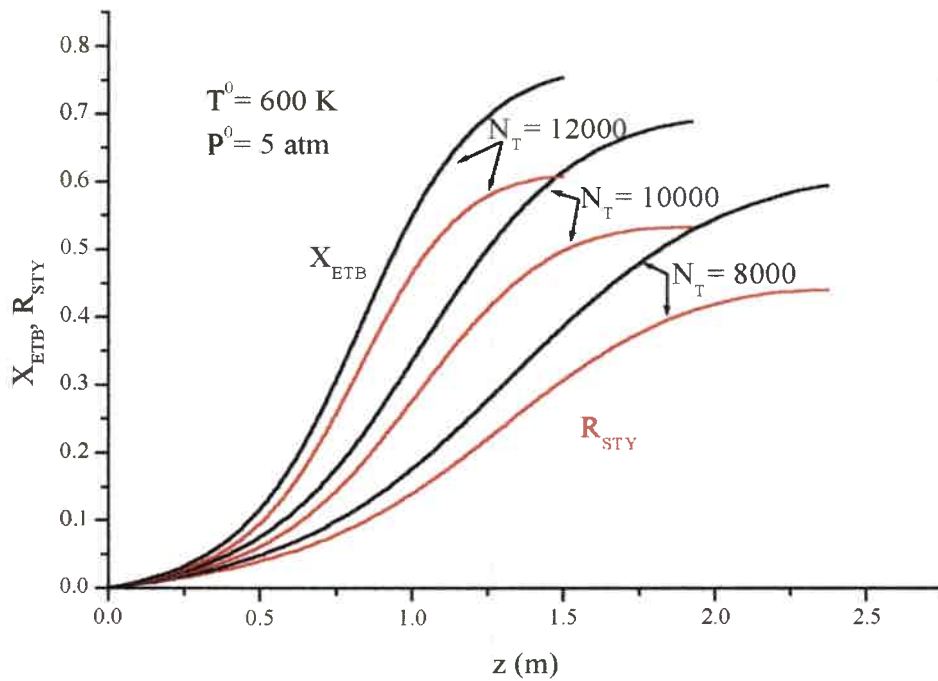


Figura 3-7: Perfiles de Conversión y Rendimiento

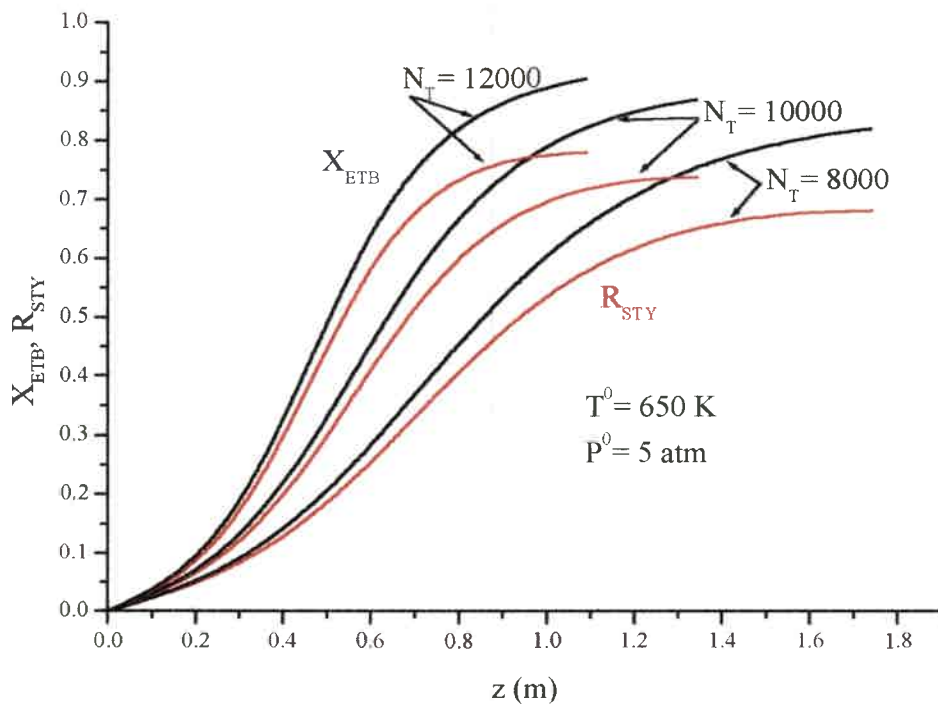


Figura 3-8: Perfiles de Conversión y Rendimiento

El comportamiento evidenciado en las figuras previas puede explicarse, en primer término, analizando las curvas de selectividad instantánea a estireno. En las Figuras 3-9 y 3-10 se muestran las curvas de selectividad instantánea en función de la posición axial para $P^0 = 2$ atm. En ellas puede observarse una caída constante de la selectividad instantánea, prácticamente independiente de la densidad de flujo másico en los primeros tramos del reactor.

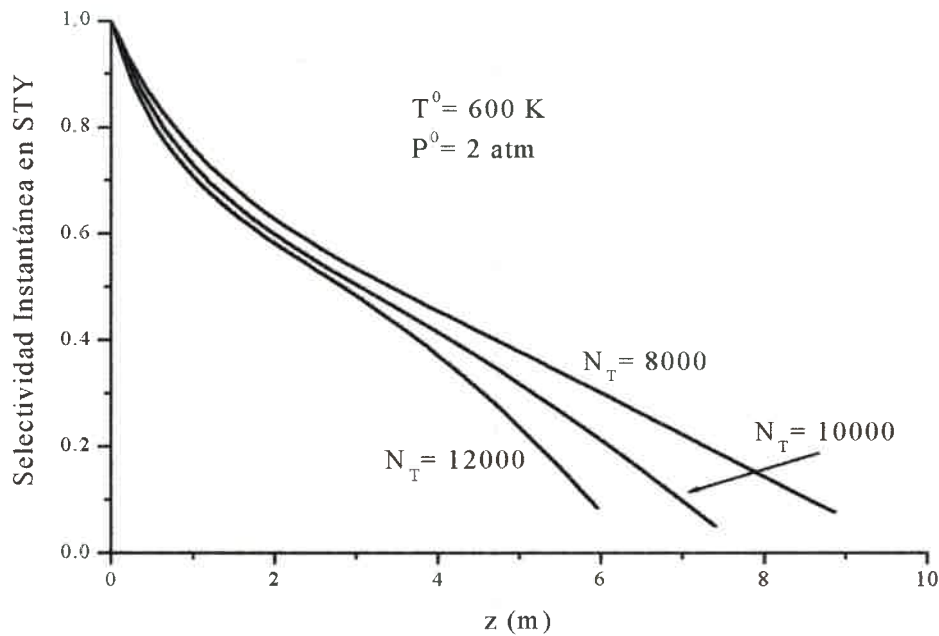


Figura 3-9: Perfiles de selectividad Instantánea

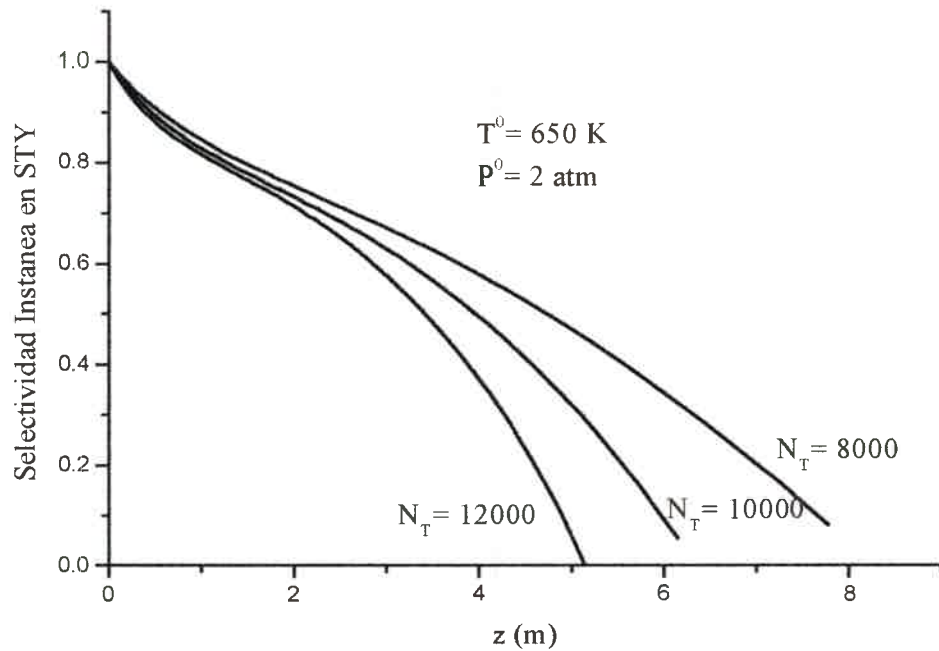


Figura 3-10: Perfiles de Selectividad Instantánea

El aumento en la temperatura de alimentación a presión constante, aumenta la velocidad de disminución de la selectividad instantánea, lo cual es consecuencia de que la velocidad de consumo de estireno a través de la reacción de combustión cuanto mayor es la temperatura de alimentación. Esto puede explicarse al analizar las energías de activación de las dos reacciones involucradas en el proceso.

En las Figuras 3-11 y 3-12 se muestran los perfiles de selectividad instantánea para $P^0 = 5$ atm, y $T^0 = 600$ K y 650 K, respectivamente. A diferencia del comportamiento observado cuando $P^0 = 2$ atm, ahora las curvas muestran un máximo. También se evidencian mesetas en valores cercanos a 0.8 y 0.9, respectivamente, a partir de los cuales las selectividades instantáneas caen rápidamente. Esta disminución es más importante cuando menor es la densidad de flujo másico. Al igual que cuando se analizaron las curvas de conversión y rendimiento, se observa un marcado efecto del incremento en la presión de alimentación.

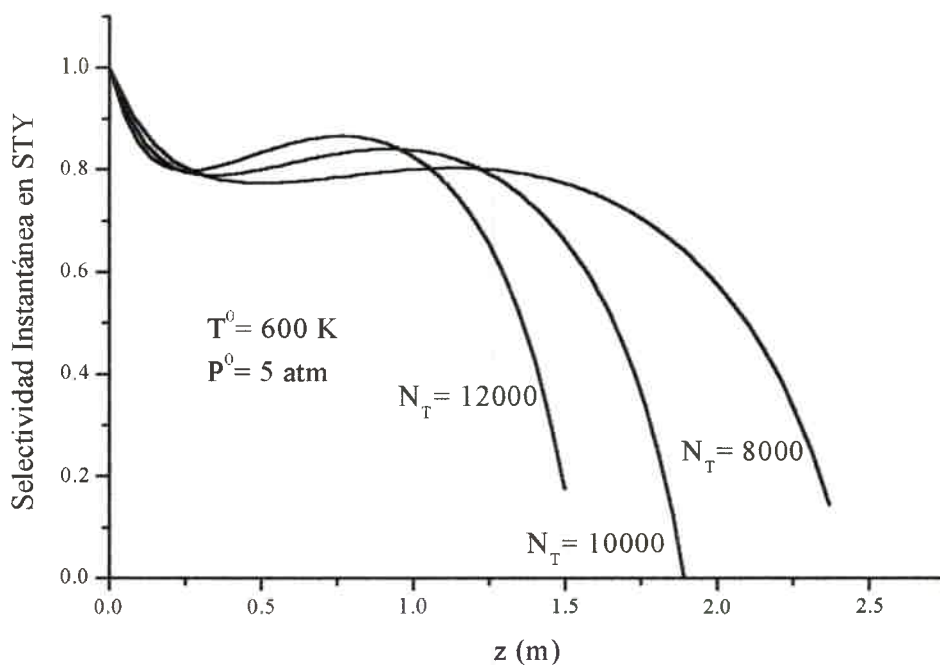


Figura 3-11: Perfiles de Selectividad Instantánea

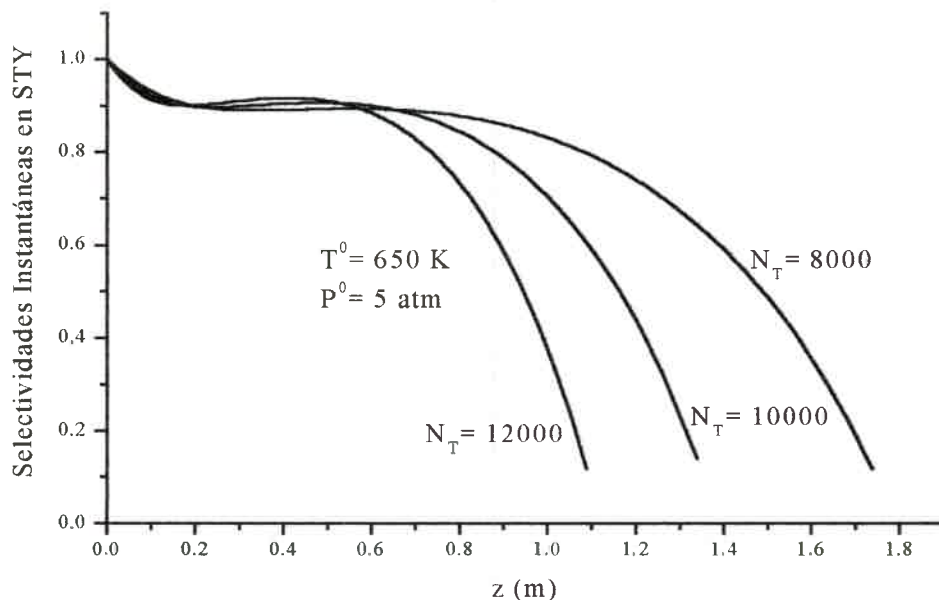


Figura 3-12: Perfiles de Selectividad Instantánea

Otro elemento de juicio para explicar los perfiles de conversión de etilbenceno y rendimiento en estireno es el análisis de los perfiles de fracción molar de etilbenceno, oxígeno y estireno y la relación oxígeno a etilbenceno en el reactor.

En la Figura 3-13 se muestran tales perfiles para $T^0 = 600$ K y $P^0 = 2$ atm. Se observa que la relación O_2/ETB disminuye continuamente desde la entrada y es más marcada cuanto menor es la densidad de flujo másico. Además, la concentración de etilbenceno disminuye lentamente, en términos relativos, comparada con la de oxígeno, lo que permite inferir que el estireno producido se está consumiendo rápidamente.

Cuando la temperatura de entrada se incrementa a 650 K para igual presión de alimentación, Figura 3-14, se observa que la relación O_2/ETB se mantiene prácticamente constante hasta una longitud de reactor de 2 m, aproximadamente, para luego disminuir y tender a cero a longitudes mayores. Nuevamente, la disminución más marcada se verifica para densidades de flujo másico menores.

Las Figuras 3-15 y 3-16 muestran los resultados para $P^0 = 5$ atm y $T^0 = 600$ K y 650 K, respectivamente.

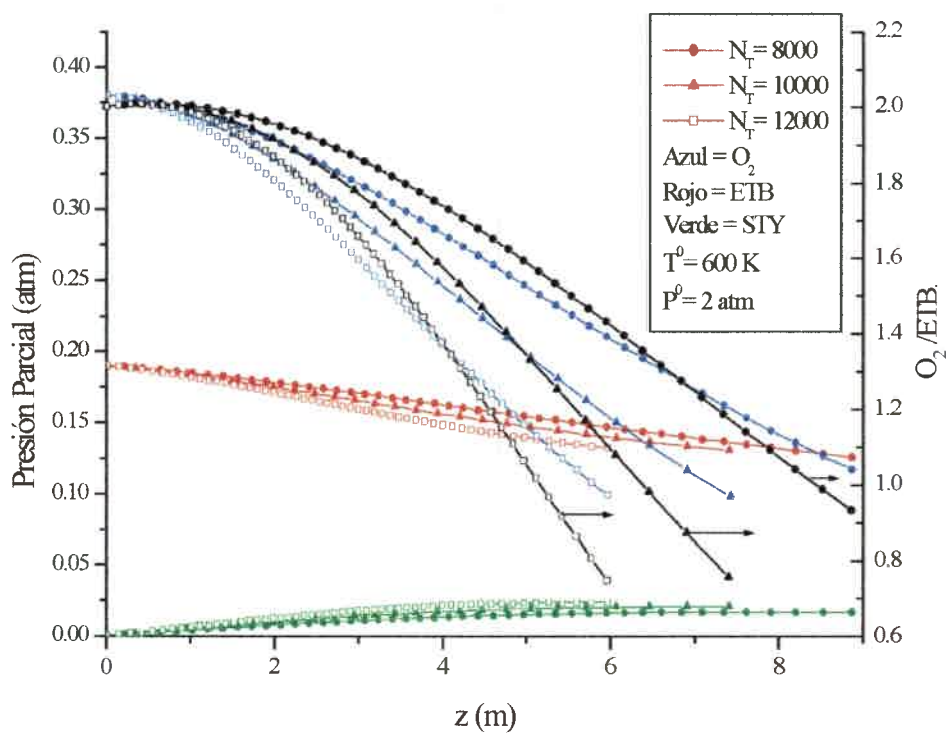


Figura 3-13: Perfiles de composición

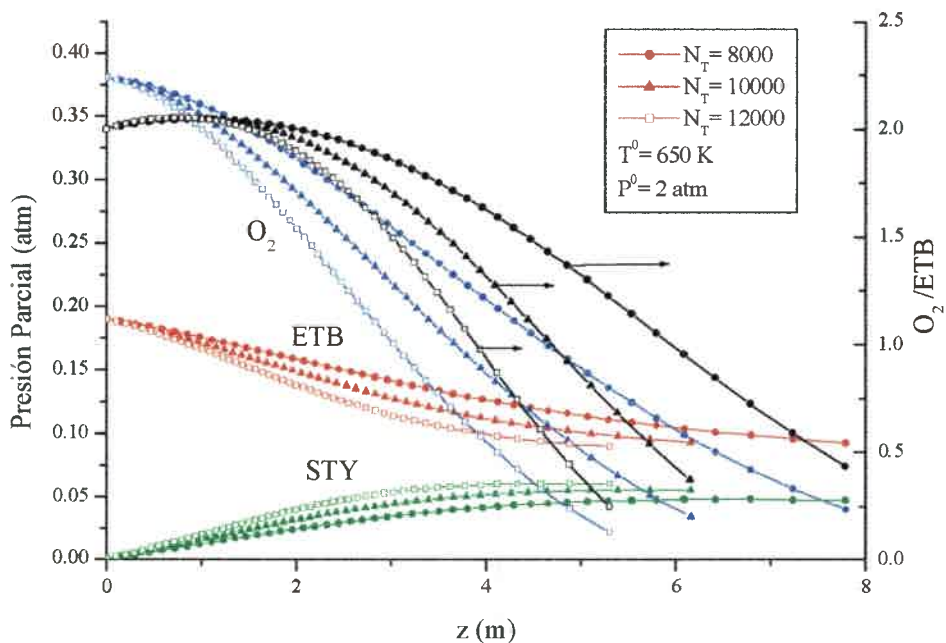


Figura 3-14: Perfiles de composición.

Para $T^0 = 600$ K, se observa que la relación O_2/ETB presenta un máximo a la menor densidad de flujo másico. El mismo comportamiento se verifica para todas las densidades de flujo cuando $T^0 = 650$ K.

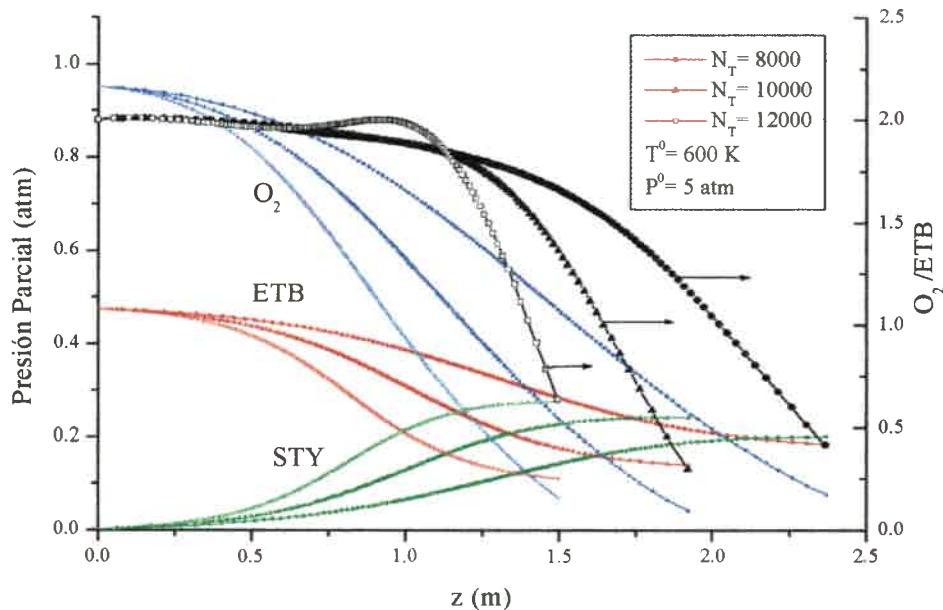


Figura 3-15: Perfiles de composición

Los valores reportados para las constantes específicas de velocidad de las reacciones del sistema, Tabla 2-9, muestran que la Energía de Activación de la constante específica de velocidad de la reacción de oxideshidrogenación, k_1 , es mayor que la de la reacción de combustión, k_2 .

Así, un aumento de temperatura favorece la reacción de oxideshidrogenación. En este sentido, a $T = 600$ K, $k_1/k_2 = 0.4832$, mientras que a 750 K, $k_1/k_2 = 2.9965$.

Esto explica, en principio, el comportamiento del perfil de la relación O_2/ETB ; dado que mayores temperaturas favorecen la reacción de producción de estireno, la relación aumenta con la posición axial hasta el punto en que la cantidad de estireno en la mezcla es suficientemente grande como para competir con el etilbenceno por el oxígeno presente.

Esto conduce a una rápida caída en la concentración de oxígeno, ya que se consume a una velocidad 10 veces mayor que el estireno.

Tal situación explica también la tendencia de las curvas de rendimiento en estireno, asintóticas a un valor constante.

En la Figura 3-16 se ve, claramente, que los máximos en los perfiles de la relación O_2/ETB coinciden con el inicio de la zona aproximadamente plana de los perfiles de rendimiento en estireno.

Sin embargo, los máximos se presentan cuando la presión de alimentación es alta y son más importantes cuanto menor es la densidad de flujo másico en el reactor. Esto estaría indicando que un incremento en las presiones parciales de oxígeno y etilbenceno conducen, al menos en los primeros tramos del reactor, a favorecer la reacción principal.

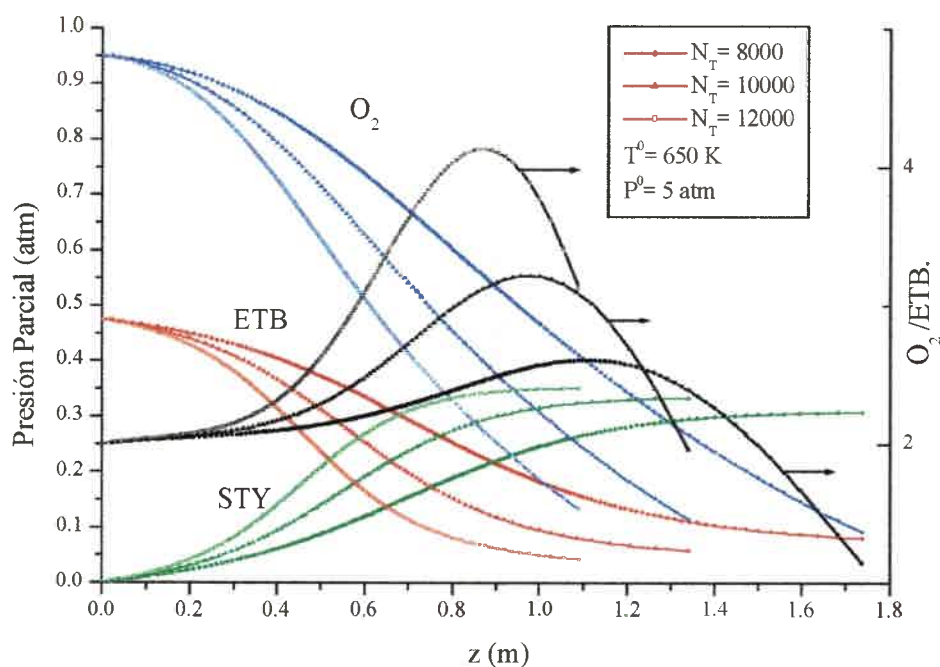


Figura 3-16: Perfiles de concentración

A modo de conclusión parcial, es importante remarcar en este momento que, las condiciones de operación predichas por el modelo pseudohomogéneo unidimensional no son admisibles para alcanzar el nivel de producción propuesto. Esto es, prácticamente para todas las condiciones de alimentación se supera, por ejemplo, la temperatura máxima admisible.

En los capítulos siguientes se desarrollarán modelos más rigurosos para el diseño del reactor con el objeto de comparar los resultados obtenidos con el utilizado en el presente.

3.6.- NOMENCLATURA

ΔH_i	Entalpía de reacción	kcal/kmol
C_i	Concentración de la especie i	kmol/m ³
C_{Pi}	Capacidad calorífica	kcal/(kmol.K)
d_p	Diámetro equivalente de la partícula de catalizador	M
d_T	Diámetro del tubo del reactor	M
f	Factor de fricción	
G	Velocidad de flujo másico por unidad de superficie	kg/h.m ²
\bar{M}	Peso molecular medio	kg/kmol
P_T	Presión total, representa el efecto combinado de la presión estática y de la fuerza gravitacional	atm
r_i	Velocidad total de desaparición del reactante por unidad de masa de catalizador	kmol/(kgcat.h)
T	Temperatura del fluido	K

T_R	Temperatura de la pared del tubo	K
U	Coficiente de transferencia de calor	kcal/(m ² h.K)
u_z	Velocidad superficial en la direcci3n axial	m/h
z	Dimensi3n axial	m
F_{etb}^0	Flujo molar de etilbenceno alimentado	kmol / h
n_{tot}^0	N3mero de moles totales alimentados	
n_{etb}^0	N3mero de moles de etilbenceno alimentados	
n_{etb}	N3mero de moles de etilbenceno	
$n_{\text{H}_2\text{O}}$	N3mero de moles de agua	
n_{N_2}	N3mero de moles de nit3r3geno	
n_{O_2}	N3mero de moles de ox3geno	
n_{sty}	N3mero de moles de estireno	
N_{tub}	N3mero de tubos del reactor multitubular	
RA	Relaci3n de alimentaci3n = $y_{\text{O}_2}^0/y_{\text{etb}}^0$	
x_{etb}	Conversi3n fracci3n de etilbenceno	
y_{etb}^0	Fracci3n molar de etilbenceno en la alimentaci3n	
$y_{\text{O}_2}^0$	Fracci3n molar de ox3geno en la alimentaci3n	
y_i	Fracci3n molar de la especie i	
p_{etb}	Presi3n parcial de etilbenceno.	atm
p_{sty}	Presi3n parcial de estireno.	atm
p_o	Presi3n parcial de ox3geno.	atm
k_i	Constante espec3fica de velocidad de la reacci3n i ($i=1,2$)	$\frac{\text{mol}}{\text{h.kgcat.atm}^{1.5}}$
K_e	Constante de equilibrio de adsorci3n de etilbenceno.	atm ⁻¹
K_s	Constante de equilibrio de adsorci3n de estireno	atm ⁻¹
ρ_B	Densidad del lecho catal3tico	kg/m ³
ρ_g	Densidad de la mezcla gaseosa	kg/m ³
ϵ_B	Porosidad del lecho	kg / (m.seg)
μ_g	Viscosidad de los gases	kg/(m.seg)

BIBLIOGRAFÍA

- D.O. Borio, V.Bucala and J.A.Porrás. "Thermal Regimes in Cocurrently Cooled Fixed-Bed Reactors". Chem. Eng. Sci. Vol. 50, N° 19, 3115-3123, 1995
- Farina I.H., Ferretti, O.A. y Barreto G.F. "Introducción al Diseño de Reactores Químicos", EUDEBA, Buenos Aires, (1986).
- Froment, G.F. and Bischoff K.B., "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley and Sons, (1990).
- Hill, Ch., "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design", John Wiley and Sons, (1977).

CAPÍTULO 4**ESTIMACIÓN DE FACTORES DE EFECTIVIDAD
INTRAPARTÍCULA****CONTENIDOS**

4.1.-	Introducción	59
4.2.-	Módulo de Thiele generalizado	60
4.3.-	Modelo 'Dusty-gas'	63
4.3.1.-	Modelos Geométricos de Flujo y Difusión en Medios Porosos	63
4.3.1.1.-	Modelo de Arreglo Capilar	64
4.3.1.2.-	Modelo 'Dusty-gas'	64
4.3.1.3.-	Ventajas del Modelo 'Dusty-gas'	65
4.3.2.-	Desarrollo del Modelo	67
4.4.-	Resultados	70
4.5.-	Conclusiones	74
4.5.1.-	Nomenclatura	74
	Bibliografía	75

4.1.- INTRODUCCIÓN

En segundo lugar de importancia después de la cinética intrínseca, en los procesos catalíticos es el problema de la difusión. La mayoría de los catalizadores son estructuras porosas en las cuales la mayor parte de la superficie es intraporo. Las moléculas reactivas deben estar en contacto íntimo con la superficie del catalizador donde la interacción entre las moléculas reactivas y la superficie catalítica tiene lugar (ya sea esta la quimisorción, oxidación superficial o reducción superficial)

Las etapas de un proceso catalítico para los 'pellets' catalíticos porosos puede resumirse del siguiente modo:

- 1) Transferencia externa de masa de las moléculas reactivas desde la fase global hasta la superficie del 'pellet' catalítico.
- 2) Difusión intrapartícula de las moléculas reactivas a través de los poros del 'pellet' catalítico.
- 3) Interacción entre las moléculas reactivas y la superficie interna de los poros del 'pellet' (usualmente referida como quimisorción).
- 4) Reacción superficial para producir las moléculas de producto, las cuales están aún en interacción con la superficie catalítica (las moléculas de productos están quimisorbidas).
- 5) La partida de las moléculas de producto desde la superficie del 'pellet' catalítico (usualmente referida como desorción).
- 6) Difusión intrapartícula de las moléculas de producto hasta la superficie del 'pellet'.
- 7) Transferencia externa de masa de las moléculas de producto hasta la superficie del 'pellet'.

Las etapas 3 a 5 están descritas por medio de la velocidad intrínseca de la reacción, sin embargo el resto de las etapas de transferencia de masa afectan la velocidad aparente de reacción y por lo tanto generan una velocidad aparente (o velocidad real), diferente de la velocidad intrínseca obtenida en los reactores de laboratorio con catalizadores en polvo (muy pequeños tamaños de partícula que hacen que las resistencias intrapartícula a la transferencia de masa sean despreciables y con altas velocidades de flujo para que todas las resistencias a la transferencia de masa externa sean también despreciables).

La mayoría de los reactores químicos catalíticos industriales (a excepción de los lechos fluidizados) usan partículas de catalizador de tamaño grande para evitar la excesiva caída de presión asociada a partículas de tamaño pequeño. Esto conduce a un aumento en las resistencias intrapartícula a la transferencia de masa. Por otro lado, en muchos reactores industriales, pero no en todos, la velocidad de flujo del gas es muy grande de modo que las resistencias a la transferencia de masa externa son usualmente despreciables.

Por lo tanto para el modelado, diseño y optimización precisa de reactores de lecho fijo deben ser consideradas las resistencias a la transferencia de masa. Por otro lado, no siempre es necesario tomar en cuenta todas las resistencias a la transferencia de masa mencionadas antes. En efecto la elección de las resistencias que se necesitan considerar y aquellas que se pueden despreciar representan una decisión crucial y requiere experiencia y un cuidadoso juicio científico. Por supuesto, algunos casos son obvios, por ejemplo, para 'pellets' no porosos donde la reacción tiene lugar en la superficie externa del catalizador. En tales casos la difusión intrapartícula no existe por

definición, mientras que necesita considerarse usualmente la resistencia externa a la transferencia de masa. Otro ejemplo es cuando la velocidad de flujo de la fase global es muy alta; en este caso las resistencias a la transferencia de masa externa son las que se desprecian en la formulación del modelo.

El proceso se puede complicar por dos razones:

- 1) Caso todas las reacciones están acompañadas con efectos térmicos. Por lo tanto, no solamente deben considerarse las velocidades de transferencia de masa sino también deben considerarse en muchos casos las velocidades de transferencia de calor.
- 2) La interacción entre la reacción, transferencia de masa y calor no es aditiva (excepto para casos muy simples para operación isotérmica con procesos lineales). La interacción entre la reacción química y la transferencia de masa y calor da origen a complicaciones y a menudo nuevos problemas cualitativos en el sistema.

Hay muchos casos en los que la resistencia a la transferencia de masa externa puede despreciarse mientras que la transferencia de calor no. En sistemas gas - sólido, la resistencia a la transferencia de calor externo es mucho mayor que la resistencia a la transferencia de masa externa, especialmente para componentes livianos. También hay casos donde las resistencias intrapartícula son apreciables mientras que la resistencia intrapartícula a la transferencia de calor es despreciable debido a la alta conductividad térmica del metal o de óxidos metálicos que forman la fase global del 'pellet' catalítico.

Se analizan a continuación dos modelos para el transporte intrapartícula: el Módulo de Thiele Generalizado y el Modelo 'Dusty-gas'.

En el primero de los casos se hace además, el diseño del reactor considerando este modelo para representar las resistencias internas.

Con el segundo se estudian los perfiles de concentración de los reactivos y productos dentro de la partícula.

4.2.- MÓDULO DE THIELE GENERALIZADO

Bischoff (1965) y Petersen (1965), en el sentido de obtener resultados más generales en la estimación de los factores de efectividad para diferentes órdenes de reacción, definieron el modulo de Thiele generalizado. Éste asegura que, en el límite asintótico de módulos de Thiele grandes, las curvas para el factor de efectividad, η , se superpondrán, independientemente de la forma de la velocidad de reacción.

El balance diferencial de materia, para la geometría de placa plana (de acuerdo a la conclusión obtenida en la generalización de Aris (1989), el módulo de Thiele, h , es el mismo para las diferentes geometrías de pellets):

$$\frac{d}{dx} \left(D_e \frac{dC_A}{dx} \right) - (-r_A) \rho_P = 0 \quad (4-1)$$

En el límite asintótico de fuerte resistencia a la transferencia de masa intragranular, el reactante se agota en el centro de la partícula ($C_A=0$). La ecuación anterior queda de la siguiente forma:

$$\frac{d}{dC_A} \left(D_e \frac{dC_A}{dx} \right) \frac{dC_A}{dx} = \rho_P (-r_A) \quad (4-2)$$

Y reordenando:

$$\left[d \left(D_e \frac{dC_A}{dx} \right) \right] \left(D_e \frac{dC_A}{dx} \right) = \rho_P (-r_A) D_e dC \quad (4-3)$$

Integrando ambos miembros con límites apropiados:

$$D_e \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_s \int_0^{C_{As}} \left(D_e \frac{dC_A}{dx} \right) d \left(D_e \frac{dC_A}{dx} \right) = \int_0^{C_{As}} D_e \rho_P (-r_A) dC_A \quad (4-4)$$

Integrando el primer miembro y reordenando:

$$D_e \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_s = \sqrt{2} \left[\int_0^{C_{As}} D_e \rho_P (-r_A) dC_A \right]^{1/2} \quad (4-5)$$

Donde el subíndice s se refiere a cantidades evaluadas en la superficie externa de la partícula. El factor de efectividad es, entonces:

$$\eta = \frac{D_e \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_s}{(-r_A)_s \rho_P L_0} \quad (4-6)$$

Y combinando con la ec.(4-5):

$$\eta = \frac{\sqrt{2}}{(-r_A)_s \rho_P L_0} \left[\int_0^{C_{As}} D_e \rho_P (-r_A) dC_A \right]^{1/2} \quad (4-7)$$

Como sugiere Bischoff (1965), se define un nuevo módulo de Thiele, **m**:

$$\eta = \frac{1}{m} \quad (m \text{ grandes}) \quad (4-8)$$

Combinando (4-7) con (4-8):

$$m = \frac{(-r_A)_s \rho_P L_0}{\sqrt{2}} \left[\int_0^{C_{As}} D_e \rho_P (-r_A) dC_A \right]^{-1/2} \quad (4-9)$$

Hasta el momento no se han hecho suposiciones acerca de la forma de la velocidad de la reacción, ni se ha requerido que D_e sea independiente de la concentración. Además, como el modelo de placa plana aproxima otras geometrías de

partícula, los η calculados con las ecuaciones (4-7) y (4-9) son exactos para todas las geometrías, cuando m es grande.

Para ilustrar la ventaja de esta aproximación, sea el caso de D_e constante y cinética simple de orden n . La ec.(4-9) es:

$$m = \frac{k C_{As}^n \rho_P L_0}{\sqrt{2}} \left[D_e \rho_P k \int_0^{C_{As}} C_A^n dC_A \right]^{-1/2} \quad (4-10)$$

Evalutando la integral y reordenando:

$$m = L_0 \sqrt{\frac{k C_{As}^{n-1} \rho_P}{D_e} \left(\frac{n+1}{2} \right)^{1/2}} \quad (4-11)$$

Y con la definición dada por Aris: $h = L_0 \sqrt{\frac{k C_{As}^{n-1} \rho_P}{D_e}}$

$$m = h \sqrt{\frac{n+1}{2}} \quad n > -1 \quad (4-12)$$

Los factores de efectividad para una reacción de orden n , en una placa, por ejemplo, pueden obtenerse resolviendo la ec.(4-6) con las condiciones ya establecidas, y calculando el h para el orden de reacción fijado. De este modo, para diferentes órdenes de reacción se tendrán h y η . Se determina m con la ec.(4-9) y se grafica η vs. m

En la zona de fuertes limitaciones, m grandes, las curvas son únicas, independientemente del orden de la reacción. Para valores de m más chicos, la máxima desviación entre cinéticas de orden $\frac{1}{2}$ y 3 es aproximadamente 15%. Para cinéticas arbitrarias, puede obtenerse una estima de η , calculando m desde (4-9) y sustituyendo el resultado en:

$$\eta = \frac{\tanh(m)}{m} \quad (4-13)$$

Que es la solución para $n=1$.

Este procedimiento debería usarse con precaución para expresiones cinéticas complejas. $n < 0$ podrían dar origen a $\eta > 1$, lo que es inconsistente con la ec.(4-13). No es aplicable a partículas no isotérmicas.

4.3.- MODELO 'DUSTY-GAS'

Hasta ahora el problema de difusión ha sido tratado en un manera simple, usando modelos de difusión según la Ley de Fick, los cuales son los más ampliamente usados aunque ellos no son rigurosos para sistemas multicomponentes. A continuación el problema de la difusión se trata de un modo más riguroso.

La mezcla reaccionante está compuesta usualmente por un sistema multicomponente y los reactivos tienen que difundir a través de una estructura compleja de una gran distribución de tamaños de poros, con rangos que van de microporos a macroporos. Realmente el flujo de la mezcla reaccionante a través del medio poroso está limitado por las velocidades de difusión de los componentes reactivos.

Debido a la importancia del transporte del gas y la reacción en catalizadores comerciales, se han llevado a cabo muchas investigaciones teóricas y experimentales en los últimos veinte años, sobre los fenómenos interrelacionados físicos y químicos en estos catalizadores porosos.

4.3.1.- Modelos Geométricos de Flujo y Difusión en Medios Porosos

La investigación del transporte de gases a través de medios porosos tiene una larga historia. El primer trabajo experimental de difusión de gases desde un recipiente cerrado al aire que lo rodeaba fue efectuado por Graham (1829). Graham estudió diferentes aspectos del transporte gaseoso a través de tubos capilares, orificios y materiales porosos. Uno de sus estudios más importantes fue la interdifusión de pares gaseosos a través de tubos porosos de estuco (Graham, 1833) el cual dio como resultado la famosa ley de difusión en gases a través de medios porosos bajo condiciones isobáricas. En 1846, Graham también descubrió la ley de difusión en el régimen de moléculas libres, pero en una época en la que no tenía medios de saber o encontrar el recorrido libre medio de las moléculas. Loschmidt (1866) pudo estimar el recorrido libre medio de las moléculas y Fick (1855) desarrolló la ley para la difusión la cual tiene una estructura similar a la ley de Fourier para la transferencia de calor por conducción.

Algunos investigadores han trabajado experimentalmente en el flujo de gases y la difusión en medios porosos (Wicke, 1940, Wicke y Kallenback 1941, Wheeler 1951, Weiz y Prater 1954, Carman 1956), pero sus resultados no son tan significativos como los de Hoogfchagem (1953) quien descubrió la ley de Graham de la difusión a través de un experimento a presión uniforme, usando oxígeno y gases inertes (He, N₂, CO₂), a través de un pistón poroso. Knudsen (1950) fue el primero en efectuar una prueba experimental real para la ley de difusión. Más tarde, muchos investigadores redescubrieron la ley de Graham para la difusión a través de sus experiencias (Scott and Cox, 1960, Evans y col 1961 a, b, Wicke and Hugo, 1961, Rothfeld, 1963).

La ley de Graham para la difusión es de fundamental importancia en el desarrollo del análisis matemático de los modelos de transporte de gases a través de medios porosos.

Desde el punto de vista teórico, Maxwell (1860) y Stefan (1871, 1872) fueron los primeros investigadores que independientemente aplicaron la teoría de transferencia de momento al fenómeno de transporte de gases. Frenkel (1940) y Present y Debethune (1941) redescubrieron la aproximación de la transferencia de momento después de haber sido despreciada por muchos años. Los métodos de transferencia de momento fueron usados en esa época para desarrollar la teoría de separación de isótopos por procedimientos en fase gas (Present, 1958) durante la segunda guerra mundial.

Para modelar el transporte de una mezcla multicomponente a través de un catalizador poroso, deben desarrollarse relaciones de flujo. Hay dos modelos geométricos de transporte de gas en medios porosos con diferentes conjuntos de relaciones de flujo (Jackson, 1977).

Estos modelos son el "Modelo de Arreglo Capilar" y el "Modelo Dusty Gas".

4.3.1.1.- Modelo de Arreglo Capilar

En este modelo, el medio poroso se supone como constituido por una matriz porosa de una estructura capilar compleja interconectada. Las relaciones de flujo se obtienen usando leyes de transferencia de momento y la teoría cinética de los gases en un poro (capilar simple) para diferentes tipos de modelos de transporte. El problema de la estructura geométrica es solucionado de dos formas:

- (i) Directamente, suponiendo un modelo idealizado de la estructura. Por ejemplo, se supone que la estructura completa del medio poroso está constituida por un conjunto de capilares paralelos.
- (ii) Indirectamente, a través de la transformación empírica de los coeficientes de transporte.

Las relaciones de flujo obtenidas para cada modelo individual de transporte se combinan empíricamente.

Jackson (1977) y Mason and Malinauskas (1983) han dado un tratamiento comprensivo de la aproximación de transferencia de momento y mostraron que existen diferentes modos independientes de transferencia de gas a través del medio poroso y son:

- 1) Flujo Kudsén (Molécula Libre)
- 2) Flujo viscoso (Convectivo, Global, Creeping).
- 3) Difusión continua (Ordinaria)
- 4) Difusión superficial
- 5) Régimen de transición (Intermedio)

4.3.1.2.- Modelo 'Dusty-gas'

Los principios de transferencia de momento usados en los modelos de arreglo capilar producen relaciones de flujo para diferentes modos de transporte cuando domina solo un mecanismo simple, esto es, ignora el efecto de los otros. Sin embargo, en ciertas condiciones (la región intermedia) todos los tipos de mecanismos de transporte pueden ser significativos y debe desarrollarse una relación de flujo general combinando estos modos de transporte. Para los métodos de transferencia de momento, es muy difícil combinar las expresiones matemáticas individuales en forma unificada debido a que la variación de las distribuciones de velocidad son muy complejas y no están bien definidas; la combinación se lleva a cabo, realmente, en forma empírica.

El modelo 'Dusty-gas' (Mason y col., 1967) muestra que el problema de transporte de gas en un medio poroso puede unificarse y describirse en términos de bases teóricas consistentes. Maxwell (1860) inventó el modelo 'Dusty-gas' pero no obtuvo resultados significativos. El modelo fue reinventado nuevamente en forma independiente tres veces. Reviagin y Bakanov (1957) lo usaron para la determinación del flujo de un gas simple en un medio poroso en la vecindad del régimen de moléculas

libres. Evans y col. (1961b) obtuvieron ecuaciones de flujo adecuadas para gases a través de medios porosos y Makey (1971) reinventaron el modelo 'Dusty-gas' como un modelo de teoría cinética para el movimiento de iones en membranas biológicas.

El modelo considera que el medio poroso está compuesto por moléculas gigantes fijas y distribuidas uniformemente en un espacio conocido como 'dust' y por lo tanto estas partículas 'dust' son tratadas como componente de la mezcla gaseosa. La teoría de Chapman-Enskog (Ferziger, 1972) se aplica luego a esta mezcla pseudo gas. El modelo 'Dusty-gas' separa el problema de transporte en tres partes independientes.

- 1) Difusión
- 2) Flujo viscoso.
- 3) Estructura geométrica del medio poroso.

El modelo justifica que los flujos difusional y viscoso son independientes y aditivos debido a que no hay términos acoplados en el conjunto de ecuaciones, esto es: no hay términos viscosos en las ecuaciones de flujo difusivo como tampoco términos difusivos en los de flujo viscoso (Mason y col., 1967). La estructura geométrica está absorbida en los parámetros geométricos característicos y pueden determinarse experimentalmente.

Los parámetros geométricos del medio hétéroporoso son funciones del espacio, sin embargo el modelo 'Dusty-gas' convierte el medio hétéroporoso en un medio homoporoso equivalente con parámetros geométricos característicos promedio. Esta aproximación homoporosa efectiva no funciona para la combinación no lineal de difusión y flujos totales grandes. Mason y Malinauskas (1983) investigaron los errores resultantes de esta suposición utilizando modelos geométricos estructurales de poros paralelos, poros en serie y poros interconectados. La aproximación homoporosa es muy satisfactoria para muchos tipos de medios heteroporosos.

Feng y Sterwart (1973) estudiaron el modelo 'Dusty-gas' en poros interconectados con un rango estrecho en el tamaño de los poros y con difusión superficial. Krishna (1987) desarrolló un procedimiento simplificado para la solución de las ecuaciones del modelo 'Dusty-gas' para transporte en estado estacionario en sistemas no reactivos.

4.3.1.3.- Ventajas del modelo 'Dusty-gas'

A pesar de la irrelevancia de la visualización del modelo a la estructura del medio, es posible predecir ecuaciones similares para los modos de transporte individuales, como el modelo de arreglo capilar y por otra parte da justificación para agregar las velocidades de transferencia de momento.

Las ventajas de este modelo pueden resumirse del siguiente modo:

- 1) Tratamiento de los diferentes aspectos del flujo y difusión sobre bases teóricas fuertes.
- 2) La estructura del medio se considera como un problema independiente y por lo tanto la solución general para el flujo y la difusión se puede obtener independientemente.
- 3) Los tres tipos de difusión pueden combinarse fácilmente.
- 4) El efecto de la presión y la composición sobre los coeficientes de difusión pueden obtenerse fácilmente desde la teoría.
- 5) Las relaciones entre los diferentes fenómenos pueden detectarse fácilmente.

El modelo 'Dusty-gas' puede y ha sido implementado en una amplia gama de aplicaciones ingenieriles que van desde la catálisis y la cinética heterogénea hasta la separación de isótopos por difusión gaseosa.

Por ejemplo, Elnashaie y col., (1993), usaron el modelo 'Dusty-gas' para la estimación precisa de factores de efectividad en la simulación de reformadores y metanadores industriales utilizando el modelo desarrollado por Mason y Malinauskas (1983), el cual estima el flujo difusivo total de la forma:

$$-\text{grad } C_i = \frac{N_i}{D_{ki}^e} + \sum_{j=1}^n \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D_{ij}^e} \quad (4-14)$$

A su vez proponen el uso de dos simplificaciones del modelo 'Dusty-gas'. La primera, ya utilizada por otros investigadores, Xu and Froment (1989), consiste en aproximar el término de difusión ordinaria por medio de:

$$\frac{N_i}{D_{im}^e} = \sum_{j=1}^n \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D_{ij}^e} \quad (4-15)$$

de modo que la ecuación (4-14) toma la forma:

$$N_i = -D_i^e \text{grad } C_i \quad (4-16)$$

donde:

$$\frac{1}{D_i^e} = \frac{1}{D_{ki}^e} + \frac{1}{D_{im}^e} \quad (4-17)$$

donde D_{im}^e se obtiene a partir de la ecuación de Wilke para la difusión del componente a través de los demás componentes de la mezcla que no difunden.

$$\frac{1}{D_{im}^e} = \frac{1}{1 - y_i} \sum_{j \neq i}^n \frac{y_j}{D_{ij}^e} \quad (4-18)$$

y el valor efectivo de D_{im} se estima suponiendo aplicable el modelo poros paralelos:

$$D_{im}^e = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{im} \quad (4-19)$$

La otra simplificación del modelo 'Dusty-gas' usada por estos investigadores propone estimar D_{im}^e por medio de:

$$\frac{1}{D_{im}^e} = \sum_{j \neq i}^n \frac{y_j - y_i \left(\frac{N_j}{N_i} \right)}{D_{ij}^e} \quad (4-20)$$

y luego aproximando la relación de flujos con la relación de velocidades de reacción:

$$\frac{1}{D_{im}^e} = \sum_{j=i}^n \frac{y_j - y_i \left(\frac{r_j}{r_i} \right)}{D_{ij}^e} \quad (4-21)$$

Elnashaie y otros demuestran la necesidad de usar el modelo 'Dusty-gas' riguroso ya que cualquiera de las simplificaciones conducen a resultados no satisfactorios.

4.3.2.- DESARROLLO DEL MODELO

En este proceso están involucradas seis especies químicas (ETB, O₂, STY, H₂O, CO₂ y N₂), cinco de las cuales participan en las dos reacciones químicas presentes en el sistema.

El balance de masa en el interior del catalizador es:

$$\frac{dN_i}{dz} = \rho_s \sum_{k=1}^2 v_{i,k} R_k \quad i=1(1)6 \quad (4-22)$$

La estequiometría de las reacciones permite disminuir el número de ecuaciones diferenciales a resolver. Considerando al ETB y el STY como los componentes de referencia, las ecuaciones correspondientes en términos de densidades de flujo molar son las siguientes.

$$\frac{dN_1}{dz} = -\rho_s R_1 \quad (4-23a)$$

$$\frac{dN_2}{dz} = \rho_s (R_1 - R_2) \quad (4-23b)$$

$$N_3 = \frac{21}{2} N_1 + 10N_2 \quad (4-23c)$$

$$N_4 = -8(N_1 + N_2) \quad (4-23d)$$

$$N_5 = -5N_1 - 4N_2 \quad (4-23e)$$

$$N_6 = 0.0 \quad (4-23f)$$

Las ecuaciones deben resolverse bajo la condición $N_i=0.0$ en $z=0.0$, siendo éste el centro de la partícula, para $i=1(1)6$.

Asimismo, hay una relación importante entre los gradientes de concentración y las densidades de flujo molar:

$$\frac{dC_i}{dz} = -\frac{N_i}{D_{K,i}^e} - \frac{RT}{P_S} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^6 \frac{C_j N_i - C_i N_j}{D_{i,j}^e} \quad i=1(1)5 \quad (4-24)$$

con lo cual se necesitan resolver siete ecuaciones diferenciales simultáneamente.

Definiendo las siguientes variables adimensionales, suponiendo geometría esférica:

$$\eta = \frac{z}{l_E} \quad (4-25)$$

$$l_E = \frac{d_p}{6} \quad (4-26)$$

$$R_1^* = \frac{R_1}{R_{1,S}} \quad (4-27)$$

$$R_2^* = \frac{R_1 - R_2}{R_{1,S}} \quad (4-28)$$

$$\frac{1}{D} = \left[\frac{1}{D_{K,1}^e} + \frac{1}{D_{1,2}^e} \right]_S \quad (4-29)$$

$$\bar{\theta} = \left[\frac{D_{K,1}^e}{D_{1,2}^e} \right]_S \quad (4-30)$$

$$\sigma_{i,j} = \left[\frac{D_{i,j}^e}{D_{1,2}^e} \right]_S \quad (4-31)$$

$$\Phi^2 = \left(\frac{d_p}{6} \right)^2 \frac{R_{1,S} \rho_s}{C_{TS} D} \quad (4-32)$$

$$C_{TS} = \frac{P_s}{RT_s} \quad (4-33)$$

$$\lambda_i = \frac{N_i}{C_{TS} D} \left(\frac{d_p}{6} \right) \quad (4-34)$$

$$\pi_i = \frac{C_i}{C_{TS}} \quad (4-35)$$

$$\beta_i = \left[\frac{D_{K,i}^e}{D_{1,2}^e} \right]_S \quad (4-36)$$

las ecuaciones a ser resueltas son:

$$\frac{d\lambda_1}{d\eta} = -\Phi^2 R_1^* \quad (4-37)$$

$$\frac{d\lambda_2}{d\eta} = \Phi^2 R_2^* \quad (4-38)$$

$$\frac{d\pi_i}{d\eta} = -\frac{\bar{\theta}}{1+\bar{\theta}} \left[\frac{\lambda_i}{\beta_i} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^6 \frac{\pi_j \lambda_i - \pi_i \lambda_j}{\sigma_{i,j}} \right], \quad i=1,5 \quad (4-39)$$

$$\lambda_3 = \frac{21}{2} \lambda_1 + 10 \lambda_2 \quad (4-40)$$

$$\lambda_4 = -8\lambda_1 - 8\lambda_2 \quad (4-41)$$

$$\lambda_5 = -5\lambda_1 - 4\lambda_2 \quad (4-42)$$

con las condiciones de borde dadas por:

$$\eta = 0.0, \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda_4 = \lambda_5 = \lambda_6 = 0.0 \quad (4-43)$$

$$\eta = 1.0, \pi_i = \left(\frac{C_i}{C_{TS}} \right)_s \quad (4-44)$$

Elnashaie and Elshishini (1993) describen un algoritmo numérico secuencial para resolver este tipo de modelos. Sin embargo, en este caso en particular su implementación no fue satisfactoria. Cuando se recurre a estrategias de Colocación Ortogonal para la solución de problemas de difusión y reacción, dos tipos de polinomios pueden ser adoptados.

Cuando por su naturaleza el problema admite soluciones simétricas, polinomios simétricos son la mejor elección. Una solución igualmente aproximada puede obtenerse empleando polinomios sin simetría, pero esto sólo a expensas de un mayor costo computacional, dado que el número de ecuaciones a ser resueltas es mayor (Finlayson (1980)).

En el modelo 'Dusty-gas', las ecuaciones (4-39) admiten solución simétrica y en consecuencia pueden ser resueltas en forma eficiente empleando polinomios simétricos. Tales polinomios, sin embargo, no son adecuados para la resolución de las ecuaciones (4-37) y (4-38). Por lo tanto, en el presente trabajo se ha optado por emplear el método de Colocación Ortogonal con polinomios sin simetría, para resolver en forma simultánea las ecuaciones (4-37) a (4-39).

Si el número total de puntos de colocación se designa como 'NX', 'TCN' representa el número total de especies (incluyendo inertes) y los sub-índices 'i' y 'j' son empleados para identificar los puntos de colocación (donde 'i,j = 1' corresponde a $\eta=0$ y 'i,j = NX' corresponde a $\eta=1$), los residuos correspondientes a las ecuaciones (4-39) vienen dados por:

$$j=1: \sum_{i=1}^{NX} A_{i,i} \pi_{k,i} = 0.0 \quad ; k = 1(1)(TCN-1) \quad (4-45)$$

$$j=2(1)NX: \sum_{i=1}^{NX} A_{j,i} \pi_{k,i} + \frac{\bar{\theta}}{1+\bar{\theta}} \left[\frac{\lambda_{k,j}}{\beta_k} + \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq k}}^{TCN} \frac{\pi_{q,j} \lambda_{k,j} - \pi_{k,j} \lambda_{q,j}}{\sigma_{k,q}} \right] = 0.0 \quad ; k=1(1)(TCN-1) \quad (4-46)$$

$$j=NX: \pi_{k,NX} = \left(\frac{C_i}{C_{TS}} \right)_s \quad ; k = 1(1)TCN \quad (4-47)$$

Mientras que los residuos correspondientes a las ecuaciones (4-37) y (4-38) toman la forma:

$$j=1: \lambda_{k,1} = 0.0 \quad ; k = 1(1)TCN \quad (4-48)$$

$$j=2(1)NX: \sum_{i=1}^{NX} A_{j,i} \lambda_{1,i} + \Phi^2 R_{1,j}^* = 0.0 \quad (4-49)$$

$$j=2(1)NX: \sum_{i=1}^{NX} A_{j,i} \lambda_{2,i} - \Phi^2 R_{2,j}^* = 0.0 \quad (4-50)$$

Este método de resolución conduce a un sistema de $(NX-1) \cdot (TCN+1)$ ecuaciones algebraicas no lineales simultáneas, que ha sido resuelto con buenos resultados empleando la rutina ZSPOW de la biblioteca IMSL.

El algoritmo que se ha desarrollado es una estrategia de resolución directa, la que es mucho más simple que el algoritmo secuencial propuesto por Elnashaie y Elshishini (1993). Dicho algoritmo fue implementado en lenguaje FORTRAN y permite la resolución del problema para un número arbitrario de puntos de colocación.

Los factores de efectividad para ETB y STY y la selectividad diferencial para STY con respecto a ETB se evalúan de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$\eta_1 = \frac{\langle R_1 \rangle}{R_{1,s}} \quad (4-51)$$

$$\eta_2 = \frac{\langle R_1 \rangle - \langle R_2 \rangle}{R_{1,s} - R_{2,s}} \quad (4-52)$$

$$\sigma'_{STY} = 1 - \frac{R_2}{R_1} \quad (4-53)$$

donde $\langle R_1 \rangle$ y $\langle R_2 \rangle$ son los valores de las velocidades medias en todo el volumen de la partícula catalítica y $R_{1,s}$, $R_{2,s}$ son los valores correspondientes a las condiciones de la superficie de la partícula.

4.4.- RESULTADOS

Los resultados que se informan fueron obtenidos para los siguientes valores de composición de los reactivos (% v/v): ETB= 7.9, O₂= 15.9, N₂= 76.2 y las siguientes propiedades del catalizador y del lecho catalítico.

Densidad bulk del catalizador, ρ_b	1410 kg/m ³
Diámetro de partícula, d_p	0.0025 m
Porosidad del lecho, ϵ	0.4
Radio medio de poro, \bar{a}	0.0000175 m
Factor de Tortuosidad, δ	4.2
Densidad de Partícula, ρ_p	2350 kg/m ³

La Fig. 4-1 muestra los perfiles de concentración para ETB y STY en el interior de una partícula de catalizador de 0.0025 m de diámetro, observándose que los efectos de las limitaciones de transferencia de masa se acentúan con el aumento de la temperatura o de la presión.

El efecto de la temperatura sobre los factores de efectividad para ETB y STY se muestra en la Fig. 4-2, para dos presiones de operación diferentes. Las velocidades de ambas reacciones aumentan con el aumento de la temperatura y de la presión, siendo

más sensible a estas variables la reacción principal. En consecuencia η_1 disminuye continuamente con el aumento de temperatura y lo hace en forma mas pronunciada cuando se aumenta la presión. Por su parte η_2 presenta un máximo típico de reacciones en serie, que se presenta entorno de las condiciones a partir de las cuales la composición de STY comienza a favorecer la reacción secundaria. El cociente entre ambos factores de efectividad (η_2/η_1) es proporcional en este caso ($R_{2,s} = 0.0$) a una selectividad media de STY respecto de ETB.

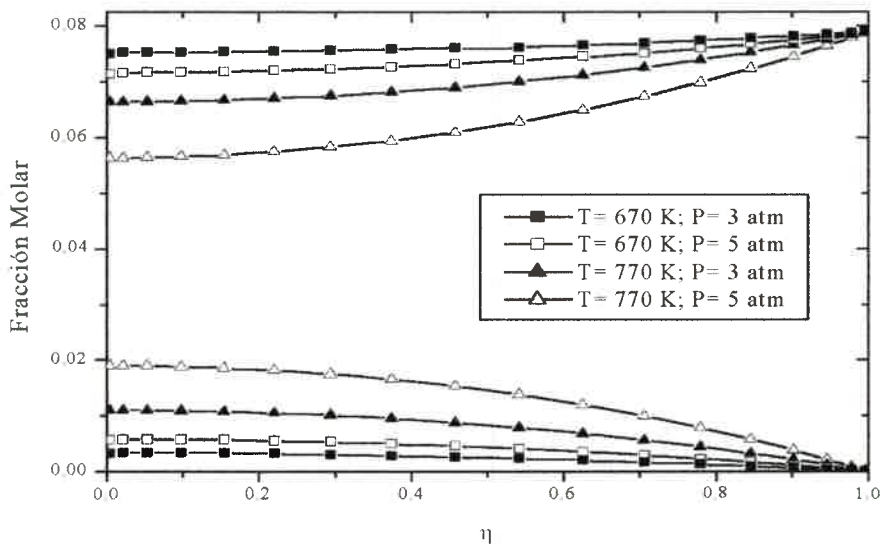


Figura 4-1: Perfiles de composición

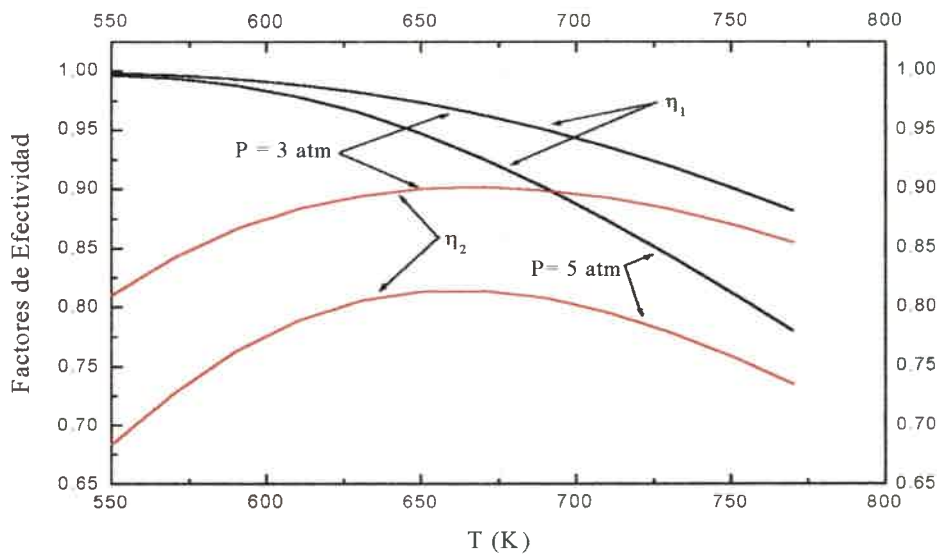


Figura 4-2: Efectos de la temperatura y la presión sobre los factores de efectividad

Puede deducirse de la Fig. 4-2 que a presión constante dicha selectividad aumenta con la temperatura y que la disminución de presión aumenta su valor para una temperatura dada. La selectividad en STY se ve favorecida por altas temperaturas y por bajas presiones, al menos para el rango de condiciones que se han considerado.

El efecto de la temperatura sobre la selectividad diferencial puede observarse en la Fig. 4-3. También se muestran las predicciones realizadas considerando un modelo simplificado en el cual se supone una difusión efectiva de todos los componentes, en el componente en exceso (N_2). Esta simplificación introduce errores que se hacen más importantes a medida que se disminuye la temperatura.

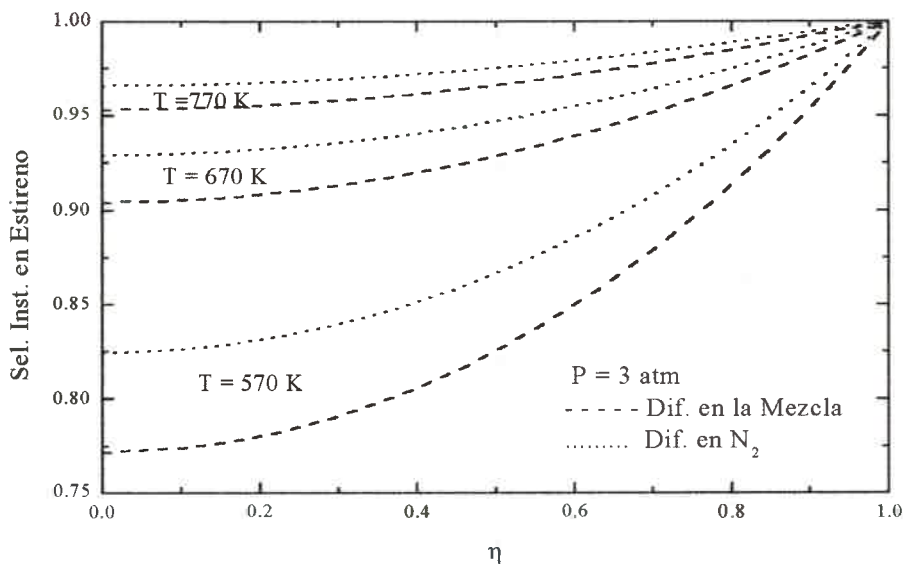


Figura 4-3: Perfiles de selectividad diferencial

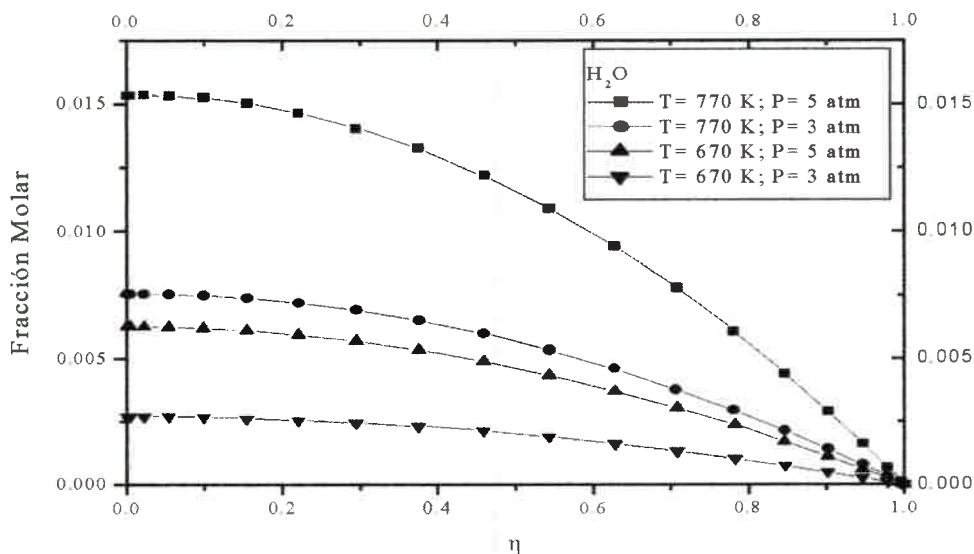


Figura 4-4: Perfiles de concentración

En las figuras 4-4 , 4-5 y 4-6 se muestran los perfiles para las demás sustancias que intervienen en el sistema.

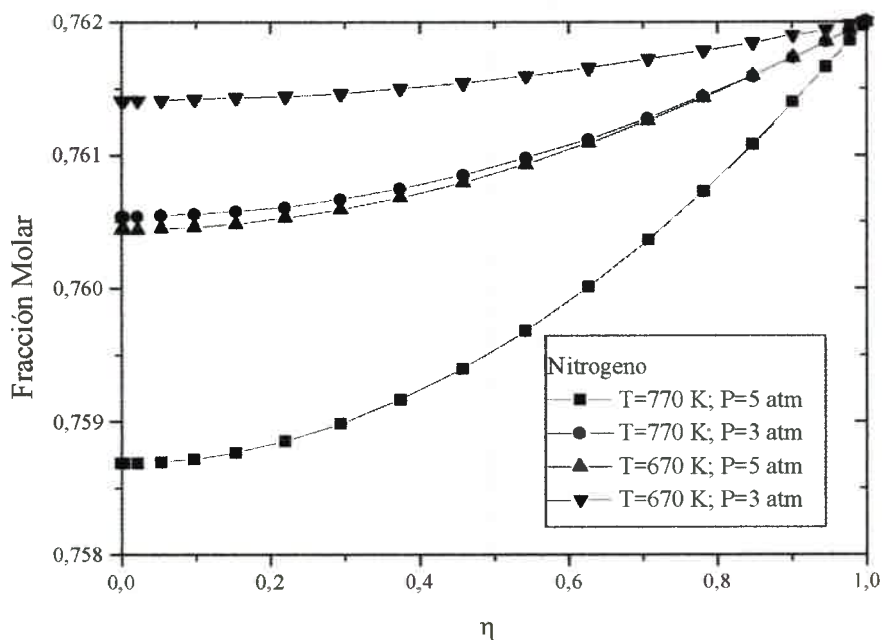


Figura 4-5: Perfiles de concentración

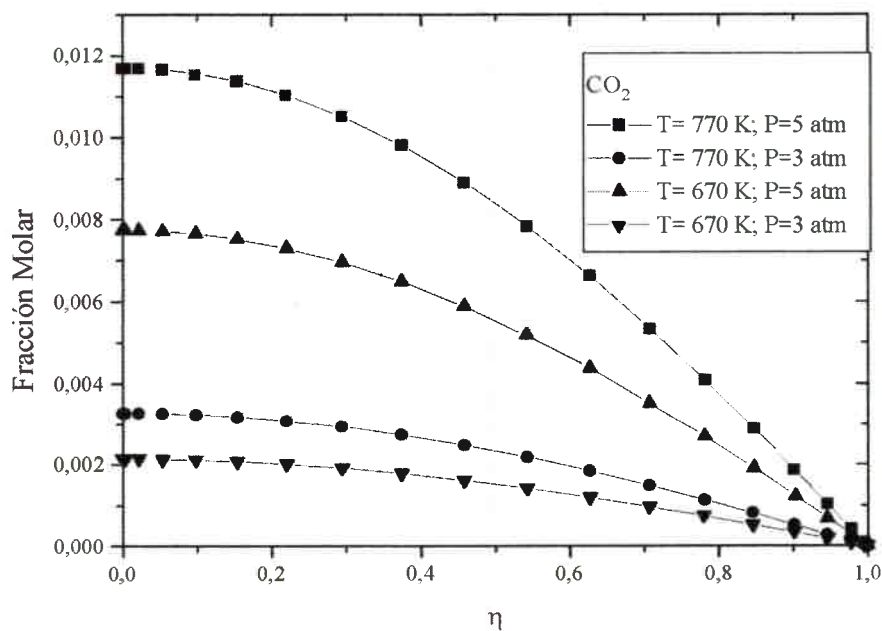


Figura 4-6: Perfiles de concentración

4.5.- CONCLUSIONES

El modelo 'Dusty-gas' ofrece una manera precisa de estimar los factores de efectividad, velocidades de reacción, perfiles de concentración y selectividades instantáneas en una partícula porosa de catalizador.

La hipótesis de considerar sólo un coeficiente de difusión efectivo en nitrógeno, conduce a una importante sobreestimación en la selectividad de la reacción.

Bajo las condiciones estudiadas aquí, altas temperaturas y bajas presiones favorecen la producción de estireno.

4.5.1.- Nomenclatura

ρ_s	Densidad de la partícula catalítica	kg cat./(m^3 cat)
$\nu_{i,k}$	Coeficiente estequiométrico del componente i en la reacción k	
R_k	Velocidad de la reacción química k	kmol/(kgcat..s)
N_i	Densidad de flujo molar del componente i	kmol/(m^2 .s)
R	Constante de los gases.	
T_s	Temperatura de la superficie del catalizador	K
P_s	Presión en la superficie del catalizador,	kPa
C_i	Composición del componente i	kmol/ m^3
$D_{K,i}^E$	Coeficiente de difusividad Knudsen efectivo para el componente i	m^2/s
D_{ij}^E	Coeficiente de difusividad molecular efectivo para el par i-j	m^2/s
σ'_{STY}	Selectividad diferencial en STY	
z	Coordenada en el interior del catalizador	m
Subíndices: i=1, ETB; i=2, STY; i=3, O ₂ ; i=4, CO ₂ ; i=5, H ₂ O; i=6, N ₂		

Bibliografía

- Aris, R., "Elementary Chemical Reactor Analysis", Dover Publications Inc., 1989.
- Bischof, K.B. AICHE J., 11, 351, (1965).
- Carman, P.C., "Flow of gases through Porous Media", Academic Press, New York, (1956).
- Elnashaie, S.S.E.H., S.S. Elshishini, "Modelling, Simulation and Optimization of Industrial Fixed Bed Catalytic Reactors", Gordon and Breach Science Publishers, USA, (1993).
- Evans, R. B., Truitt, J. and Watson, G.M., J. Chem. Eng. Data, 6, 522, (1961 a).
- Evans, R. B., Watson, G.M. and Mason, E. A., J. Chem. Phys., 35, 2076, (1961 b).
- Feng, C. and Stewart, Ind. Eng. Chem. Fund. 12, 143, (1973).
- Ferziger, J.H., "Mathematical Theory of Transport Processes in Gases". Elsevier, New York, (1972).
- Fick A., Ann. Physik, 94, 59, (1855).
- Finlayson, B.A., "Nonlinear Analysis in Chemical Engineering", McGraw-Hill, New York, (1980).
- Frenkel, S.P., Phys. Rev. 57, 661, (1940).
- Graham T., Quart. J. Sci. 2,74, (1829).
- Graham T., Phil. Mag. 2, 175,269,351, (1833).
- Graham T., Phil. Trans. Roy. Soc. 136, 573, (1846).
- Hoogfchagen, J., J. Chem. Phys. 21, 2096, (1953).
- Jackson, R., "Transport in Porous Catalyst". Elsevier. Amsterdam, (1977).
- Knudsen, M., "The kinetics Theory of Gases", 3 rd Edition. P 7, 21, 33. Methuen, London, (1950).
- Krishna, R., The Chem. Eng. J. 35, 75, (1947).
- Loschmidt, J., Stitzer. Akad. Wiss. Wien. 52, 395, (1866).
- Mackey, M.C., Biophy J. 11,75, (1971).
- Mason, E. A. and Malinauskas, A. P., "Gas Transport in Porous Media: The Dusty Gas -Model", Elsevier, Amsterdam, (1983).
- Mason, E. A., Malinauskas, A. P. and Evans, R.B., J. Chem. Phys. 46, 3199, (1967).
- Maxwell, J.C., Phil. Mg. 20, 21, (1860).
- Petersen, E.E., Chem. Eng. Sci., 20, 587,(1965a).
- Present, R.P. and Debethume, A. J., Phys. Rev. 75, 1050, (1941).
- Present, R. P., "Kinetic Theory of Gases", Mc. Graw Hill. N.Y., (1958).
- Reviagin, B.V. and Bakanov, S.P., Soviet Phys. Doklady. 2, 136, (1957).
- Rothfeld, L. B., AICHE J, 9, 19, (1963).
- Scott, D.S. and Cox, K.E., Can. J. Chem. Eng., 38, 201, (1960).
- Stefan J., Sitzber Akad. Wiss Wien, 63, 63, (1871).
- Stefan J., Sitzber Akad. Wiss Wien, 65, 323, (1872).
- Weiz, P.B. and Prater. C.D., Adv. Catalysis, 6, 143, (1954).
- Wheler, A., "Diffusion in a Through Solids", 2nd Editions. Cambridge Univ. Press. New York, (1951).
- Wicke, E., Kolloid Z. 93, 129, (1940).
- Wicke, E. and Kallenbach, R., Kolloid Z. 97, 135, (1941).
- Wicke, E. and Hugo, P., Z. Phys. Chem. 28, 401, (1961).
- Xu J. and Froment G. F. "Methane Steam Reforming: II Difusional limitations and reactor simulation". AICHE J. 35,1,97, (1989).



CAPÍTULO 5

DISEÑO DEL REACTOR CONSIDERANDO RESISTENCIAS INTRAPARTÍCULA MÓDULO DE THIELE GENERALIZADO

CONTENIDOS

5.1.-	Introducción	77
5.2.-	Ecuaciones de Balance	77
5.3.-	Resultados	78
5.4.-	Conclusiones preliminares	87
	Bibliografía	88

5.1.- INTRODUCCIÓN

Se diseña el reactor de producción de estireno considerando un modelo heterogéneo. Se asume que las resistencias a la transferencias de masa y calor en la película externa del catalizador son despreciables en el reactor industrial (Froment y col. 1979).

Para la estimación de las resistencias intrapartícula se utiliza el Módulo de Thiele Generalizado, que fué desarrollado en el Capítulo 4 del presente trabajo de Tesis. Se asume que las resistencias a la transferencia de masa son lo suficientemente grandes como para que las suposiciones en que se basa el desarrollo del modelo utilizado son válidas. El análisis de los resultados nos permitirá analizar si estas han sido válidas, y cual es su efecto sobre el diseño del reactor

5.2.- ECUACIONES DE BALANCE

Las ecuaciones de balance de masa y energía son:

$$-\frac{d(C_i u_z)}{dz} + \rho_B \sum_{j=1}^n \eta_j r_j = 0 \quad (5-1)$$

$$-\frac{G}{M} \frac{C_p dT}{dz} - \rho_B \sum_{j=1}^n (\Delta H_j) (\eta_j r_j) - \frac{4U(T - T_R)}{d_T} = 0 \quad (5-2)$$

$$\begin{aligned} j &= 1, 2 && (j: \text{reacción}) \\ i &= 1, 2 && (i: \text{especie}) \end{aligned}$$

donde η_1 y η_2 son los factores de efectividad para la reacción de oxideshidrogenación de etilbenceno y la reacción de combustión del estireno respectivamente. Estos se evalúan usando la ecuación 4-7.

$$\eta = \frac{\sqrt{2}}{(-r_A)_s \rho_P L_0} \left[\int_0^{C_{As}} D_e \rho_P (-r_A) dC_A \right]^{1/2} \quad (4-7)$$

Para el diseño del reactor, se tuvieron en cuenta además, los siguientes parámetros:

Densidad bulk del catalizador, ρ_b	1410 kg/m ³
Diámetro de partícula, d_p	0.0025 m
Porosidad del lecho, ϵ	0.4
Radio medio de poro, \bar{a}	0.0000175 m
Factor de Tortuosidad, δ	4.2
Densidad de Partícula, ρ_p	2350 kg/m ³

5.3.- RESULTADOS

Considerando la programación experimental propuesta y utilizada en el Capítulo 2, los resultados obtenidos en este caso, se muestran en la tabla 5-1.

Tabla 5-1: Resultados del diseño

Exp.	T ₀	P ₀	N _T	X _{ETB}	Z (m)	R _{STY}	T _{max} (K)
1	600	2	8000	.215	8.754	.1016	623.96
2	600	2	10000	.24	7.12	.1161	630.48
3	600	2	12000	.26	5.964	.1299	636.62
4	600	3.5	8000	.365	4.277	.2142	671.94
5	600	3.5	10000	.42	3.359	.2658	690.18
6	600	3.5	12000	.48	2.893	.3175	705.53
7	600	5	8000	.58	2.494	.4241	742.9
8	600	5	10000	.67	1.962	.5162	772.34
9	600	5	12000	.75	1.726	.5913	797.89
10	630	2	8000	.35	8.35	.2045	663.78
11	630	2	10000	.38	6.709	.2275	671.65
12	630	2	12000	.40	5.41	.2483	678.92
13	630	3.5	8000	.53	3.853	.3741	721.28
14	630	3.5	10000	.59	2.892	.4322	739.6
15	630	3.5	12000	.64	2.355	.4854	756.42
16	630	5	8000	.74	2.803	.5911	791.8
17	630	5	10000	.81	1.67	.6636	818.1
18	630	5	12000	.85	1.299	.7172	840.67
19	650	2	8000	.44	8.1	.2837	688.84
20	650	2	10000	.47	6.42	.3101	697.2
21	650	2	12000	.49	5.1	.3338	704.87
22	650	3.5	8000	.63	3.41	.4722	749.27
23	650	3.5	10000	.68	2.6	.5288	767.31
24	650	3.5	12000	.72	2.051	.5773	783.66
25	650	5	8000	.81	1.849	.672	818.15
26	650	5	10000	.86	1.44	.7301	842.92
27	650	5	120000	.90	1.21	.7729	864.01

En la Figura 5-1, se muestran los perfiles de temperatura obtenidos para una temperatura de alimentación de 600 K y una presión de alimentación de 2 atm. Se puede observar que los perfiles muestran un máximo que se acentúan con el incremento del número de tubos. A su vez, estos máximos se alejan de la entrada del reactor a medida que el número de tubos disminuye.

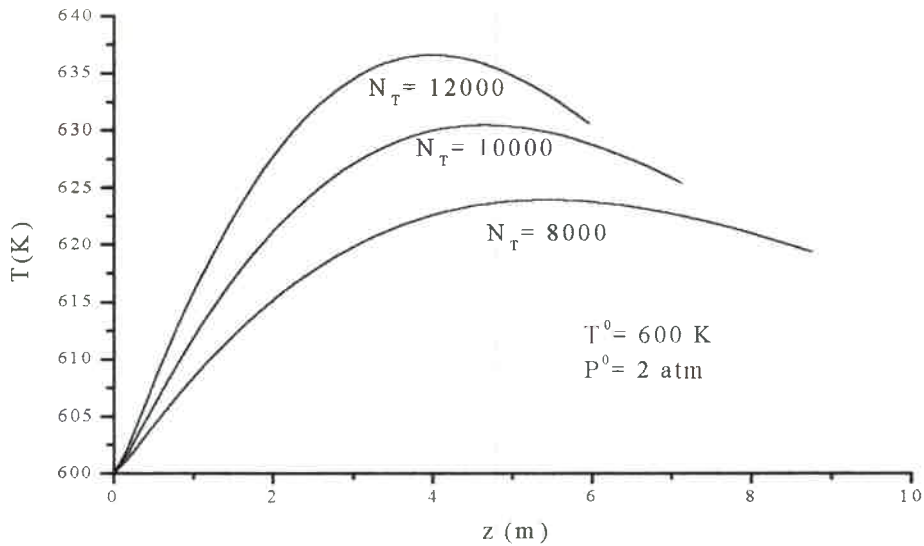


Figura 5-1: Perfiles de Temperatura

El mismo efecto se puede observar cuando la temperatura de alimentación es de 650 K, Figura 5-2, aunque los máximos se encuentran más próximos a la entrada.

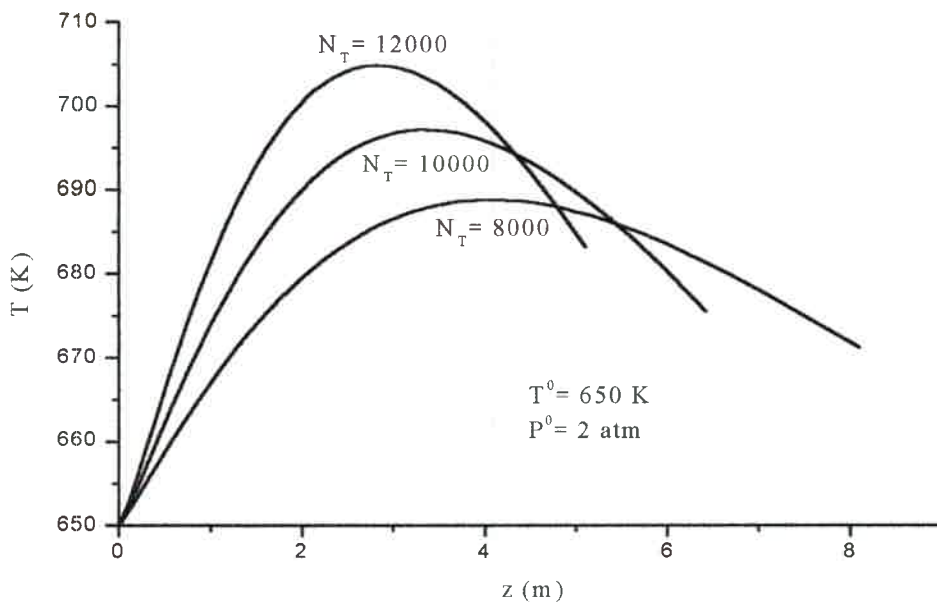


Figura 5-2: Perfiles de Temperatura

Cuando la presión de alimentación es de 5 atm, si bien los perfiles de temperatura son similares tanto para una temperatura de alimentación de 600 K o de 650 K, se observa que los máximos son mucho más elevados, Figuras 5-3 y 5-4. En particular, para 12000 tubos en la figura 5-3 y para todo el rango de números de tubos en la figura 5-4, se sobrepasa el límite impuesto de 773 K.

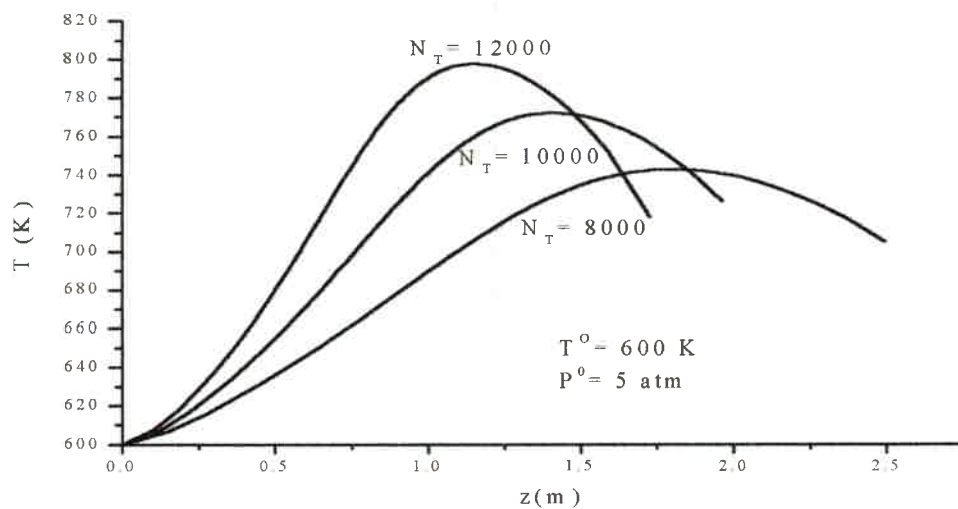


Figura 5-3: Perfiles de Temperatura

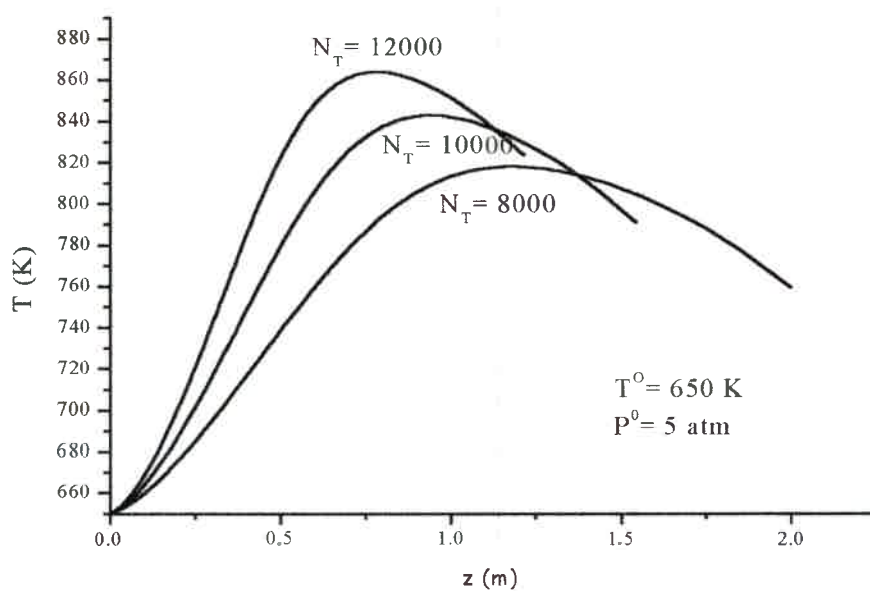


Figura 5-4: Perfiles de Temperatura

En las Figuras 5-5 y 5-6 se muestran los perfiles de conversión de etilbenceno, X_{ETB} y de rendimiento en estireno, R_{STY} , para $P^0 = 2$ atm y $T^0 = 600$ y 650 K. El comportamiento observado es similar al encontrado con los resultados del diseño utilizando el modelo pseudohomógeno unidimensional.

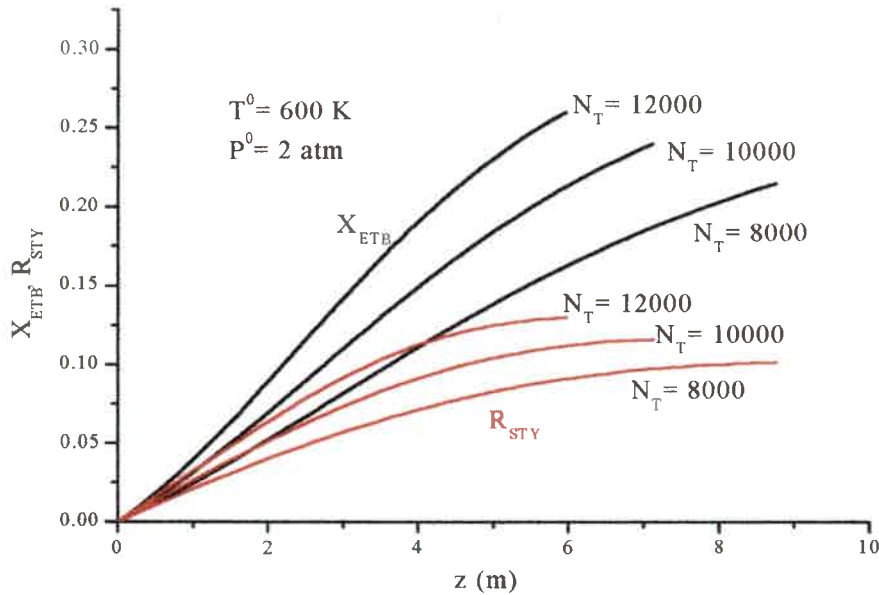


Figura 5-5: Perfiles de Conversión y Rendimiento

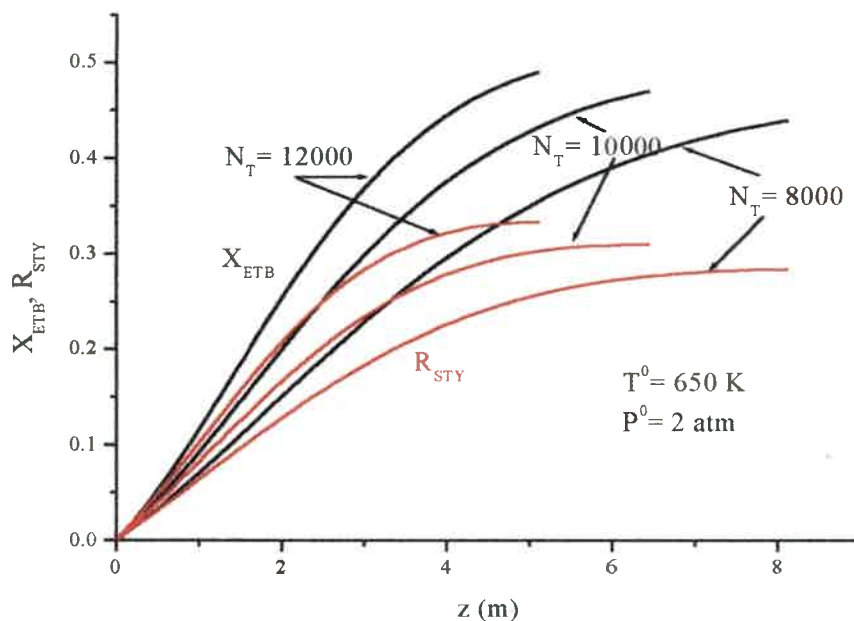


Figura 5-6: Perfiles de Conversión y Rendimiento

Cuando la presión de alimentación se incrementa a 5 atm, ya sea para $T^0 = 600$ K, Figura 5-7, como para $T^0 = 650$ K, Figura 5-8, se observa un aumento considerable en los valores de rendimiento de estireno. En términos relativos, las diferencias entre las conversiones y los rendimientos son inferiores cuando la presión de entrada aumenta, particularmente cuando la temperatura de entrada en la mayor usada, Figura 5-8. Por otro lado las longitudes de los lechos son menores a medida que las condiciones de entrada son más rigurosas.

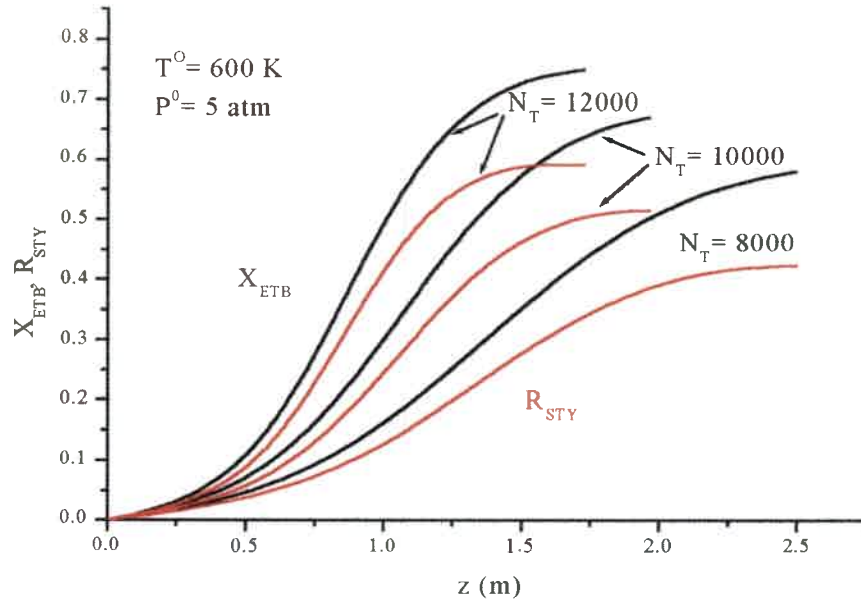


Figura 5-7: Perfiles de Conversión y Rendimiento

Al igual que en el caso de $P^0 = 2 \text{ atm}$, también se observa el comportamiento de tendencia asintótica de los rendimientos en estireno a un valor constante.

Este efecto puede explicarse considerando la información que se desprende de las curvas de selectividad instantánea, mostradas en las figuras 5-9 a 5-12.

Para las condiciones de baja presión de alimentación, las curvas de selectividad instantánea en estireno muestran una disminución constante de la misma. En la figura 5-10, la pendiente de la primera parte de las curvas, es menor que en las mostradas en la Figura 5-9, lo cual permite que se alcancen valores superiores en el rendimiento en estireno.

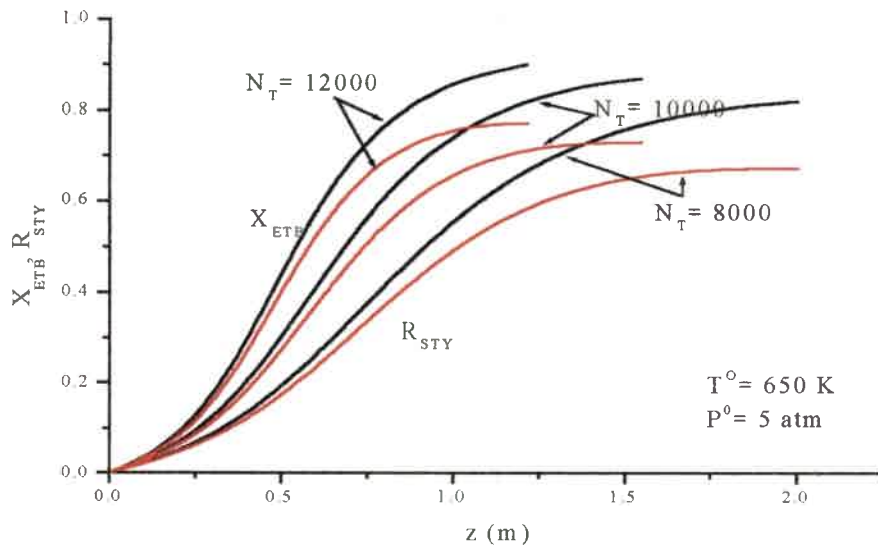


Figura 5-8: Perfiles de Conversión y Rendimiento

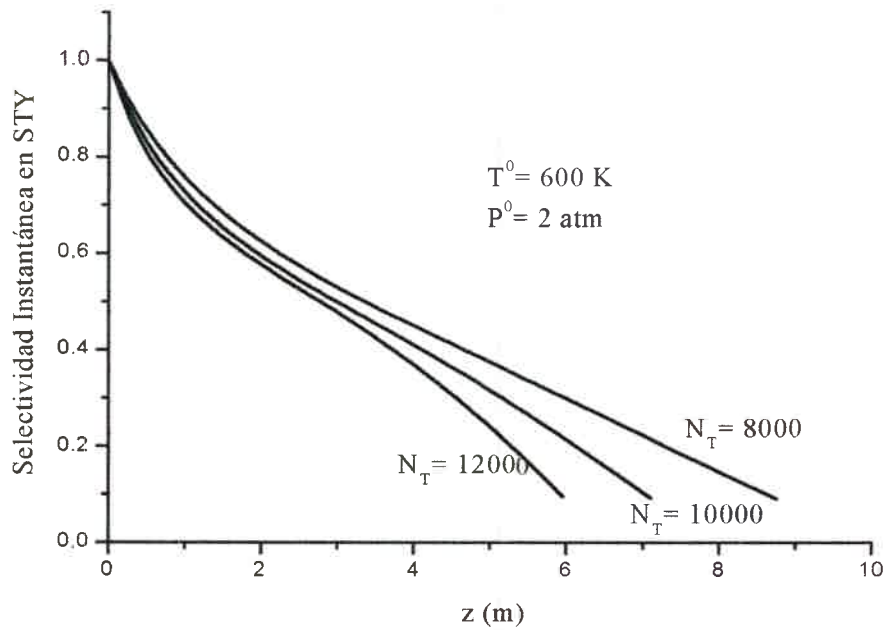


Figura 5-9: Perfis de Selectividade Instantânea

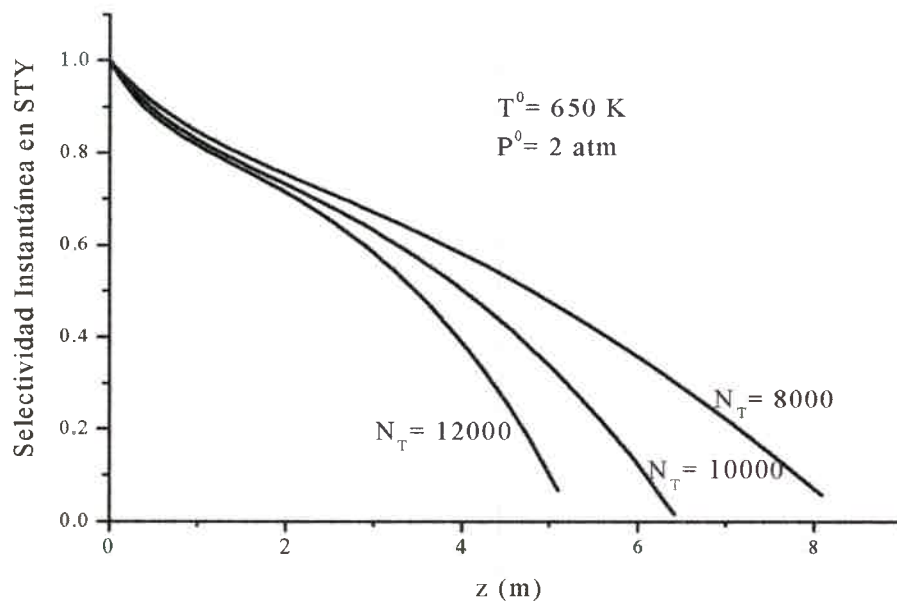


Figura 5-10: Perfis de Selectividade Instantânea

Quando a pressão de alimentação se incrementa a 5 atm., el comportamiento de la selectividad instantánea es diferente. En las Figuras 5-11 y 5-12 se muestran las curvas de selectividad instantánea vs la posición axial para las dos temperaturas de alimentación. Las mismas presentan una leve disminución inicial, para luego según la

temperatura de entrada, mantenerse prácticamente constante o presentar claramente un máximo.

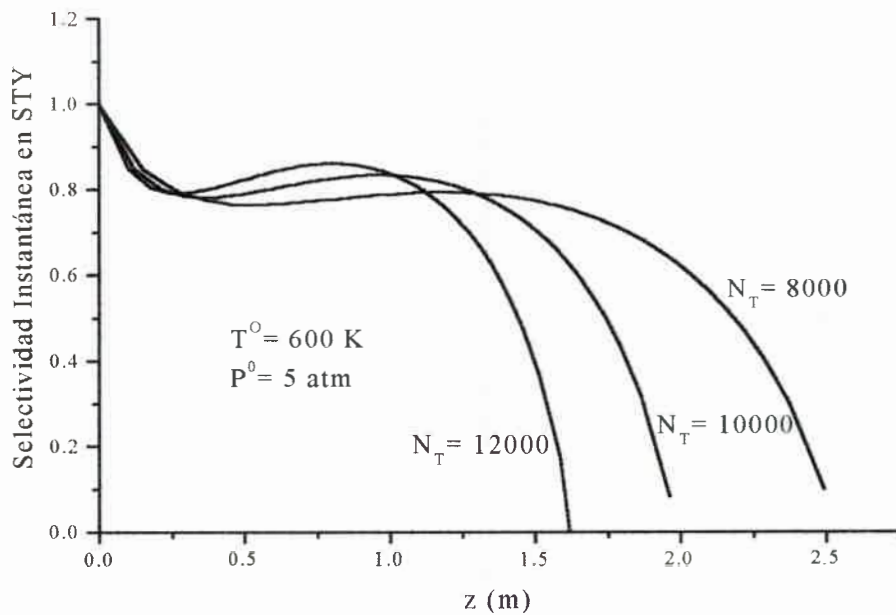


Figura 5-11: Perfiles de Selectividad Instantánea

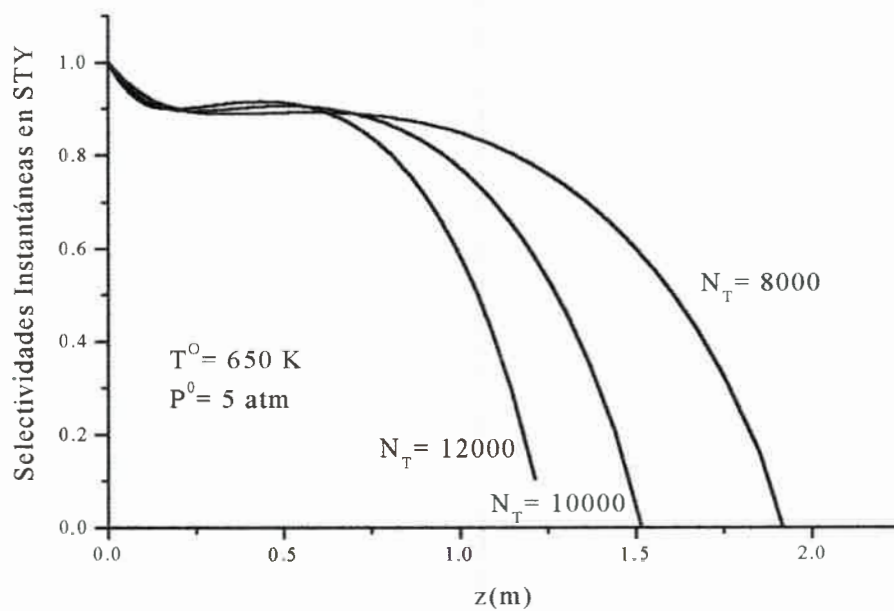


Figura 5-12: Perfiles de Selectividad Instantánea

Puede observarse también en ambas Figuras que la selectividad instantánea cae, luego, rápidamente a cero. Cuando la temperatura de alimentación es más baja, los niveles térmicos alcanzados en el reactor son menos rigurosos, lo cual favorece la reacción principal, permitiendo que la selectividad instantánea presente un máximo para

todos los niveles de flujo, en cambio, cuando la temperatura en el reactor es más elevada, debido en parte a una mayor temperatura de alimentación, la selectividad instantánea se mantiene a lo sumo constante.

Las figuras 5-13 a 5-16 muestran los valores estimados de los factores de efectividad para las dos reacciones consideradas. En general, los factores de efectividad de la reacción de oxideshidrogenación (η_1) son mayores que los de la reacción de combustión de estireno (η_2), al menos en la primera parte del reactor.

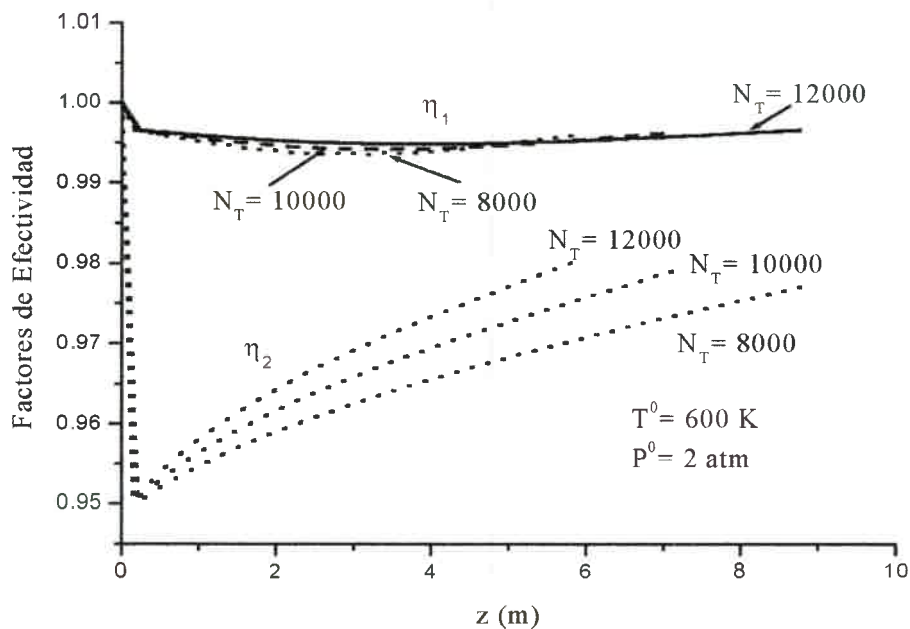


Figura 5-13: Perfiles de Factores de Efectividad

A medida que las condiciones de entrada, T^0 y P^0 son más rigurosas, los valores de los factores de efectividad disminuyen. Este efecto es mucho más marcado para la reacción de oxideshidrogenación.

Cuando la presión de alimentación es de 2 atm, Figuras 5-13 y 5-14, cuando las velocidades de reacción son menores, los valores de los factores de efectividad son cercanos a 1. A medida que se aumenta la presión de alimentación, ya sea para $T^0 = 600 \text{ K}$ como para $T^0 = 650 \text{ K}$, Figuras 5-15 y 5-16, respectivamente, los factores de efectividad disminuyen marcadamente, especialmente η_1 . Es importante notar que η_1 presenta un mínimo en todos los casos, que coincide con el máximo de temperatura alcanzado en el reactor.

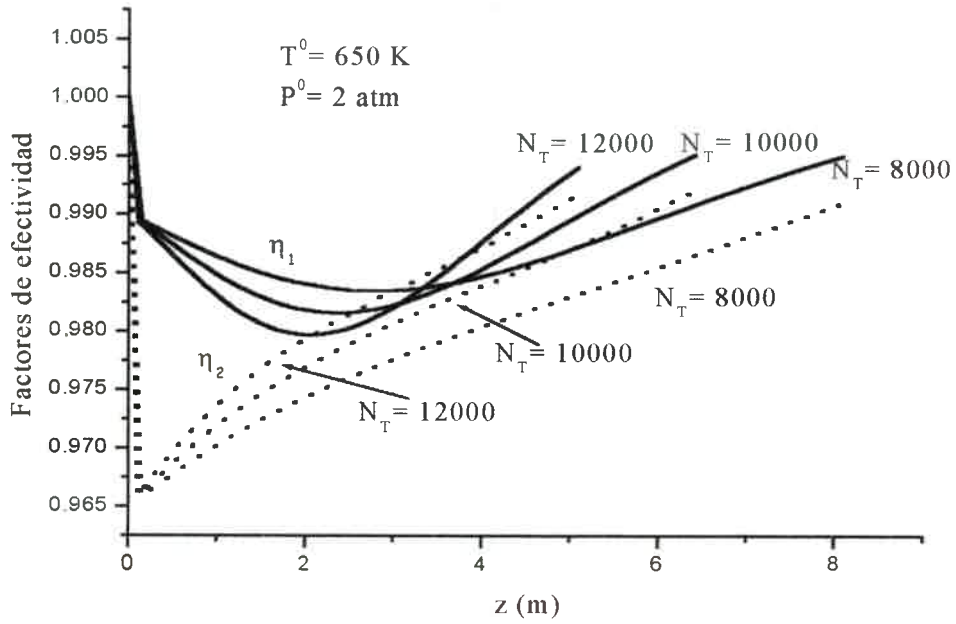


Figura 5-14: Perfiles de Factores de Efectividad

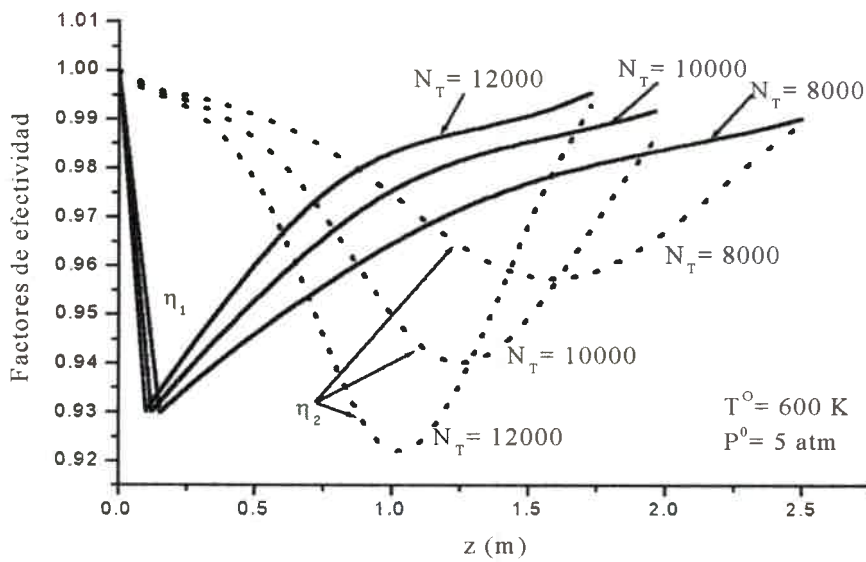


Figura 5-15: Perfiles de Factores de Efectividad

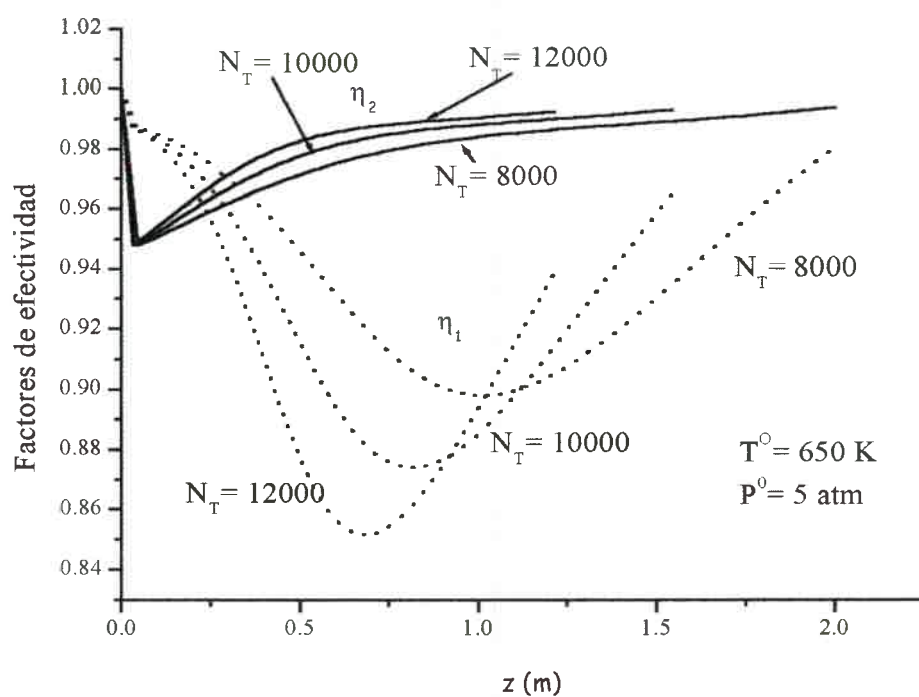


Figura 5-16: Perfis de Factores de Efectividad

5.4.- CONCLUSIONES PRELIMINARES

En forma preliminar, no se aprecian diferencias notables con las predicciones del modelo pseudohomogéneo unidimensional. Los factores de efectividad calculados son, en términos relativos, altos. Lo cual contradice la suposición original del modelo y por consiguiente pone en duda la validez de los resultados obtenidos.

Más adelante se compararán cuidadosamente estos resultados con los obtenidos con los restantes modelos y se podrán extraer conclusiones más concretas.

Bibliografía

Froment, G.F. and Bischoff, K.B. Chemical Reactor Analysis and Design, John Wiley , N.Y. (1979).

CAPÍTULO 6

ESTIMACIÓN DE RESISTENCIAS INTRA E INTERPARTÍCULA DISEÑO DEL REACTOR DE PRODUCCIÓN DE ESTIRENO

CONTENIDOS

6.1.-	Introducción	90
6.2.-	Desarrollo de las ecuaciones de balance	90
6.2.1.-	Transferencia externa de Calor y Masa	90
6.2.2.-	Balances de Masa en el Interior del Catalizador.	95
6.2.3.-	Algoritmo	96
6.3.-	Resultados	97
6.3.1.-	Diseño del Reactor	99
	Nomenclatura	104
	Bibliografía	105

6.1.- INTRODUCCIÓN

Se efectúa ahora el diseño del reactor considerando las resistencias intrapartícula, evaluando los factores de efectividad de acuerdo con el modelo "Dusty-gas".

Se evalúan además las resistencias interpartícula, estimando finalmente, factores de efectividad globales.

Ya se ha demostrado previamente en este trabajo, la aplicabilidad del modelo "Dusty-gas" para la estimación de factores de efectividad intrapartícula y que el mismo provee una forma precisa de estimar, además, los perfiles de concentración, velocidades y selectividades instantáneas dentro de la partícula de catalizador.

En esta sección se extiende el análisis a la estimación simultánea de las resistencias inter- e intra-partícula evaluando factores de efectividad globales e intrapartícula.

6.2.- DESARROLLO DE LAS ECUACIONES DE BALANCE

6.2.1.- Transferencia externa de calor y masa

En el estado estacionario, los balances de masa y energía correspondientes a la película de difusión externa a una partícula de catalizador de simetría esférica están dados por:

$$\frac{d r^2 N_i(r)}{d r} = 0; \quad i = 1(1)n \quad (6-1)$$

$$\frac{d r^2 e(r)}{d r} = 0 \quad (6-2)$$

siendo:

$$e(r) = -\lambda_g \frac{dT}{dr} + \sum_{i=1}^n N_i(r) \bar{H}_i(T) \quad (6-3)$$

De las expresiones (6-1) y (6-2) se obtiene:

$$r^2 N_i(r) = \text{cte} = r_p^2 N_i(r_p) \quad (6-4)$$

$$r^2 e(r) = -r^2 \lambda_g \frac{dT}{dr} + \sum_{i=1}^n r^2 N_i(r) \bar{H}_i(T) = \text{cte} = -r_p^2 \lambda_g \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=r_p} + \sum_{i=1}^n r_p^2 N_i(r_p) \bar{H}_i(T_s) \quad (6-5)$$

siendo r_p el radio de la partícula de catalizador.

Empleando la igualdad (6-4), la expresión (6-5) puede escribirse del siguiente modo:

$$-4\pi r^2 \lambda_g \frac{dT}{dr} + 4\pi \sum_{i=1}^n r_p^2 N_i(r_p) \tilde{C}_{pi} (T - T_s) = -4\pi \left(r^2 \lambda_g \frac{dT}{dr} \right) \Big|_{r=r_p} \quad (6-6)$$

El término de la derecha representa el flujo de calor por conducción en la superficie del catalizador y hacia la fase fluida. Si se supone que en la partícula de catalizador los gradientes de temperatura son despreciables, el valor de la temperatura en su interior será el de la superficie y el flujo de calor en su superficie deberá compensar a la velocidad promedio de generación de calor por reacción química en el interior del catalizador. Esto es:

$$-4\pi \left(r^2 \lambda_g \frac{dT}{dr} \right) \Big|_{r=r_p} = \frac{4}{3} \pi r_p^3 \rho_p \left[\langle R_1 \rangle (-\Delta \tilde{H}_{R1}) + \langle R_2 \rangle (-\Delta \tilde{H}_{R2}) \right] \quad (6-7)$$

donde $\langle R_1 \rangle$ y $\langle R_2 \rangle$ son las velocidades de reacción promediadas en todo el volumen de la partícula de catalizador:

$$\langle R_i \rangle = \frac{4\pi \int_0^{r_p} R_i(c, T_s) r^2 dr}{\frac{4}{3} \pi r_p^3} \quad ; i = 1, 2 \quad (6-8)$$

Con la finalidad de integrar la ecuación (6-6) se define la siguiente longitud equivalente:

$$l_{eq} = r_p^2 \left(\frac{1}{r_p} - \frac{1}{r_\delta} \right) \quad (6-9)$$

y en función de ésta, la siguiente longitud adimensional:

$$\eta = r_p^2 (1/r_p - 1/r) / l_{eq} \quad (6-10)$$

donde r_δ representa al extremo externo de la película de difusión. Con estas definiciones se tiene:

$$\begin{aligned} \text{en } r = r_p \quad \eta = 0 \\ \text{en } r = r_\delta \quad \eta = 1 \end{aligned} \quad (6-11)$$

y además:

$$\frac{r^2}{dr} = \frac{r_p^2}{l_{eq}} \frac{1}{d\eta} \quad (6-12)$$

Empleando la igualdad (6-12) en la ecuación (6-6):

$$-4\pi r_p^2 \frac{\lambda_g}{l_{eq}} \frac{dT}{d\eta} + 4\pi \sum_{i=1}^n r_p^2 N_i(r_p) \tilde{C}_{pi} (T - T_s) = -4\pi \left(r^2 \lambda_g \frac{dT}{dr} \right) \Big|_{r=r_p} \quad (6-13)$$

De acuerdo con el modelo de la película, el cociente (λ_g/l_{eq}) es el coeficiente de transferencia de calor (h) correspondiente a bajas velocidades de transferencia de masa.

Si se supone que el coeficiente de transferencia de calor h es constante en el interior de la película de difusión, la ecuación (6-13) puede ser integrada analíticamente y en combinación con la ecuación (6-7) se obtiene el siguiente resultado para el balance de energía en la partícula de catalizador:

$$Q_G = \frac{4}{3} \pi r_p^3 \rho_s \left[\langle R_1 \rangle (-\Delta \tilde{H}_{R1}) + \langle R_2 \rangle (-\Delta \tilde{H}_{R2}) \right] = 4 \pi r_p^2 h \Xi_H (T_s - \bar{T}) \quad (6-14)$$

donde \bar{T} es la temperatura en el seno de la fase gaseosa y Ξ es el denominado factor de corrección de Ackermann, (Ackermann, 1937):

$$\Xi_H = \frac{\Phi_H}{e^{\Phi_H} - 1} \quad (6-15)$$

y Φ_H viene dado por la siguiente expresión:

$$\Phi_H = \frac{\sum_{i=1}^n N_i(r_p) \tilde{C}_{pi}}{h} \quad (6-16)$$

El coeficiente de transferencia de calor h se evalúa con las expresiones propuestas por Gliddon y Cranfield (1970):

$$(\text{Bi})_h = 2.0 + 1.8 (\text{Re}')^{0.5} \text{Pr}^{1/3} \quad \text{para } \text{Re}' > 100 \quad (6-17)$$

$$(\text{Bi})_h = 0.36 (\text{Re}')^{0.94} \quad \text{para } 2 < \text{Re}' < 100 \quad (6-18)$$

y en el caso de valores de Re' menores que 2, se emplea la ecuación propuesta por Cybulski y otros (1975):

$$(\text{Bi})_h = 0.07 \text{Re}' \quad (6-19)$$

En las expresiones anteriores los números adimensionales son los siguientes:

$$\text{Número de Biot: } (\text{Bi})_h = \frac{h r_p}{\lambda_g} \quad (6-20)$$

$$\text{Número de Prandtl: } \text{Pr} = \left(\frac{\tilde{C}_p \mu_g}{\lambda_g} \right) \quad (6-21)$$

$$\text{Número de Reynolds: } \text{Re}' = \left(\frac{d_p G}{\mu_g} \right) \quad (6-22)$$

G es la densidad de flujo másico basada en la sección transversal total del tubo.

De ser necesario evaluar el perfil de temperatura en el interior de la película de difusión se puede emplear la siguiente expresión:

$$T(\eta) = T_s - \frac{e^{\Phi_H \eta} - 1}{e^{\Phi_H} - 1} (T_s - \bar{T}) \quad (6-23)$$

El problema que se presenta es que T_s , la temperatura en la superficie de la partícula es desconocida de antemano.

En lo que respecta a los balances de masa, si se supone comportamiento ideal para la fase gaseosa, el modelo de la película para un sistema de múltiples componentes, en ausencia de gradientes de presión, está dado por las ecuaciones de difusión de Maxwell-Stefan:

$$\frac{dy_i}{dr} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{(y_i N_j(r) - y_j N_i(r))}{c_t \mathcal{D}_{ij}} \quad (6-24)$$

Para adecuar esta ecuación a un problema de simetría esférica, en primer lugar se pueden multiplicar ambos miembros por r^2 y luego utilizar las definiciones de longitud equivalente y longitud adimensional ya vistas en ecuaciones (6-9) a (6-12):

$$r^2 \frac{dy_i}{dr} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{(y_i r^2 N_j(r) - y_j r^2 N_i(r))}{c_t \mathcal{D}_{ij}} = \frac{r_p^2}{l_{eq}} \frac{dy_i}{d\eta} \quad (6-25)$$

Esta expresión puede escribirse de la siguiente manera:

$$\frac{dy_i}{d\eta} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{(y_i N_j(r_p) - y_j N_i(r_p))}{c_t \mathcal{D}_{ij} / l_{eq}} \quad (6-26)$$

donde es claro que las densidades de flujo molar de las distintas especies deben ser evaluadas en la superficie de la partícula.

La ecuación (6-26) debe resolverse con la siguiente condición inicial:

$$y_i = y_s \quad \text{en} \quad \eta = 0.0 \quad (6-27)$$

donde y_s es la fracción molar de las diferentes especies en la superficie del catalizador.

De acuerdo con el modelo de la película, el cociente \mathcal{D}_{ij}/l_{eq} corresponde al coeficiente binario de transferencia de masa κ_{ij} para bajas velocidades de transferencia de masa.

Dado que la suma de fracciones molares es constante, sólo (n-1) de las ecuaciones (6-26) son independientes. Si en la ecuación (6-26) se reemplaza la fracción molar del n-ésimo componente, se obtiene:

$$\frac{dy_i}{d\eta} = \Phi_{ii} y_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n-1} \Phi_{ij} y_j + \varphi_i \quad (6-28)$$

Los coeficientes Φ_{ij} se definen en términos de los coeficientes binarios de transferencia de masa κ_{ij} por medio de las siguientes expresiones:

$$\Phi_{ii} = \frac{N_i(r_p)}{c_i \kappa_{in}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{N_k(r_p)}{c_i \kappa_{ik}} \quad (6-29)$$

$$\Phi_{ij} = -N_i(r_p) \left(\frac{1}{c_i \kappa_{ij}} - \frac{1}{c_i \kappa_{in}} \right) \quad (6-30)$$

y φ_i está dado por:

$$\varphi_i = -\frac{N_i(r_p)}{c_i \kappa_{in}} \quad (6-31)$$

Los coeficientes de transferencia de masa binarios son evaluados por medio de las siguientes correlaciones:

$$j_D = \frac{\kappa_{ij} \rho_g}{G} \left(\frac{\mu_g}{\rho_g \mathfrak{D}_{ij}} \right)_f^{2/3} = 1.24 \left(\frac{Re'}{1-\varepsilon} \right)^{-0.39} \quad (6-32)$$

Esta expresión fue propuesta por Colquhoun-Lee y Stepanek (1974) y su aplicación es recomendada para los siguientes rangos de variables adimensionales:

$$50 < Re' < 5000, 0.3 < \varepsilon < 0.5, 0.6 < Sc < 2000, d_p/d_t < 0.1 \quad (6-33)$$

Para otros valores del número de Reynolds se emplea la ecuación de Wakao y Funazkri (1978):

$$Sh = 2 + 1.1(Sc)^{1/3} (Re')^{0.6} \quad (6-34)$$

Los números adimensionales son los siguientes:

$$\text{Número de Sherwood: } Sh = \frac{\kappa_{ij} d_p}{\mathfrak{D}_{ij}} \quad (6-35)$$

$$\text{Número de Schmidt: } Sc = \left(\frac{\mu_g}{\rho_g \mathfrak{D}_{ij}} \right)_f \quad (6-36)$$

En lo que respecta a los coeficientes de transferencia de masa, en el caso de sistemas de componentes múltiples, estos están dados por una matriz que se calcula del siguiente modo. En primer lugar se define la matriz R , cuyos componentes son los siguientes:

$$R_{ii} = \frac{y_i}{\kappa_{in}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{y_k}{\kappa_{ik}} \quad (6-37)$$

$$R_{ij} = -y_i \left(\frac{1}{\kappa_{ij}} - \frac{1}{\kappa_{in}} \right) \quad (6-38)$$

La inversa de esta matriz, es la matriz de coeficientes de transferencia de masa para bajas velocidades de transferencia (\underline{K})

Las densidades de flujo molar para cada componente vienen dadas por:

$$N_i = J_i + y_i \sum_{j=1}^n N_j \quad ; i=1(1)n \quad (6-39)$$

o en forma matricial:

$$\underline{N} = \underline{J} + \underline{y} \sum_{j=1}^n N_j \quad (6-40)$$

En esta expresión, la contribución del flujo difusivo está dada por:

$$\underline{J} = -c_t \underline{K} \frac{d\underline{y}}{d\eta} \quad (6-41)$$

Dado que la suma de los flujos difusivos extendida a todas las especies es igual a cero, sólo existen (n-1) flujos difusivos independientes.

Debido a que (\underline{K}) depende de la composición, los flujos difusivos en general no serán iguales si se evalúan en uno u otro extremo de la película de difusión.

6.2.2.- Balances de masa en el interior del catalizador:

Las ecuaciones que describen los balances de masa en el interior del catalizador son las vistas previamente, ecuaciones (4-22) a (4-23).

$$\frac{dN_i}{dz} = \rho_s \sum_{k=1}^2 v_{i,k} R_k \quad i=1(1)6 \quad (4-22)$$

$$\frac{dN_1}{dz} = -\rho_s R_1 \quad (4-23a)$$

$$\frac{dN_2}{dz} = \rho_s (R_1 - R_2) \quad (4-23b)$$

$$N_3 = \frac{21}{2} N_1 + 10 N_2 \quad (4-23c)$$

$$N_4 = -8(N_1 + N_2) \quad (4-23d)$$

$$N_5 = -5N_1 - 4N_2 \quad (4-23e)$$

$$N_6 = 0.0 \quad (4-23f)$$

Los balances de masa en el interior del catalizador, definidos de este modo requieren para su resolución del conocimiento de la presión, temperatura y

composiciones en la superficie del catalizador. En presencia de resistencias externas a la transferencia de masa y de calor, sólo se conocerán las condiciones en el seno de la fase fluida. Se propone, por lo tanto, el siguiente algoritmo para resolver este problema con la información disponible.

6.2.3.-Algoritmo

Datos de entrada: temperatura, presión y composición en el seno de la fase fluida. Parámetros característicos del catalizador. Velocidad superficial.

1.- Obtener una estimación de los flujos molares para etilbenceno y estireno en la superficie del catalizador.

De los balances de masa en el interior del catalizador, ecuación (4-23 a-f), puede verse que las velocidades de reacción promediadas en todo el volumen de la partícula, están relacionadas con las densidades de flujo molar por la siguientes ecuaciones:

$$N_1(r_p) = -\frac{d_p}{6} \rho_s \langle R_1 \rangle \quad (6-42)$$

$$N_2(r_p) = \frac{d_p}{6} \rho_s (\langle R_1 \rangle - \langle R_2 \rangle) \quad (6-43)$$

Suponiendo como primera aproximación que las reacciones tienen lugar en las condiciones del seno de la fase gaseosa, se pueden emplear entonces las dos ecuaciones anteriores para obtener una primera estimación de N_1 y N_2 . Las densidades de flujo de masa de las especies restantes pueden evaluarse a partir de éstas por medio de las ecuaciones (4-24 a-f).

2.- Estimación de la temperatura en la superficie T_s .

Con los mismos valores de velocidades de reacción promedio que en el caso anterior, se puede usar la ecuación (6-14) para obtener una primera estimación de T_s .

3.- Composiciones en la superficie del catalizador.

Habiendo estimado las densidades de flujo molar en el punto 1, el perfil de composiciones en la película de difusión se puede obtener resolviendo las ecuaciones (6-28) a (6-31). Acá hay que hacer un cambio de variables porque lo que se conoce es la composición del seno de la fase gaseosa. Entonces se define $\psi = 1 - \eta$ y se resuelve:

$$\frac{dy_i}{d\psi} = - \left(\Phi_{ii} y_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n-1} \Phi_{ij} y_j + \phi_i \right) \quad (6-44)$$

con condición inicial:

$$y_i = \bar{y}_i \quad \text{para } \psi = 0 \quad (6-45)$$

Integrando estas ecuaciones con una rutina de Runge – Kutta, de cuarto orden, se obtienen los valores de las composiciones en la superficie de catalizador cuando se llega a $\psi = 1$.

4.- Perfil de temperatura

Para tener en cuenta la influencia de la temperatura en los balances de masa de las películas de difusión, simultáneamente a la solución de las ecuaciones (6-44) se puede ir actualizando la temperatura con la expresión (6-23), pero en términos de la variable ψ :

$$T(\psi) = T_s - \frac{e^{\Phi_H(1-\psi)} - 1}{e^{\Phi_H} - 1} (T_s - \bar{T}) \quad (6-46)$$

5.- En este punto se dispone de la temperatura y las composiciones en la superficie del catalizador. Con esto se resuelve el modelo "Dusty-gas" como se venía haciendo.

La solución va a dar unos nuevos valores para los flujos de todos los componentes en la superficie del catalizador. Con estos se vuelve al punto 2.

Los puntos 2 a 5 se repiten hasta que no se detecten variaciones en los valores de N_1 y N_2 .

Finalmente, una vez evaluadas las temperaturas y composiciones en la superficie del catalizador, se determinan los factores de efectividad intra-partícula y globales definidos de la siguiente manera:

$$\eta_1 = \frac{\langle R_1 \rangle}{R_{1,S}} \quad \eta_2 = \frac{\langle R_1 \rangle - \langle R_2 \rangle}{R_{1,S} - R_{2,S}} \quad (6-47)$$

$$\Phi_1 = \frac{\langle R_1 \rangle}{R_{1,B}} \quad \Phi_2 = \frac{\langle R_1 \rangle - \langle R_2 \rangle}{R_{1,B} - R_{2,B}} \quad (6-48)$$

Donde:

$\langle R_1 \rangle$, $\langle R_2 \rangle$ = velocidades promedio para todo el volumen de la partícula de catalizador

$R_{1,S}$, $R_{2,S}$ = velocidades de reacción evaluadas en la superficie de la partícula

$R_{1,B}$, $R_{2,B}$ = velocidades de reacción evaluadas en las condiciones del seno de la fase gas

6.3.- RESULTADOS

Se evalúan los factores de efectividad globales e intra-partícula tomando como base de cálculo las condiciones de temperatura y composición de la fase global generados a partir de la utilización de un modelo pseudo-homogéneo unidimensional para el diseño del reactor de producción de estireno.

Para diferentes niveles de conversión de etilbenceno se calculan los factores de efectividad y las diferencias de temperatura entre la superficie y la fase global.

En la Figura 6-1 se muestran los resultados obtenidos a partir de la evaluación de los factores de efectividad. Puede verse que para la reacción de oxideshidrogenación, ambos factores, el intra-partícula y el global, disminuyen hasta aproximadamente una conversión del 60%, a partir de la cual comienzan a incrementarse. Esta situación puede justificarse por el hecho de que a conversiones superiores al 60%, la velocidad de la reacción principal se hace cada vez más pequeña debido a la menor cantidad de oxígeno y etilbenceno disponibles.

Este comportamiento no se observa en los factores de efectividad de la reacción de combustión, los cuales disminuyen constantemente hasta tender a un valor asintótico.

En la Figura 6-2 se muestran los perfiles de temperatura de la fase global (T_b) y de la superficie del catalizador (T_s). La máxima diferencia de temperatura que se observa alcanza aproximadamente $6\text{ }^\circ\text{C}$.

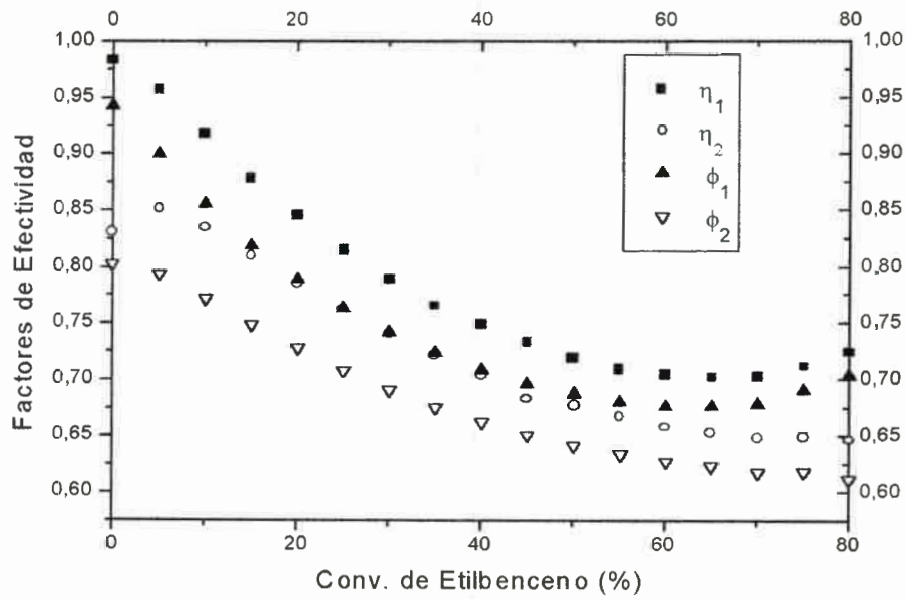


Figura 6-1

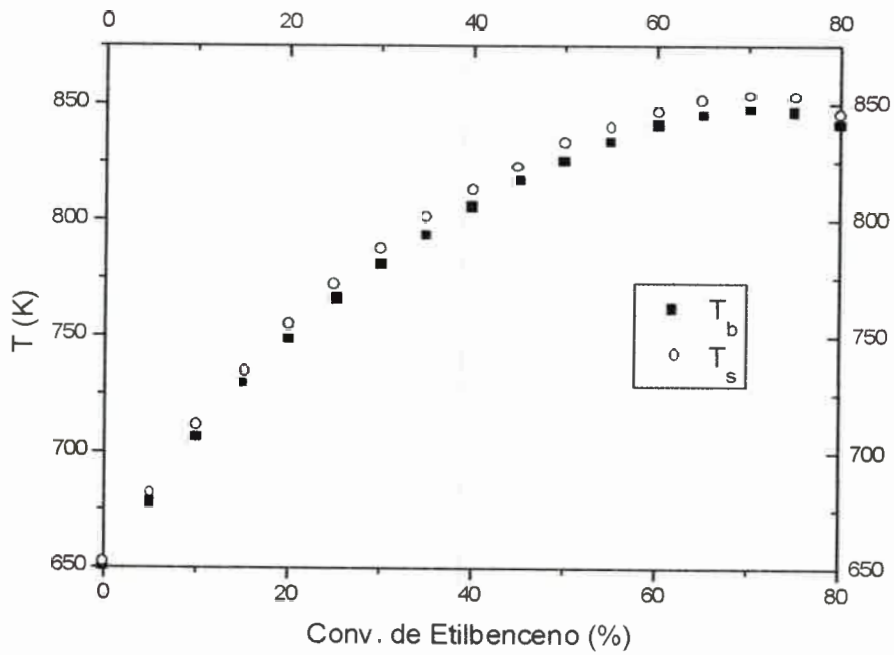


Figura 6-2

6.3.1.- Diseño del Reactor

En la tabla 6-1, se muestran los resultados obtenidos al diseñar el reactor de producción de estireno con el modelo heterogéneo, usando el modelo "Dusty-gas" para evaluar los factores de efectividad y la técnica explicitada previamente para evaluar las resistencias interpartícula.

En las figuras siguientes, Figuras 6-3 a 6-10, se muestran los perfiles de factores de efectividad versus la longitud adimensional, para diferentes condiciones.

En la Figura 6-3 se observan dichos perfiles para $P^0 = 2$ atm, para dos niveles de temperatura de alimentación y para 8000 tubos, mientras que en la Figura 6-4, se muestran los mismos resultados para 12000 tubos.

Puede verse que el factor de efectividad para la reacción principal, η_1 , disminuye suavemente desde la entrada del reactor. Esta disminución es superior cuanto mayor es la temperatura de entrada. El factor de efectividad para la reacción de combustión de estireno, η_2 , sin embargo, muestra un comportamiento completamente diferente, creciendo desde la entrada del reactor, llegando a ser superior a uno en la salida del reactor.

Tabla 6-1: Resultados del diseño

Exp.	T_0	P_0	N_T	X_{ETB}	Z (m)	R_{STY}	$T_{max}(K)$
1	600	2	8000	.22	8.833	.1037	625.1
2	600	2	10000	.24	6.88	.1186	632.0
3	600	2	12000	.26	5.74	.1329	638.4
4	600	3.5	8000	.37	4.43	.2159	671.78
5	600	3.5	10000	.42	3.45	.2641	688.69
6	600	3.5	12000	.46	2.69	.3116	704.41
7	600	5	8000	.53	2.56	.3819	726.2
8	600	5.	10000	.61	2.11	.4569	749.08
9	600	5.	12000	.67	1.73	.5189	768.48
10	630	2	8000	.35	8.26	.2058	664.14
11	630	2	10000	.38	6.63	.2288	672.09
12	630	2	12000	.40	5.35	.2497	679.3
13	630	3.5	8000	.51	3.59	.3607	715.44
14	630	3.5	10000	.56	2.822	.4122	731.58
15	630	3.5	12000	.61	2.4	.4595	746.12
16	630	5	8000	.67	2.31	.5219	764.16
17	630	5	10000	.73	1.85	.4842	783.93
18	630	5	12000	.77	1.47	.6341	800.62
19	650	2	8000	.44	8.16	.2839	688.54
20	650	2	10000	.46	6.	.3096	696.31
21	650	2	12000	.49	5.17	.3331	704.33
22	650	3.5	8000	.60	3.41	.45	740.17
23	650	3.5	10000	.65	2.74	.4998	755.61
24	650	3.5	12000	.69	2.25	.5433	769.39
25	650	5	8000	.74	2.17	.597	785.03
26	650	5	10000	.79	1.74	.6506	803.29
27	650	5	12000	.83	1.47	.6926	818.67

Para ser exactos, los valores máximos de η_1 y η_2 son 1.074 y 1.016, respectivamente para las condiciones de la Figura 6-3 y 1.06 y 1.008, respectivamente en las condiciones de la Figura 6-4. No resulta conveniente, por lo tanto, realizar ningún tipo de especulación respecto del valor superior a uno de los factores de efectividad.

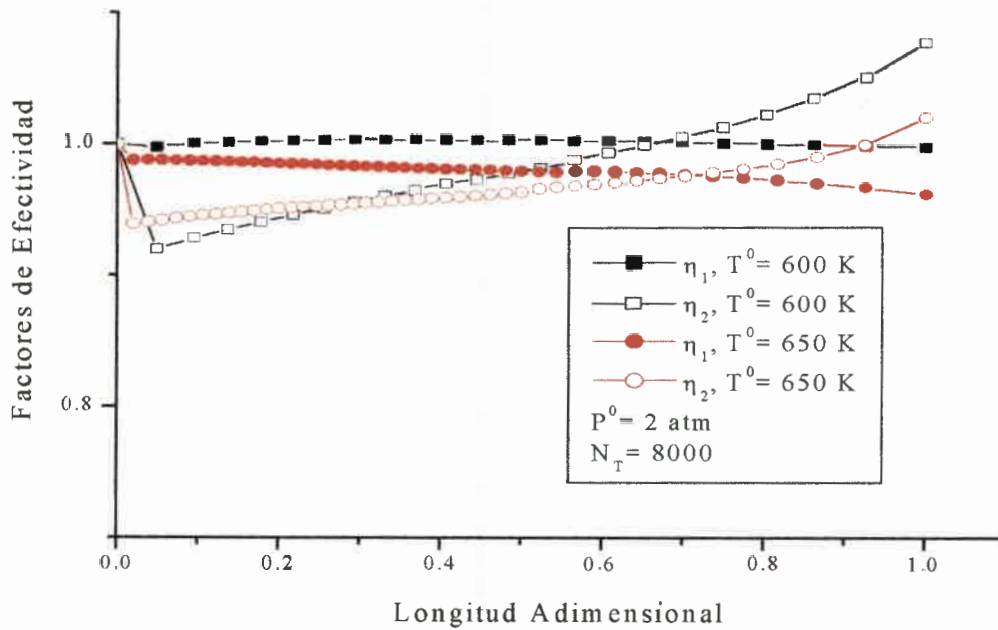


Figura 6-3: Perfiles de Factores de Efectividad

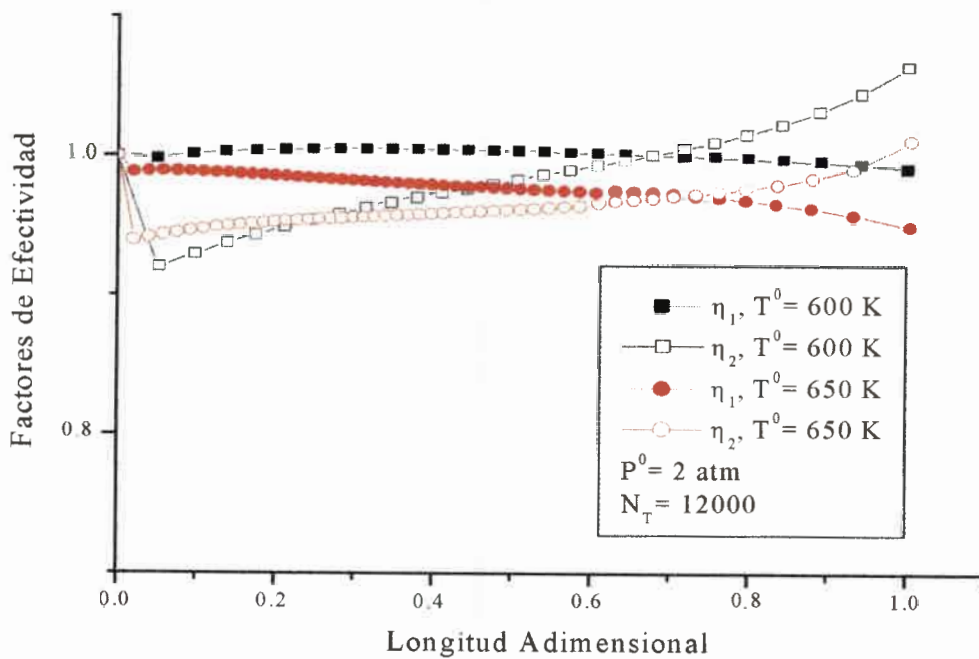


Figura 6-4: Perfiles de Factores de Efectividad

En la Figura 6-5, se muestran los perfiles de factores de efectividad obtenidos modificando las presiones de alimentación elevándolas a 5 atm. El efecto del aumento de la presión es muy marcado sobre los mismos. En primer término, éstos disminuyen notablemente, pero además cambian en cuanto a la forma general. En todos los casos muestran un pico cerca de la entrada del reactor para luego disminuir, a excepción de η_2 para $T^0 = 600$ K, que muestra un leve incremento cerca del final del reactor. El mismo comportamiento puede observarse cuando el número de tubos es 12000, Figura 6-6.

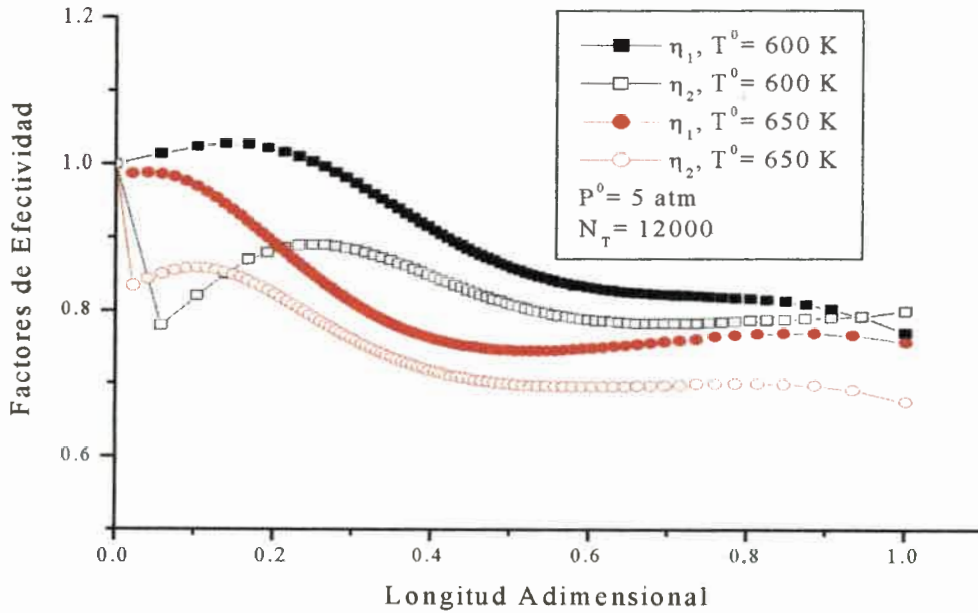


Figura 6-5: Perfiles de Factores de Efectividad

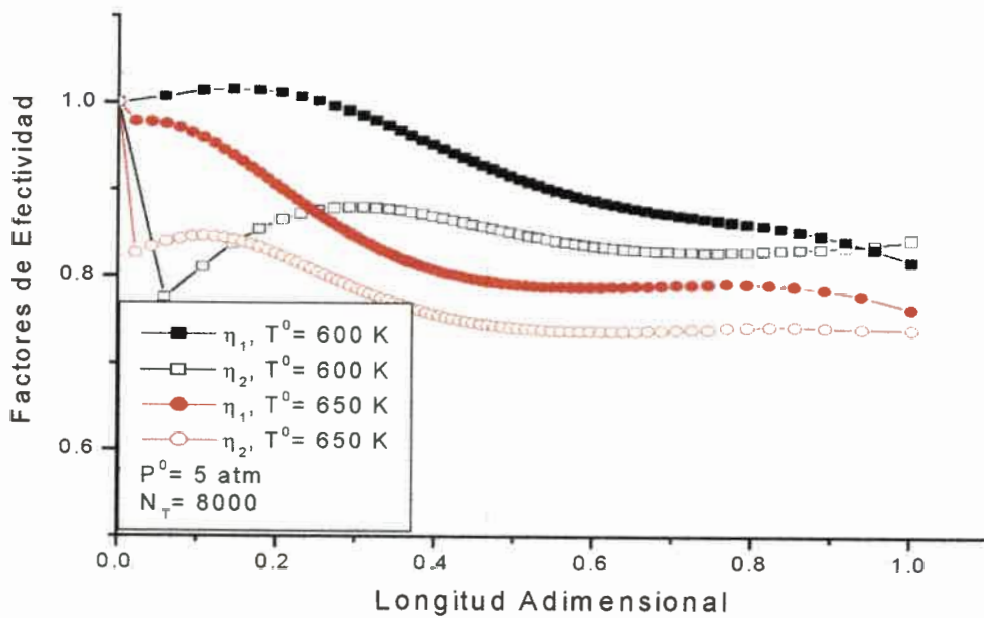


Figura 6-6: Perfiles de Factores de Efectividad

En las figuras 6-7 a 6-10, se hace una comparación similar a la anterior, fijando en cada caso el número de tubos y la temperatura de alimentación, mostrando la respuesta para dos niveles de presión de alimentación.

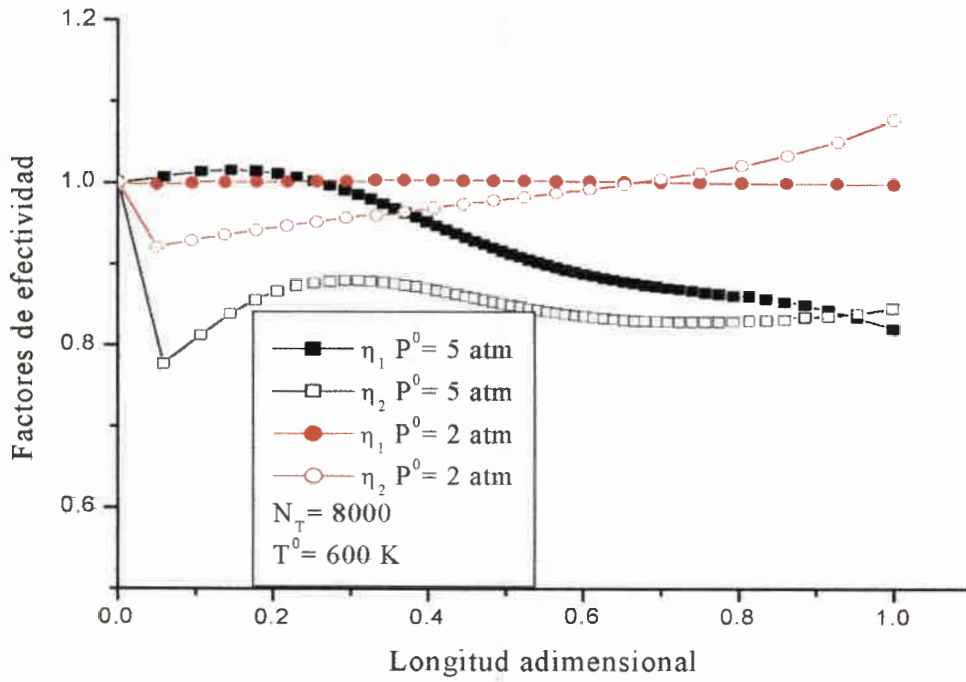


Figura 6-7: Perfiles de Factores de Efectividad

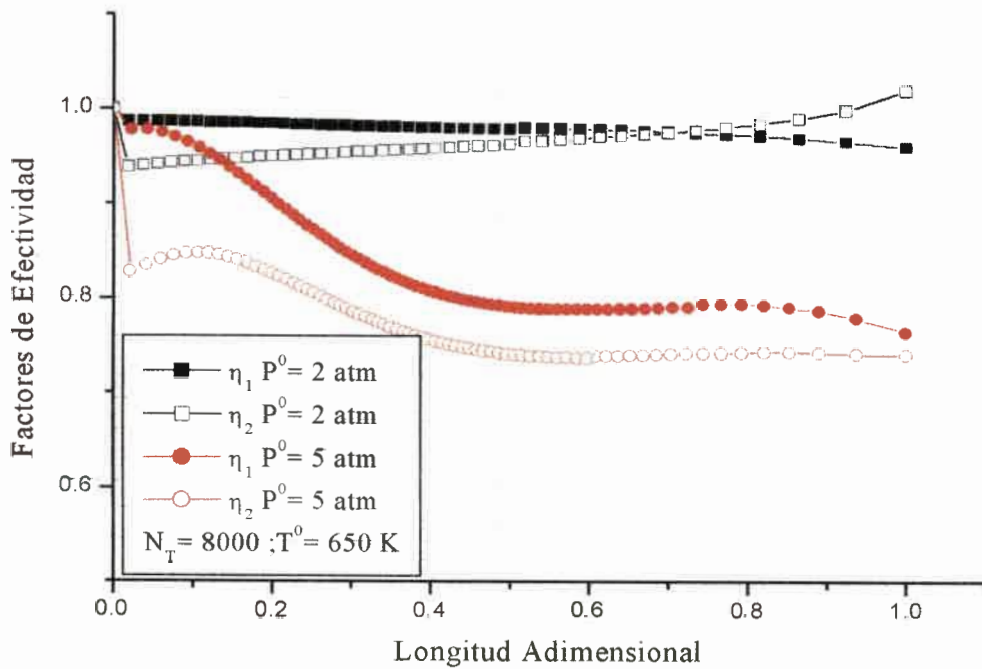


Figura 6-8: Perfiles de Factores de Efectividad

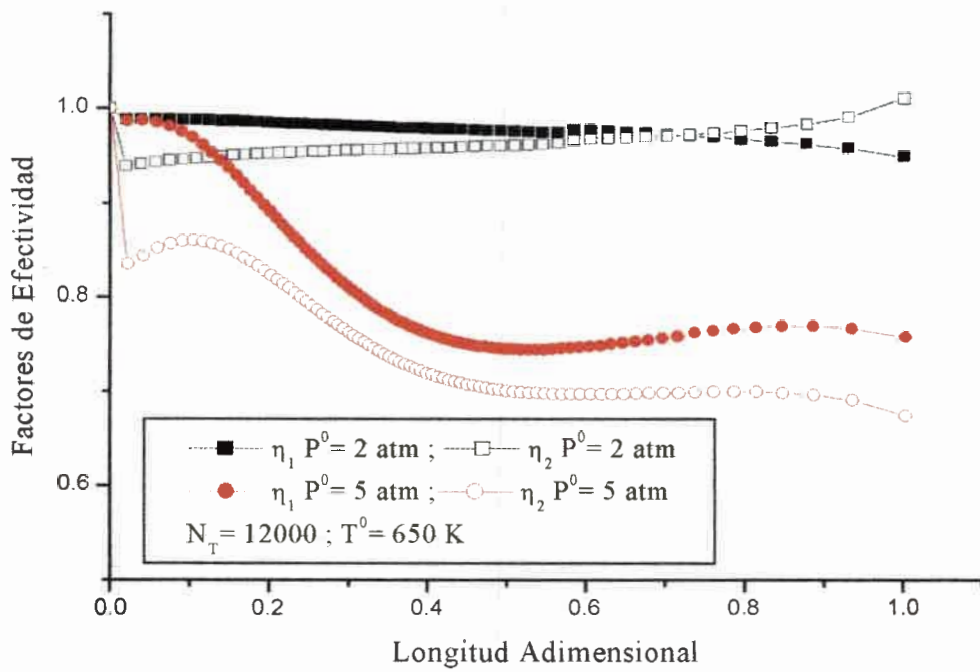


Figura 6-9: Perfiles de Factores de Efectividad

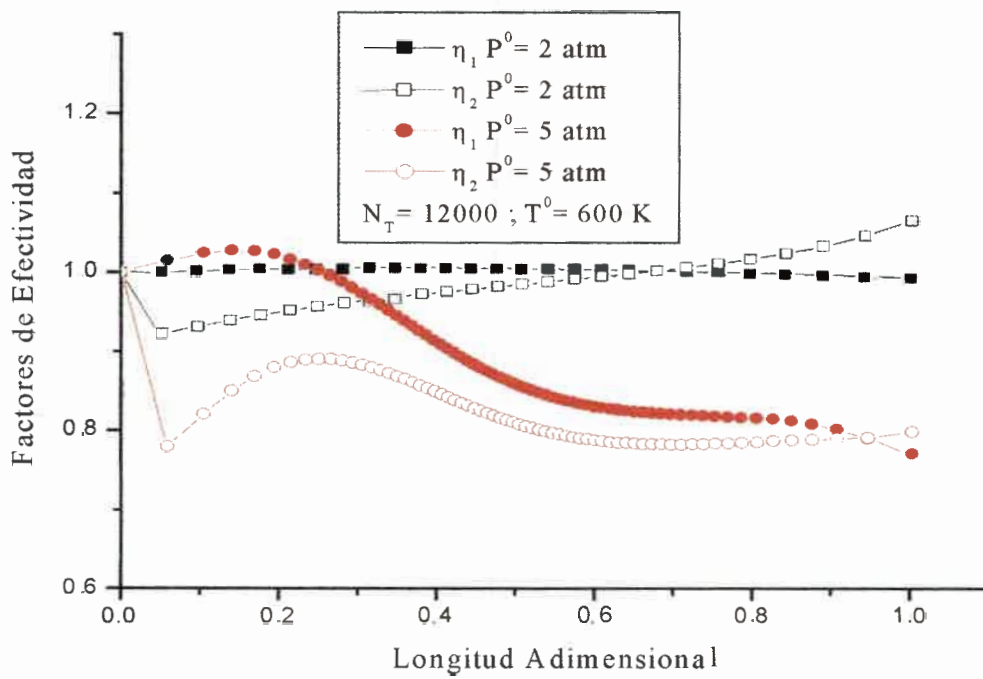


Figura 6-10: Perfiles de Factores de Efectividad

Nomenclatura

C_i	composición del componente i , kmol.m^{-3}
$D_{K,i}^E$	coeficiente de difusión efectiva de Knudsen para el componente i , $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_{ij}^E	coeficiente de difusión molecular efectiva del par i - j , $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
N_i	Densidad de flujo molar del componente i , $\text{kmol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
R	constante de los gases
R_k	velocidad de la reacción química k , kmol/kg cat./s
T_s	temperatura de la superficie de la partícula, K
P_s	presión de la superficie de la partícula, kPa
z	coordenada en el interior del catalizador, m
ρ_s	densidad del catalizador, $\text{kg cat.}.\text{m}^{-3}$ cat.
$v_{i,k}$	coeficiente estequiométrico del componente i en la reacción k

Subíndices:

$i=1$, ETB; $i=2$, STY; $i=3$, O_2 ; $i=4$, CO_2 ; $i=5$, H_2O ; $i=6$, N_2

Bibliografia

- Ackermann, G., 'Wärmeübergang und Molekulare Stoffübertragung im gleichen Feld bei grossen Temperatur- und Partialdruckdifferenzen', Forschungsheft V.D.I., 382, 1-16 (1937).
- Colquhoun-Lee, I., Stepanek, J., Chem. Eng. (London), **282**, 108, (1974).
- Cybulski, A., van Dalen, M.J., and van den Berg, P.J., Chem. Eng. Sci., **30**, 1015, (1975).
- Gliddon, B.J., Cranfield, R.R., Brit. Chem. Eng., **15**, 481, (1970).
- Wakao, N., Funazkri, T., Chem. Eng. Sci., **33**, 1375, (1978).



CAPÍTULO 7

ANÁLISIS COMPARATIVO

CONTENIDOS

7.1.-	Introducción	107
7.2.-	Análisis Comparativo	107
7.3.-	Conclusiones	120

7.1.- INTRODUCCIÓN

En este capítulo se realiza un análisis global, comparativo de los resultados alcanzados.

En primer término se realizó un análisis cinético de la reacción de oxideshidrogenación de etilbenceno a estireno. Para este fin, tal lo descrito en el Capítulo II, se diseñó y construyó un equipo experimental, se programaron y posteriormente ejecutaron experiencias y finalmente se ajustaron los datos a la luz diferentes modelos.

El modelo finalmente seleccionado se utilizó luego para efectuar el diseño del reactor industrial de producción de estireno.

En lo que respecta al diseño, se propuso en primer término, un modelo pseudohomogéneo unidimensional. El modelo y los resultados obtenidos son analizados en el Capítulo III.

A continuación se propusieron dos modos de evaluar las resistencias intrapartícula. En primer lugar se usó un modelo simplificado, el Módulo de Thiele Generalizado, y posteriormente uno mucho más riguroso, El Modelo Dusty – Gas.

Con ambos modelos para evaluar las resistencias intrapartícula, se realizó el diseño del reactor, utilizando por lo tanto un modelo heterogéneo. En el caso del modelo Dusty – Gas, se propuso además una técnica que permite evaluar las resistencias interpartícula.

A continuación se realiza un análisis comparativo de los resultados alcanzados con cada modelo de reactor usado.

7.2.-ANÁLISIS COMPARATIVO

En las Figuras 7-1 y 7-2 se muestran los valores predichos de la conversión de etilbenceno y el rendimiento en estireno para $T^0 = 600$ K y $P^0 = 2$ atm, para los tres niveles de densidades de flujo másico consideradas. En el mismo sentido, las Figuras 7-3 y 7-4, muestran las mismas predicciones para $T^0 = 650$ K y $P^0 = 2$ atm.

Puede verse que el modelo Dusty – Gas predice valores levemente inferiores en la conversión, respecto de pseudohomogéneo, mientras que los valores de rendimiento son prácticamente iguales entre los tres modelos cuando $T^0 = 600$ K, Figura 7-2. La situación es diferente cuando $T^0 = 650$ K, Figura 7-4, ya que en este caso, los valores predichos del rendimiento por el modelo Dusty – Gas y aquellos predichos por el modelo del Módulo de Thiele Generalizado son prácticamente iguales.

De cualquier modo, las diferencias entre las predicciones son muy pequeñas, por lo que es arriesgado, en este punto, sacar alguna conclusión definitiva a partir de estos resultados, los cuales pueden tener asociado, por otro lado, algún tipo de error de redondeo que puede enmascarar los resultados.

Cuando la comparación se realiza a una presión de operación mayor, $P^0 = 5$ atm, los resultados que se muestran en las Figuras 7-5, 7-6, 7-7 y 7-8 permiten evidenciar las marcadas diferencias entre las predicciones de cada modelo.

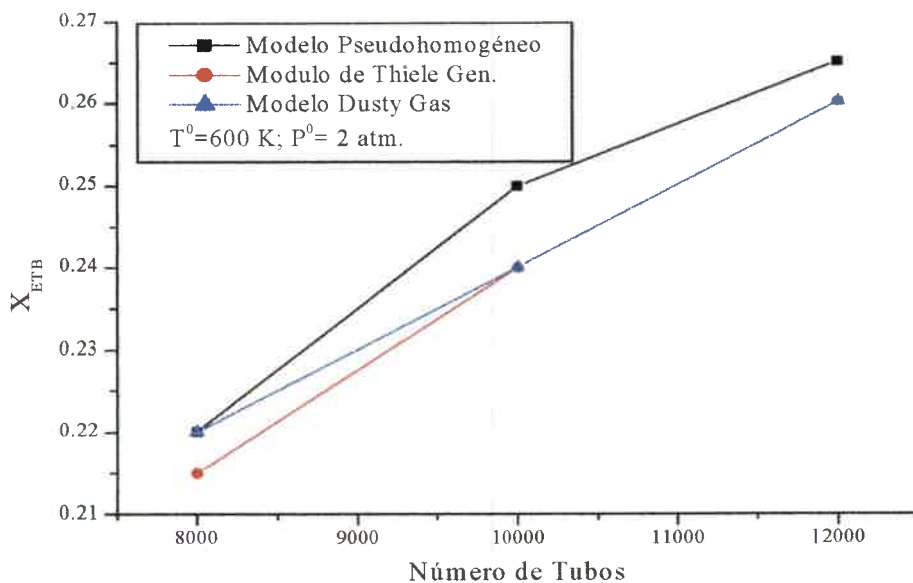


Figura 7-1: Conversión de Etilbenceno vs. Número de tubos

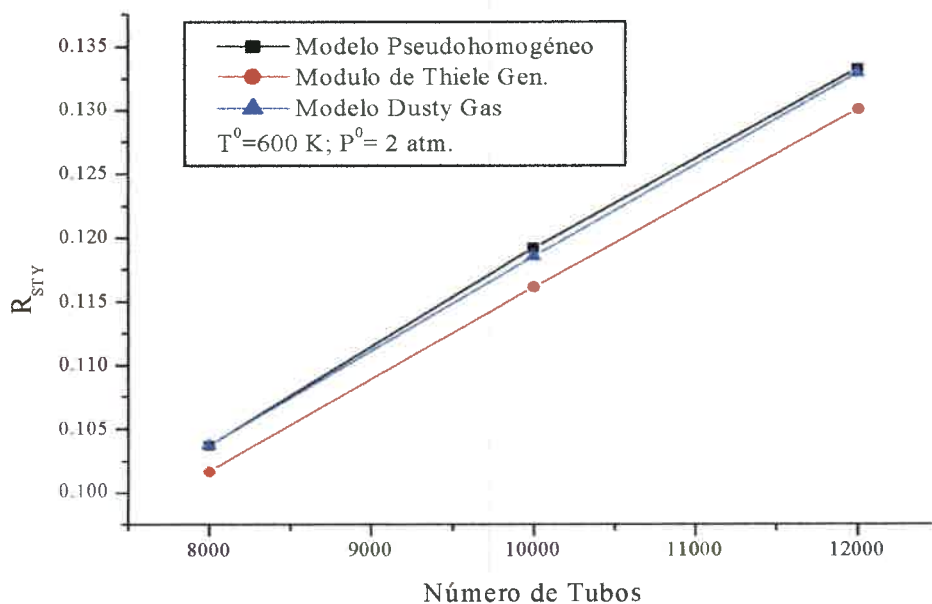


Figura 7-2: Rendimiento en Estireno vs. Número de tubos

Claramente puede verse que el modelo Pseudohomogéneo predice valores de conversión y rendimiento superiores. El modelo del Módulo de Thiele Generalizado, predice valores levemente inferiores a los anteriores. Sin embargo, el Modelo Dusty – Gas predice valores marcadamente inferiores para ambas variables, del orden del 6 % menos en la conversión y entre el 4 % y el 8 % aproximadamente en el rendimiento.

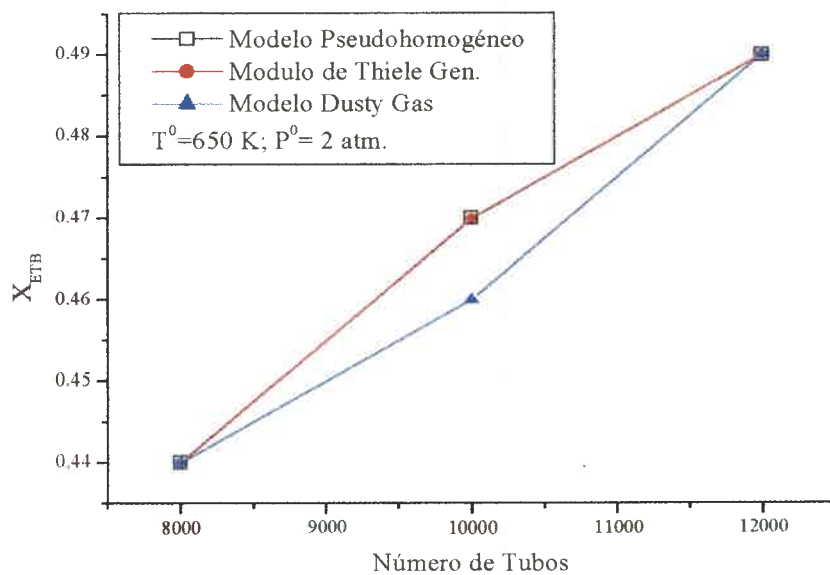


Figura 7-3: Conversión de Etilbenceno vs. Número de tubos

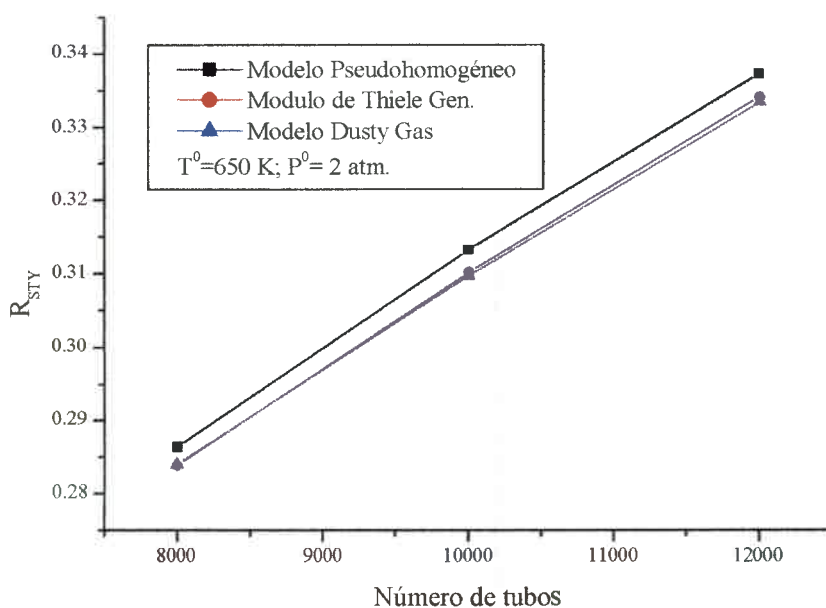


Figura 7-4: Rendimiento en Estireno vs. Número de tubos

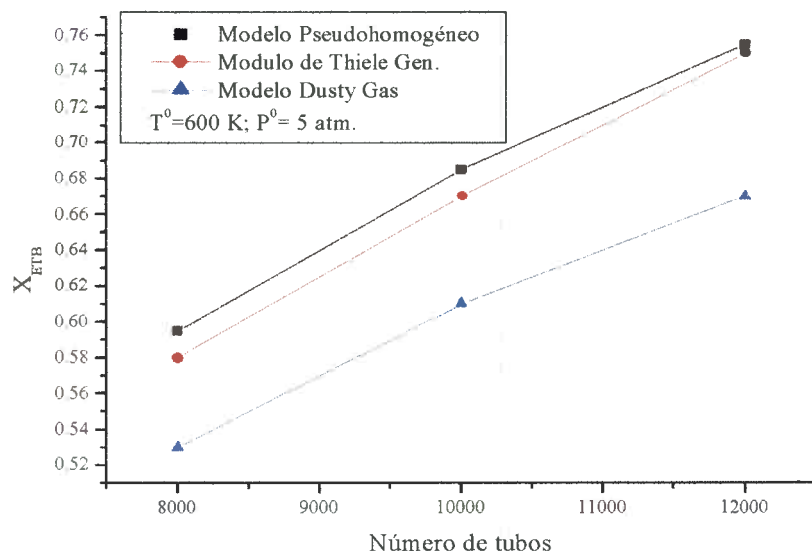


Figura 7-5: Conversión de Etilbenceno vs. Número de tubos

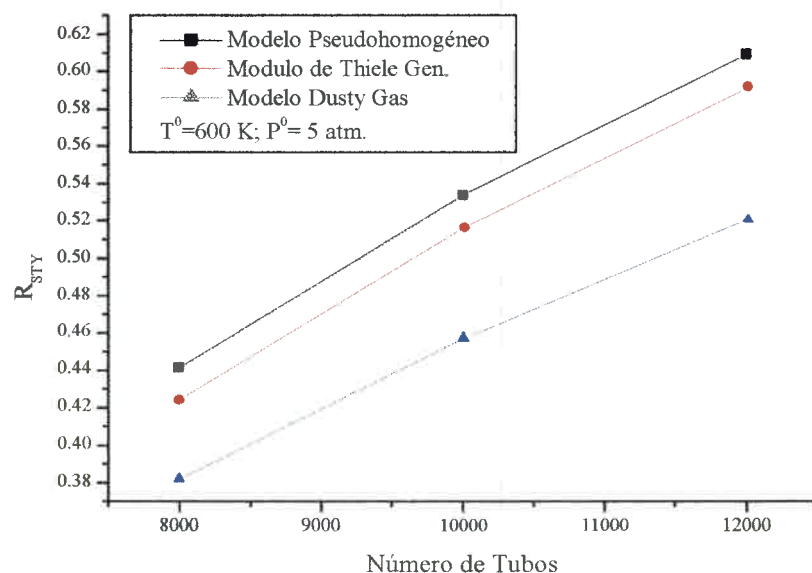


Figura 7-6: Rendimiento en Estireno vs. Número de tubos

Un análisis similar puede hacerse comparando los resultados predichos de longitudes de lecho y las temperaturas máximas alcanzadas.

Las figuras 7-9 y 7-11, muestran los valores de longitud de lecho, para los tres niveles de densidades de flujo másico utilizadas, usando una presión de alimentación de 2 atm y temperaturas de alimentación de 600 K y 650 K respectivamente, para los tres modelos propuestos.

Como en el caso de las conversiones y rendimientos analizadas previamente, no es posible establecer una clara diferenciación entre los diferentes modelos, aunque, en general el Modelo Dusty - Gas predice longitudes de lecho menores.

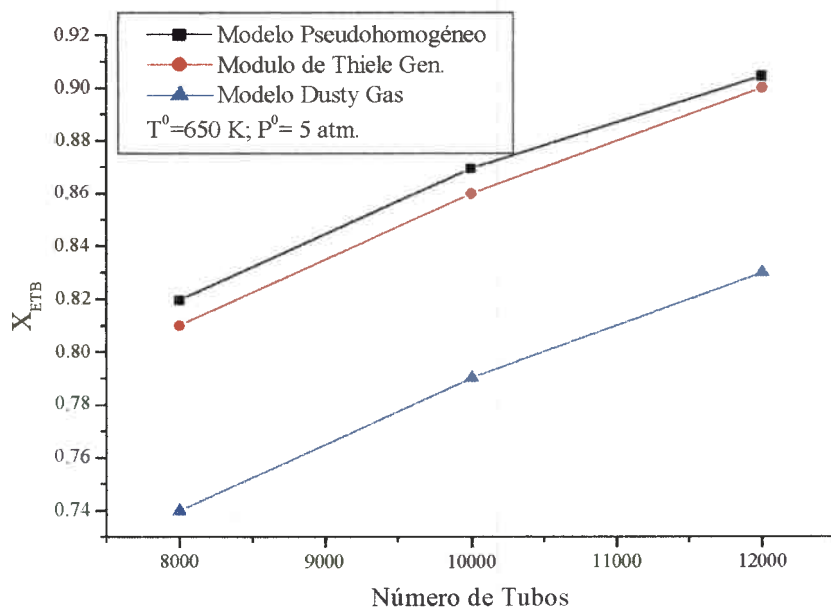


Figura 7-7: Conversión de Etilbenceno vs. Número de tubos

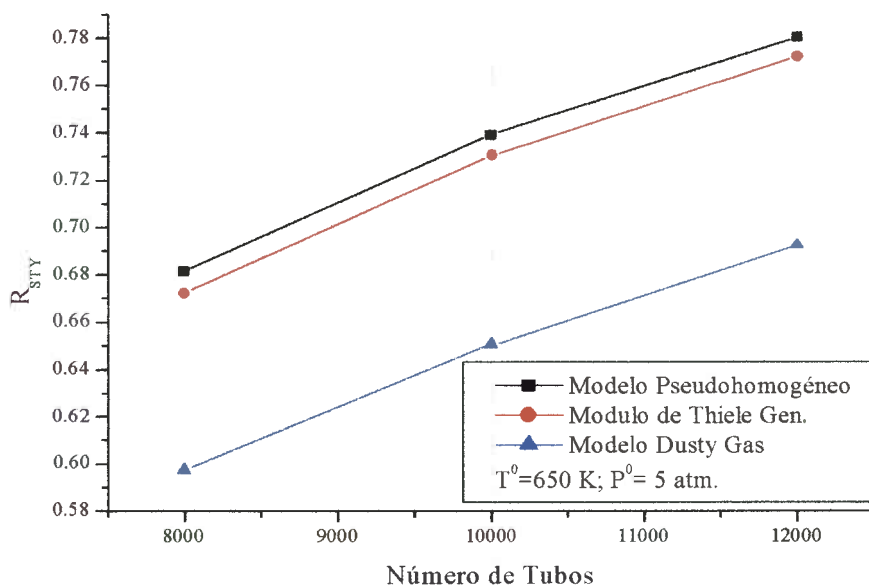


Figura 7-8: Rendimiento en Estireno vs. Número de tubos

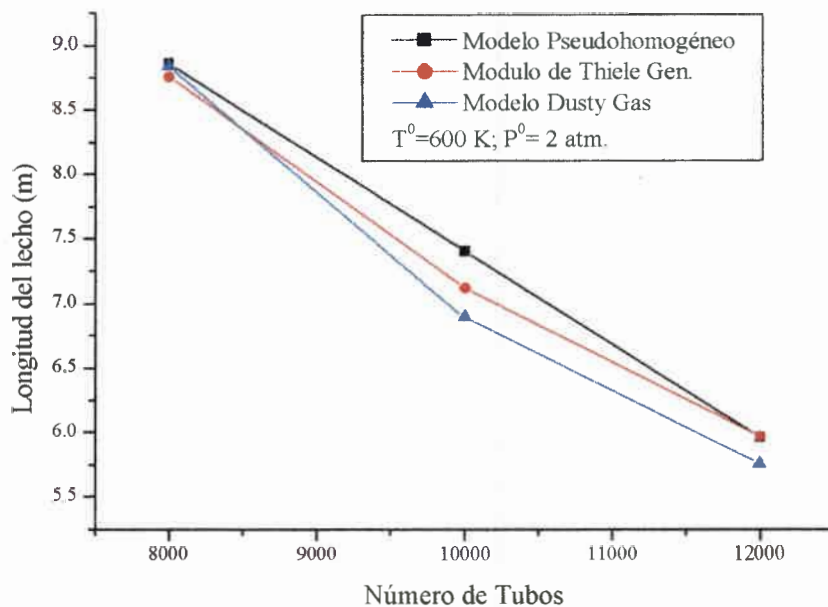


Figura 7-9: Longitudes de lecho vs. Número de Tubos

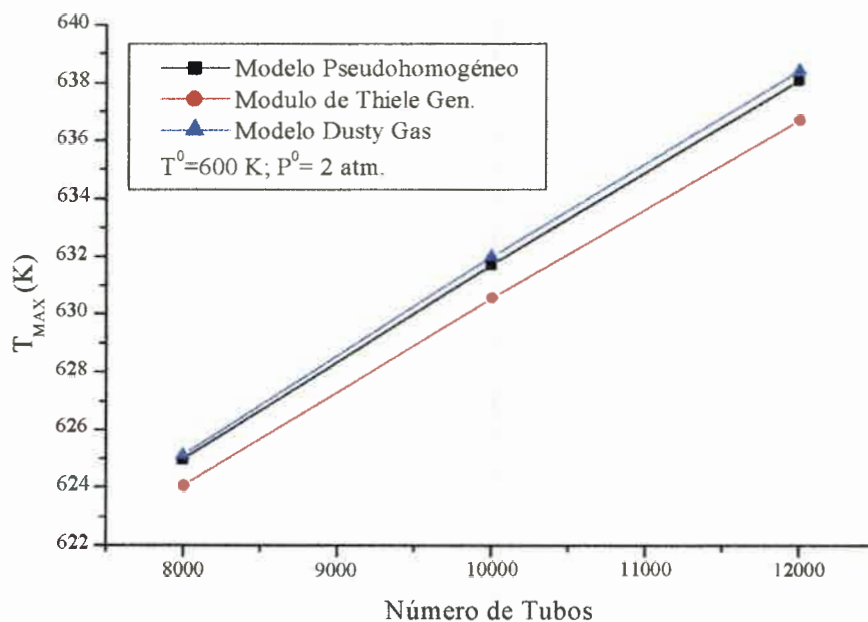


Figura 7-10: Temperaturas Máximas vs. Número de Tubos

Las Figuras 7-10 y 7-12, muestran los valores de temperaturas máximas para las mismas condiciones indicadas en el párrafo anterior. En este caso puede verse claramente que el modelo Dusty - Gas predice temperaturas máximas más altas. Cuando la temperatura de alimentación es de 600 K, Figura 7-10, estos valores son similares a aquellos predichos por el modelo Pseudohomogéneo.

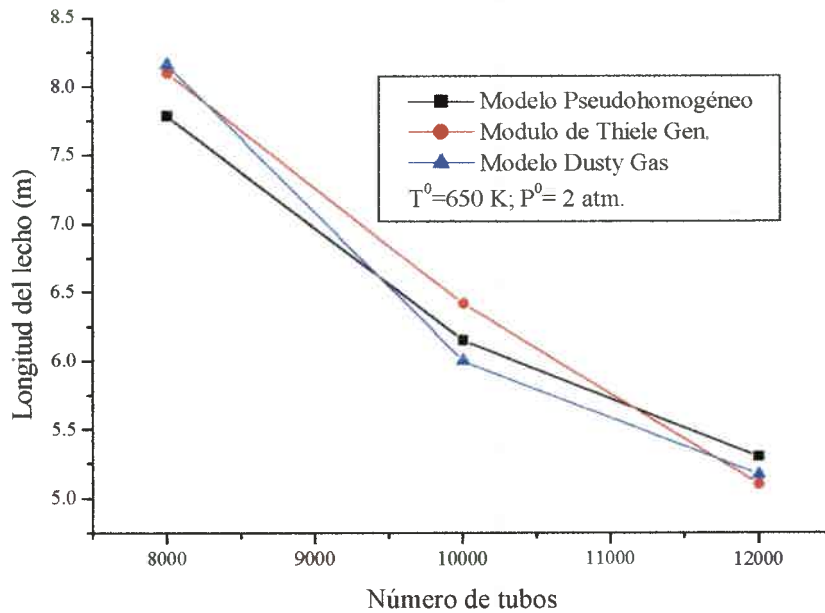


Figura 7-11: Longitudes de lecho vs. Número de Tubos

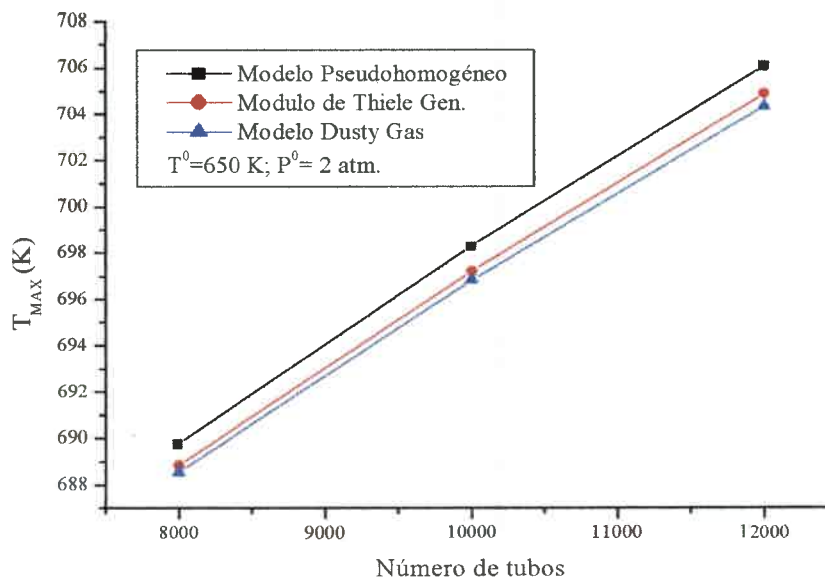


Figura 7-12: Temperaturas Máximas vs. Número de Tubos

En las figuras 7-12 y 7-13 se muestran los resultados de comparar los modelos para una presión de alimentación de 2 atm y $T^0 = 650 \text{ K}$, y en las figuras 7-14 y 7-15, las correspondientes a la misma presión y $T^0 = 600 \text{ K}$.

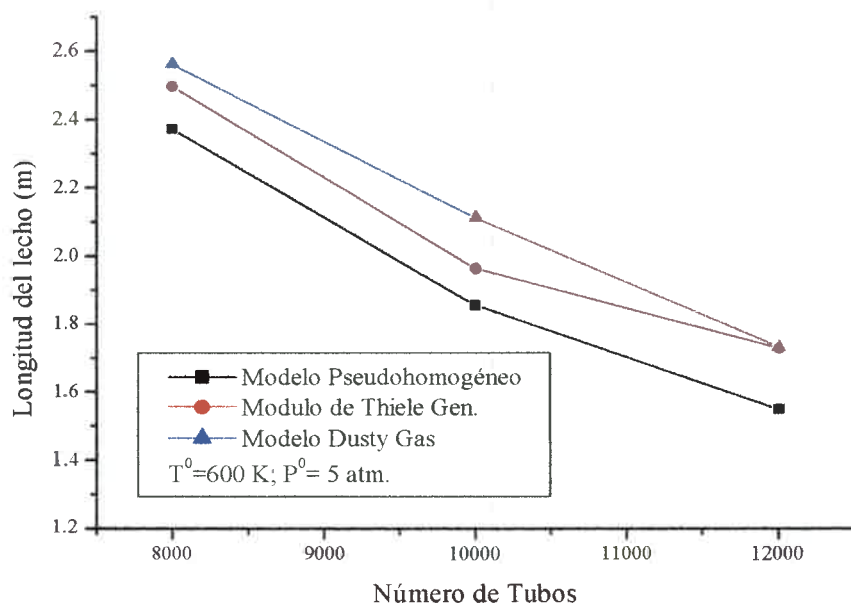


Figura 7-13: Longitudes de lecho vs. Número de Tubos

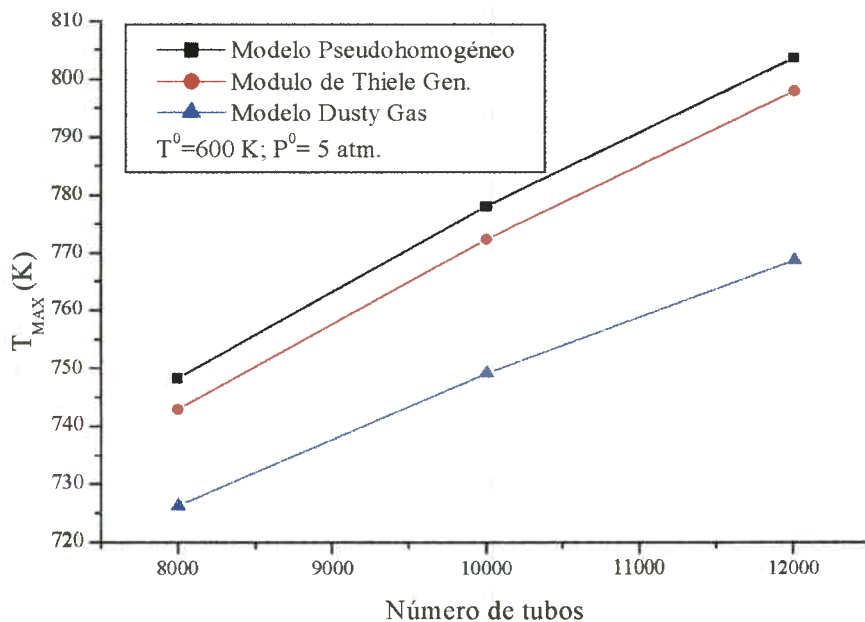


Figura 7-14: Temperaturas Máximas vs. Número de Tubos

Claramente puede verse que el Modelo Dusty – Gas predice mayores longitudes de lecho en ambos casos. Asimismo predice temperaturas máximas mucho menores que los otros dos modelos.

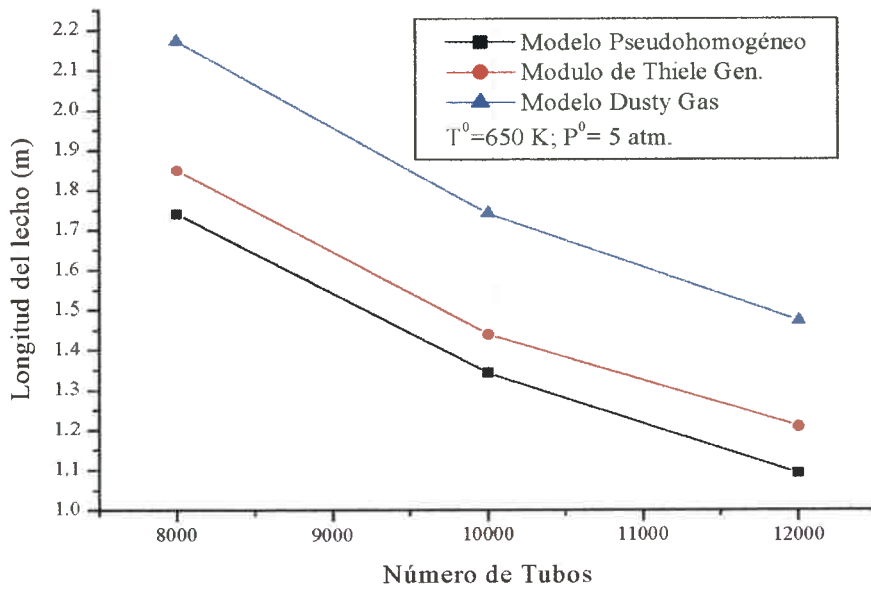


Figura 7-15: Longitudes de lecho vs. Número de Tubos

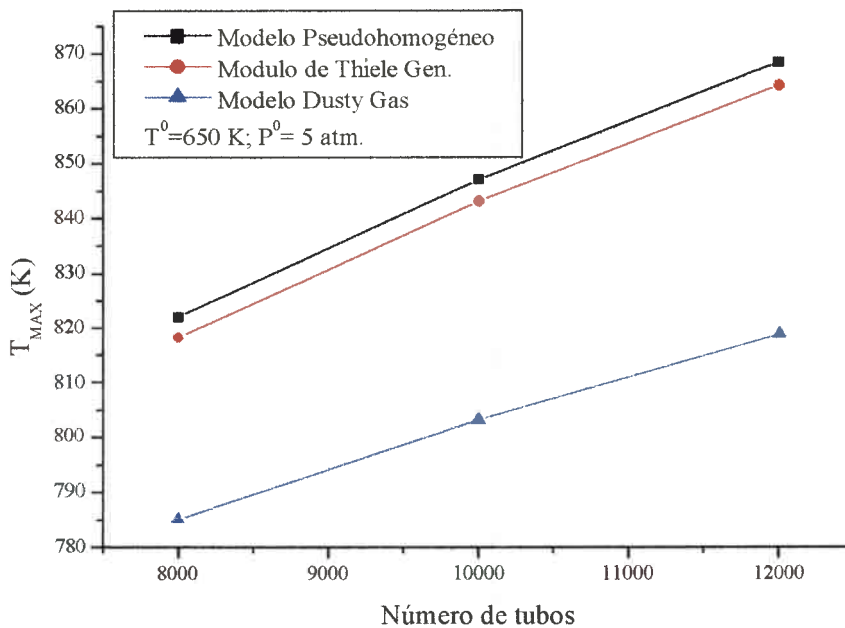


Figura 7-16: Temperaturas Máximas vs. Número de Tubos

En las figuras 7-17 a 7-24 se muestran los perfiles de factores de efectividad para ambas reacciones, predichos por el Módulo de Thiele Generalizado y el Modelo Dusty-Gas, y los perfiles de temperaturas para condiciones con $P^0 = 2$ atm y 5 atm y $T^0 = 600$ K y 650 K.

Puede verse que cuando las condiciones son más rigurosas, los factores de efectividad predichos usando el Modelo Dusty-Gas, son menores que aquellos

predichos por el Modulo de Thiele Generalizado. Esto conduce temperaturas menos severas en el reactor.

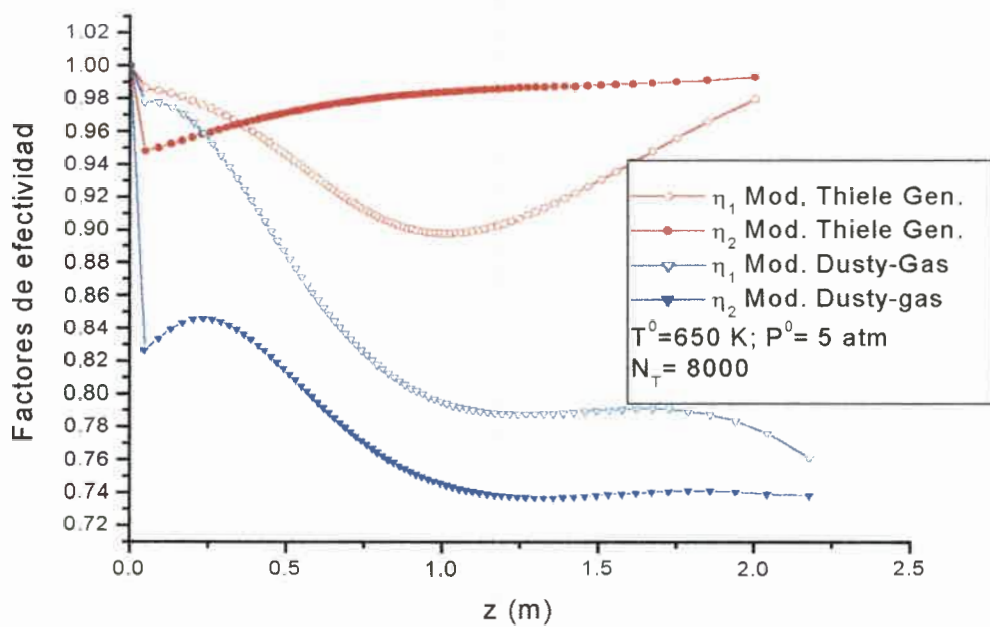


Figura 7-17: Perfiles de Factores de Efectividad

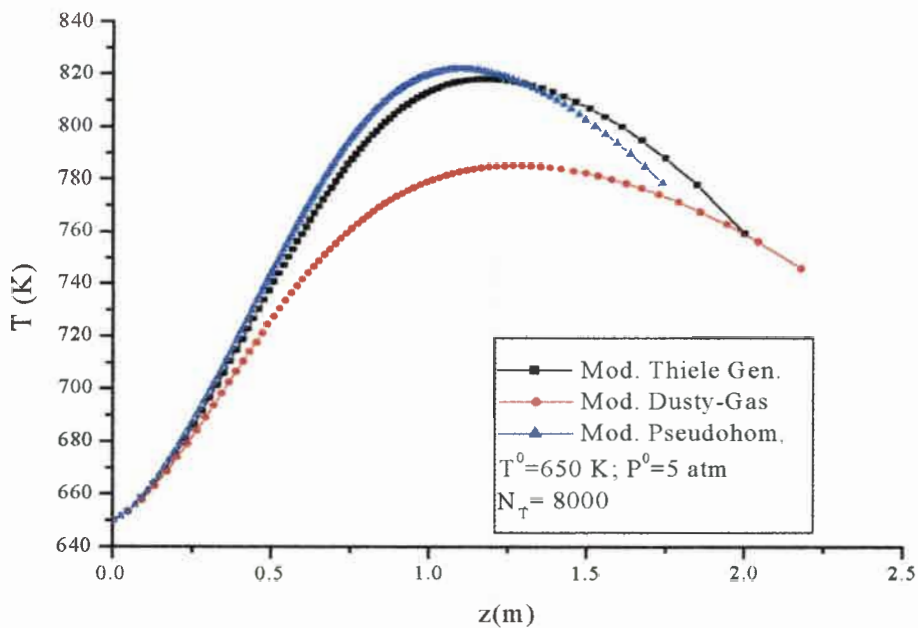


Figura 7-18: Perfiles de Temperatura

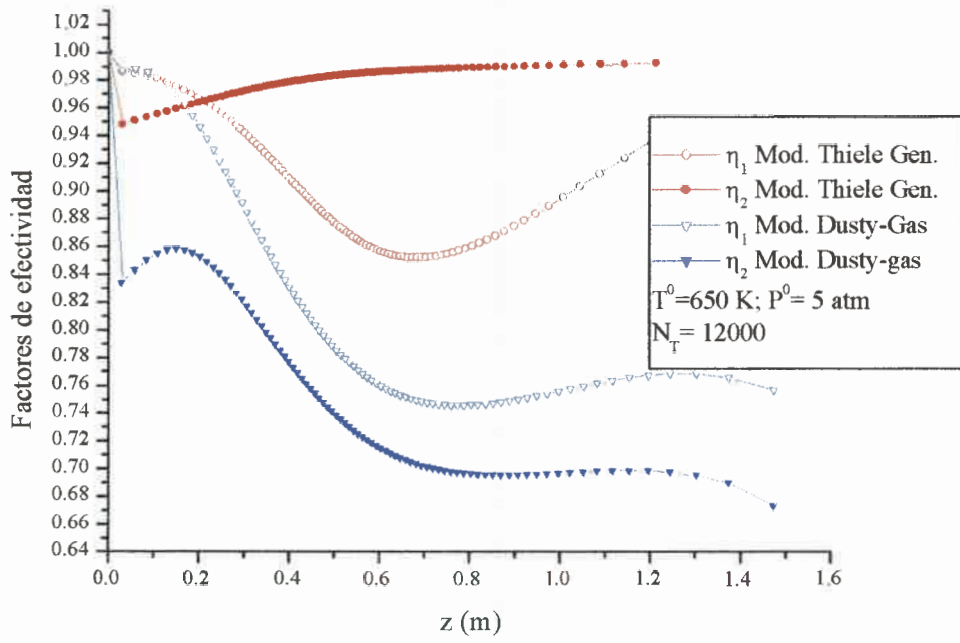


Figura 7-19: Perfiles de Factores de Efectividad

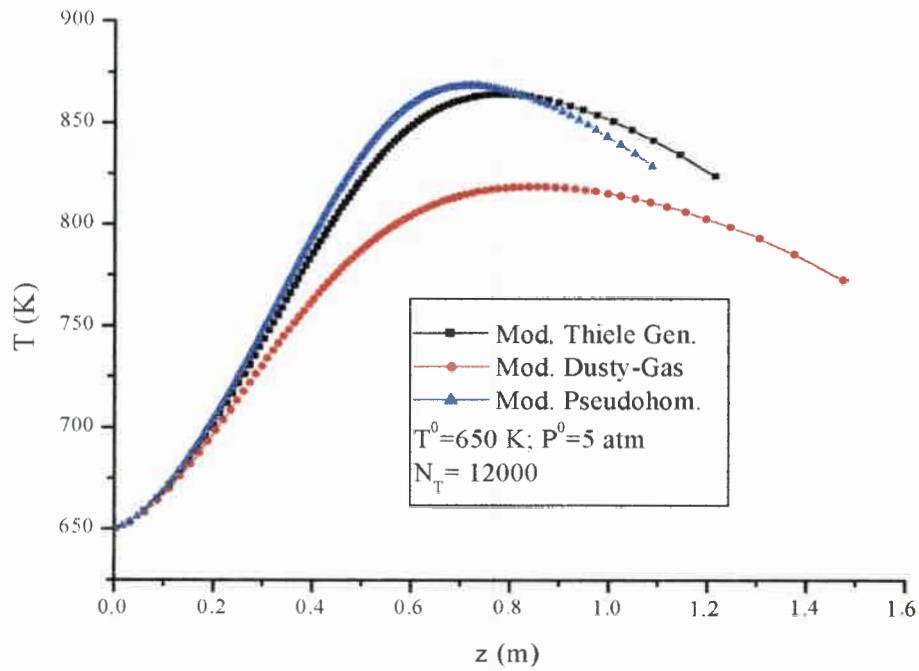


Figura 7-20: Perfiles de Temperatura

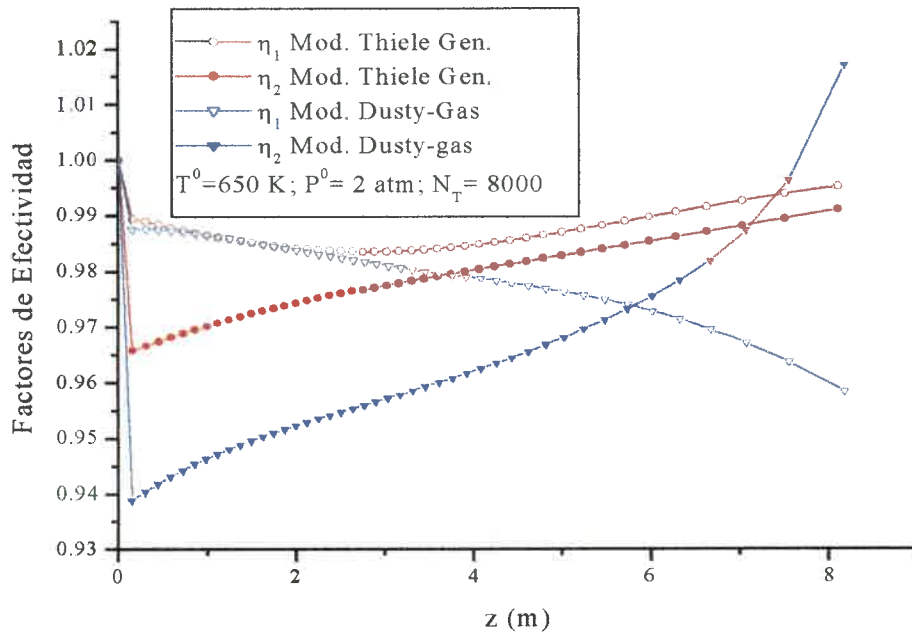


Figura 7-21: Perfiles de Factores de Efectividad

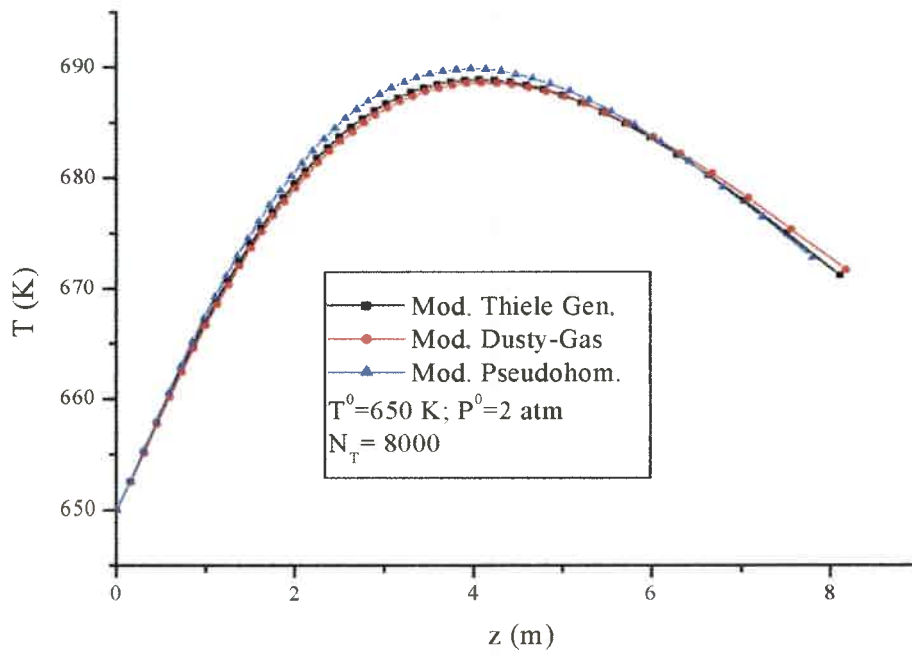


Figura 7-22: Perfiles de Temperatura

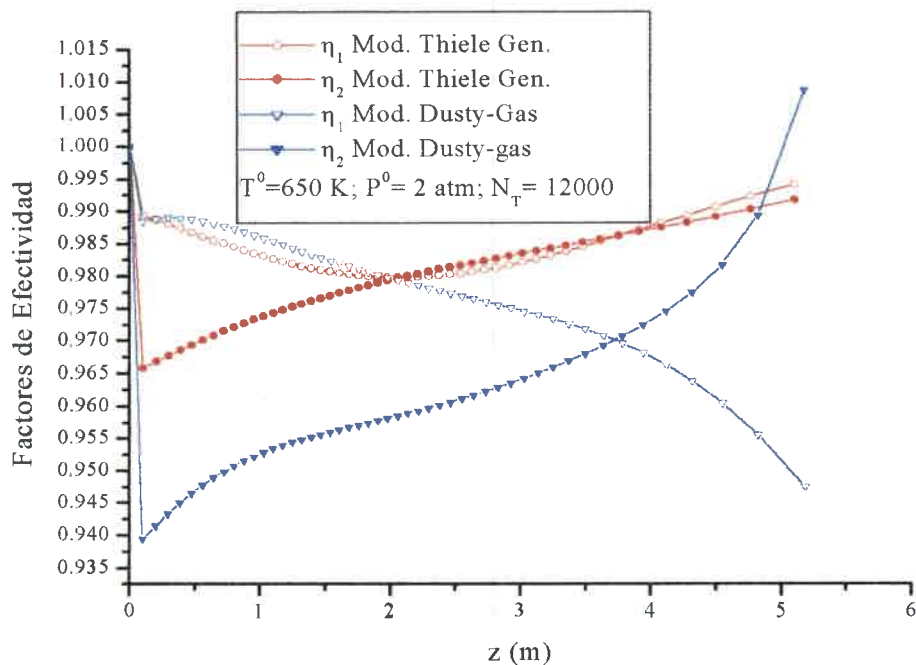


Figura 7-23: Perfiles de Factores de Efectividad

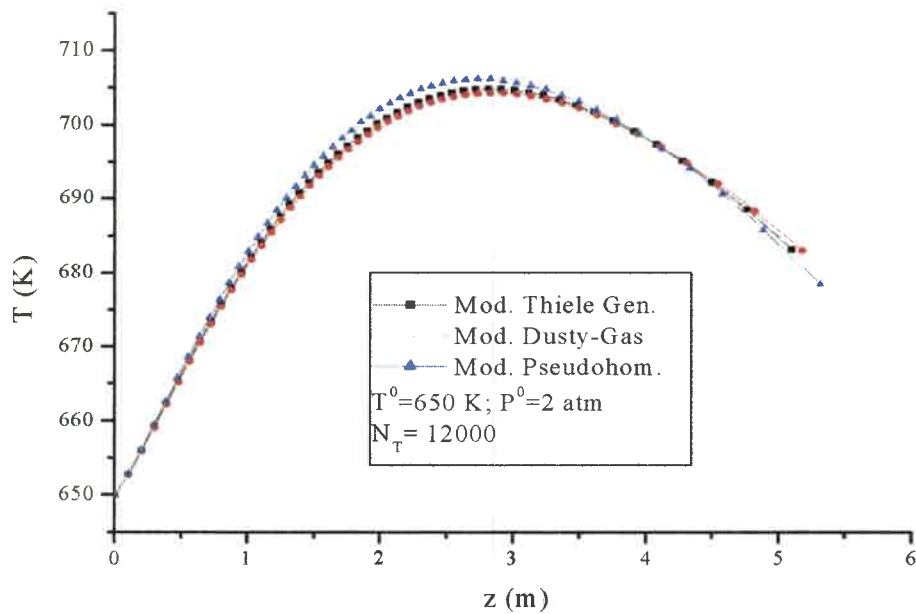


Figura 7-24: Perfiles de Temperatura

7.3.- CONCLUSIONES

El modelo pseudohomogéneo provee una forma rápida y sencilla de predecir el tamaño y comportamiento del sistema.

La evaluación de los factores de efectividad mediante el modelo del Módulo de Thiele Generalizado es poco satisfactoria. Probablemente esta conclusión se deba al hecho de que los factores de efectividad son moderadamente altos.

El Modelo Dusty – Gas provee una forma mucho más precisa de estimar los factores de efectividad.

Las mayores diferencias se evidencian cuando la presión de alimentación es mayor. En estas condiciones, según el modelo pseudohomogéneo, se superan las temperaturas máximas admisibles. Sin embargo, la utilización del modelo Dusty -Gas para la estimación de los factores de efectividad hace que las temperaturas máximas sean menores, permitiendo de ese modo poder seleccionar condiciones con mayores conversiones y rendimientos.

Dentro del mismo análisis, la utilización del modelo del Módulo de Thiele Generalizado, para estimar los factores de efectividad no es útil. Predice valores muy similares a los del modelo pseudohomogéneo, por lo cual no es conveniente el incremento en el esfuerzo de cálculo ya que el mismo no se ve reflejado en los resultados, por un lado, y puede conducir a conclusiones equivocadas por otro.

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJOS FUTUROS

CONTENIDOS

8.1.- Conclusiones generales	122
8.1.1.- Cinética de la Reacción de Oxideshidrogenación de Etilbenceno.	122
8.1.2.- Evaluación de resistencias a la transferencia de calor y materia.	122
8.1.3.- Diseño del reactor	124
8.2.- Trabajos Futuros	125
Bibliografía	126

8.1.- CONCLUSIONES GENERALES

En este capítulo se realiza un análisis general del trabajo de tesis, planteando conclusiones para cada sección de la misma, entendiendo como tales, las correspondientes al análisis cinético de la reacción de oxideshidrogenación de etilbenceno, la proposición de modelos para el transporte intra partícula y el diseño del reactor.

8.1.1.- Cinética de la Reacción de Oxideshidrogenación de Etilbenceno.

Se estudió la cinética de la reacción global de obtención de estireno considerando dos reacciones: la de obtención de estireno y la de oxidación completa del mismo.

El ajuste de los datos experimentales con el modelo finalmente seleccionado presenta un ajuste global muy aceptable sobre la conversión del etilbenceno y el rendimiento en estireno.

Los parámetros de las ecuaciones cinéticas, obtenidos desde el ajuste tienen validez fisicoquímica y estadística y las magnitudes de los mismos, son del orden de aquellos reportados por la literatura para la misma reacción sobre otros catalizadores como también de reacciones de oxidación parcial similares.

Para citar solo algunos ejemplos, Arrúa y col. (1995), predicen una energía de Activación de 19.1 kcal/mol, para la reacción de oxideshidrogenación de etilbenceno sobre un catalizador de P-O-Ni, R.K. Sharma y col. (1991), quienes predicen una energía de Activación de 15.2 kcal/mol, para la oxidación de butano a anhídrido maleico, Ardissonne y col., predicen una energía de Activación entre 21 y 23 kcal/mol, para la reacción de oxidación parcial de metanol a formiato de metilo y D. Linke y col. (2002), predicen una energía de Activación de 22.13 kcal/mol y 34,416 kcal/mol según la etapa controlante para la reacción de oxidación parcial de etano a ácido acético.

El modelo cinético seleccionado es en términos generales, bastante sencillo, desde el punto de vista de su utilización posterior en el diseño del reactor industrial, debido a que el mismo se basa en un mecanismo simple de adsorción de los reactivos y la oxidación sucesiva del producto que permanece adsorbido sobre la superficie del catalizador.

8.1.2.- Evaluación de resistencias a la transferencia de calor y materia.

Luego de evaluar la cinética intrínseca de la reacción, la predicción de las resistencias intra e inter partícula a la transferencia de masa y calor, es el problema más importante con que se encuentran los diseños de reactores catalíticos heterogéneos.

En el presente trabajo de tesis, se usan dos metodologías para este fin. En primer término se adopta un modelo simplificado. Se suponen despreciables las resistencias externas y se parte de imponer la condición de que la concentración del reactivo es nula en el centro de la partícula. En otras palabras se adjudica toda la resistencia a la transferencia intrapartícula, y además, al suponer que la concentración del reactivo es nula en el centro del pellet, que la misma es alta.

En segundo lugar se usa un modelo más realista, a la vez que más complejo, que permite la evaluación de los perfiles de concentración y temperatura dentro del pellet catalítico para cada condición experimental y de este modo la estima más correcta de los factores de efectividad. Este es el Modelo Dusty Gas.

Los resultados que se obtienen con este último modelo, muestran claramente, a partir de la observación de los perfiles de concentración de todos los componentes de la mezcla reaccionante, que la concentración de los reactivos no es nula en el centro de la partícula. Es cierto, que en términos de precisión, el considerar la difusión en todos los componentes la mejora en la estimación de los factores de efectividad es apreciable, de todos modos, es necesario aceptar también que el esfuerzo de cálculo adicional sólo se justifica cuando el modelo de reactor usado para el diseño es heterogéneo, considerando tanto las resistencias intra e interpartícula.

Dentro del análisis de las resistencias con el modelo Dusty Gas, en primera instancia, se hace un análisis simplificado, suponiendo en primera instancia que todos reactivos y productos difunden solo en el gas inerte, nitrógeno, considerando que se encuentra en mayor cantidad que los restantes, sin considerar las interacciones entre cada uno de ellos y posteriormente se consideran todas las interacciones existentes entre cada uno de los componentes de la mezcla reaccionante.

Los resultados encontrados muestran claramente que es indispensable evaluar las difusividades efectivas teniendo en cuenta todas las interacciones entre los componentes de la mezcla. En general, el considerar la difusión solo en el nitrógeno, hace que el modelo Dusty Gas, prediga selectividades en estireno superiores a las que se obtienen considerando la difusión en la mezcla. Además, este efecto es más importante cuanto menor es la temperatura.

Finalmente, dentro de este ítem, se evalúan las resistencias tanto intra como interpartícula. Para este fin se resuelven los balances de masa y energía tanto en la película externa del pellet como en el interior del mismo, desarrollando un algoritmo de cálculo para evaluar todas las concentraciones de cada uno de los componentes de la mezcla como también la temperatura en la superficie del catalizador, para de ese modo poder estimar los factores de efectividad internos y globales.

Los perfiles de concentración de etilbenceno, por ejemplo, evaluados para tres niveles de conversión, presentan una variación máxima a conversiones del orden del 30 %, aplanándose a bajas y altas conversiones.

Esta situación tiene correlación directa con los factores de efectividad para cada reacción y sean tanto intrapartícula como globales. Los factores de efectividad son fuertemente dependientes de la conversión de etilbenceno para la reacción de oxideshidrogenación y además muestran un mínimo para conversiones del 60 % aproximadamente.

Por otro lado, los factores de efectividad globales son en general 10 % menores que los factores de efectividad intrapartícula, lo que hace imprescindible considerar las resistencias externas a la transferencia de masa.

Al analizar las diferencias de temperatura entre la superficie del catalizador y la fase global del fluido se puede concluir que la máxima es de 6 °C y que la variación porcentual es máxima cuando la conversión de etilbenceno es del 30 %.

8.1.3.- Diseño del reactor

El modelo pseudohomogéneo provee una forma rápida y sencilla de predecir el tamaño y comportamiento del sistema. Los resultados obtenidos con este modelo pueden tomarse como indicativos del comportamiento del proceso, pero los valores de las variables, dependiendo de las condiciones, tienen un error apreciable. Debe reconocerse sin embargo, que cuando el proceso bajo diseño no presenta demasiadas complicaciones desde el punto de vista de las magnitudes de las resistencias a la transferencia de masa y calor, este modelo representa una forma directa y sencilla de estimar el tamaño del reactor, sin necesidad de usar modelos más complejos (G.Froment, 1980).

Por ejemplo, predice valores de temperatura de reactor, que son superiores a aquellas prefijadas como máximas, lo que hace imposible utilizar el reactor en tales condiciones.

La evaluación de los factores de efectividad mediante el modelo del Módulo de Thiele Generalizado es poco satisfactoria. Seguramente esta situación se deba al hecho de que los factores de efectividad son moderadamente altos, y esto traiga como consecuencia que los diseños obtenidos con este modelo son en muchos casos, muy similares a los del modelo pseudohomogéneo.

Es importante aclarar en este punto que el hecho de haber utilizado el Módulo de Thiele Generalizado ha tenido como objetivo demostrar que su aplicación no es válida para estos sistemas de reacciones múltiples, mucho menos cuando los factores de efectividad son altos.

El Modelo Dusty – Gas provee una forma mucho más precisa de estimar los factores de efectividad.

Las mayores diferencias se evidencian cuando la presión de alimentación es mayor. En estas condiciones, según el modelo pseudohomogéneo, se superan las temperaturas máximas admisibles. Sin embargo, la utilización del modelo Dusty -Gas para la estimación de los factores de efectividad conduce a que las temperaturas máximas sean menores, permitiendo de ese modo poder seleccionar condiciones con mayores conversiones y rendimientos.

Dentro del mismo análisis, la utilización del modelo del Módulo de Thiele Generalizado, para estimar los factores de efectividad no es útil. Predice valores muy similares a los del modelo pseudohomogéneo, por lo cual no es conveniente el incremento en el esfuerzo de cálculo ya que el mismo no se ve reflejado en los resultados, por un lado, y puede conducir a conclusiones equivocadas por otro.

Es muy importante remarcar, también, que el comportamiento de las respuestas predichas por el modelo pseudohomogéneo como cuando se utiliza el Módulo de Thiele generalizado, no tiene siempre la misma relación con las predicciones realizadas con el Modelo Dusty-Gas. Dicho en otras palabras, en algunas condiciones predice, por ejemplo, mayores tamaños del reactor y en otras, menores. Esto hace que la confiabilidad de los dos primeros sea puesta seriamente en duda, o que se utilicen solo como una herramienta de cálculo inicial para conocer algunos resultados que impliquen tendencias.

Por otro lado, es posible estimar factores de efectividad globales utilizando el modelo Dusty-Gas para estimar los intrapartícula. Desde el punto de vista del cálculo, la metodología de solución propuesta en esta tesis es muy práctica ya que permite conocer, además, las concentraciones de todas las sustancias que intervienen en el sistema y la temperatura en la superficie del catalizador.

8.2.- TRABAJOS FUTUROS

El trabajo realizado en esta Tesis plantea la necesidad de seguir explorando la temática de la estimación precisa de factores de efectividad y su relación con el diseño posterior de reactores catalíticos.

Se están realizando muchos esfuerzos para acoplar el modelo Dusty-Gas con un modelo de la estructura de poros, considerando fundamentalmente, la influencia de ésta sobre las difusividades. El hecho de considerar una estructura determinada para la matriz porosa, muestra que pueden obtenerse mejoras considerables en la estimación de los factores de efectividad (M-O Coppens and G. Froment, 1996).

La certeza de mejorar el diseño del reactor al mejorar la calidad de la estima de los factores de efectividad, nos indica que este es solo el comienzo del camino y que es necesario avanzar sobre este tema y otros vinculados al diseño de reactores en general.

Aún dentro de la reacción específica que se ha estudiado en este trabajo de Tesis, quedan por estudiar varios temas. Uno de ellos es el análisis de sensibilidad paramétrica, sobre el cual no se ha hecho ningún trabajo hasta el presente. Por otro lado, sería muy interesante, colocar el reactor dentro del proceso global y proceder a simularlo con el objetivo de optimizar el mismo.

Es imprescindible analizar, tanto en la simulación del reactor solo, como en la del proceso completo, cuáles son las trayectorias de la composición de la mezcla, para asegurar que en las condiciones de diseño que se seleccionen no puedan formarse mezclas explosivas.

Si bien no se han mostrado en el texto de este trabajo de Tesis, se realizaron diseños, para cada uno de los modelos, permitiendo que el sistema reaccionante prosiguiera su curso hasta agotar completamente el oxígeno, a fin de evitar que después del reactor, en el tren de separación se produjera el problema que se menciona en el párrafo anterior. En muchos casos, dependiendo de las condiciones de reacción, la cantidad de oxígeno remanente es muy baja o nula. En otros, no tanto, y el permitir que las reacciones continúen solo conduce a una disminución en el rendimiento en estireno.

Es por esta razón, además, que se dejó el tema para ser considerado dentro de la simulación y optimización del proceso global, porque el tema económico tiene un peso fundamental en este caso.

Por otro lado, queda por explorar un campo que podría calificarse como imprescindible, que es el vinculado al modelo bidimensional del reactor. Los resultados obtenidos hasta el presente son indicativos de la presencia de fuertes efectos térmicos. Esto nos hace pensar que debe replantearse la suposición de uniformidades radiales de composición y temperatura y ser analizados a la luz de un modelo heterogéneo bidimensional.

Bibliografía

- D.E. Ardissonne, N.G. Valente, L.E. Cadús and L.A. Arrúa. "Partial Oxidation of Methanol on a Sn-Mo-O Catalyst. A Kinetic Study". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39, 2902-2909.
- Arrua L.A., Ardissonne, D.E., Quiroga, O.D., Rivarola J.B., "Oxidehydrogenation of ethylbenzene on P-O-Ni Catalyst". *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol 56, N°2, 383-389 (1995).
- Marc-Olivier Coppens and Gilbert Froment. "Fractal Aspects in the Catalytic Reforming of Naphta". *Chem. Eng. Sci.*, Vol 51, N° 10 (2283-2292), 1996.
- D. Linke, D. Wolf, M. Baerns, S. Zey and U. Dingerdissen. "Catalytic Partial Oxidation of Ethane to Acetic Acid over $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.12}\text{Pd}_{0.0005}\text{O}_x$. II Kinetic Modeling. *J. of Catal.* 205, 32-43 (2002).
- Froment G.F., "Fixed-bed catalytic reactors. Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes". R.Prins, G.Schuit (Editores)(1980).



TRABAJOS PUBLICADOS

Studies in Surface Science and Catalysis

Advisory Editors: B. Delmon and J.T. Yates

Vol. 133

REACTION KINETICS AND THE DEVELOPMENT AND OPERATION OF CATALYTIC PROCESSES

Proceedings of the 3rd International Symposium,
Oostende, Belgium, April 22-25, 2001

Edited by

G.F. Froment

*Texas A&M University, Department of Chemical Engineering,
College Station, TX 77843, USA*

K.C. Waugh

*UMIST, Department of Chemistry,
Manchester, UK*



2001

ELSEVIER

Amsterdam — London — New York — Oxford — Paris — Shannon — Tokyo

Use of the "dusty-gas" model for the analysis of ethylbenzene oxidehydrogenation process

D. Ardisson^a, A. Bachiller^a, J. Orejas^b

^aINTEQUI - CONICET - UNSL. Facultad de Ingeniería y Ciencias Económico-Sociales. Avda. 25 de Mayo 384. (5730) Villa Mercedes (San Luis). Argentina.

^bUniversidad Nacional de Río Cuarto, Facultad de Ingeniería, Ruta Nac. 36 Km 601. (5800) Río Cuarto. Argentina.

The model frequently referred to as "dusty-gas" is illustrated in this work. The model is applied to the calculation of the effectiveness factors for the reactions involved in the catalytic oxidehydrogenation of ethylbenzene. The governing equations are formulated and a method for their solution is outlined. An analysis of a case study is presented as well.

1. INTRODUCTION

A model, frequently referred to as "dusty-gas" model [1-3], can be used to describe multi-component diffusion in porous media. This model is based on the Stefan-Maxwell approach for diluted gases which is an approximation of Boltzmann's equation. The pore walls are considered as consisting of giant molecules ('dust') distributed in space. These 'dust' molecules are treated as the n+1-th pseudo-species in a n-component gaseous mixture. The dust particles are kept fixed in space, and are treated like a gas component in the Stefan-Maxwell equations. This model analyzes the transport problem by distinguishing three separate components: 1) diffusion, 2) viscous flow and 3) structure of the porous medium.

The advantages of the dusty-gas model can be summarized as follows:

- 1) the different aspects of flow are modeled on a solid theoretical foundation,
- 2) the structure of the medium is treated as a separate problem and, therefore, the general solutions for flow and diffusion can be developed independently,
- 3) the three kinds of diffusion can be easily combined and,
- 4) the relations among the different phenomena can be obtained in a simple way.

2. MODEL DEVELOPMENT

The production of styrene by the catalytic oxidehydrogenation of ethylbenzene on P-O-Ni-Mn/Al₂O₃ catalysts [4-5] can be described by the following chemical reactions:



Kinetic analysis [6] of these reactions has yielded the following rate of reaction expressions for ethylbenzene and styrene:

$$R_1 = k_1 K_{\text{ETB}} P_{\text{ETB}} P_{\text{O}_2}^{0.5} / (1 + K_{\text{ETB}} P_{\text{ETB}}) \quad (3)$$

$$R_2 = k_2 K_{\text{STY}} P_{\text{STY}} P_{\text{O}_2}^{0.5} / (1 + K_{\text{STY}} P_{\text{STY}}) \quad (4)$$

where:

$$k_1 = 1.853 \times 10^4 \exp(-14584.8/T) \quad (5)$$

$$K_{\text{ETB}} = 3.744 \times 10^{-6} \exp(8006.2/T) \quad (6)$$

$$k_2 = 2.593 \times 10^5 \exp(-10200.0/T) \quad (7)$$

$$K_{\text{STY}} = 1.608 \times 10^{-9} \exp(13646.1/T) \quad (8)$$

Six chemical species are involved in this process (ethylbenzene (ETB), O₂, styrene (STY), H₂O, CO₂ and N₂), with five of them participating in both chemical reactions

For planar geometry, the internal mass balances take on the form:

$$\frac{dN_i}{dz} = \rho_s \sum_{k=1}^2 v_{i,k} R_k \quad ; i=1(1)6 \quad (9)$$

Resorting to the stoichiometry of the reaction can reduce the number of equations. If ETB and STY are considered as reference components, the corresponding equations in terms of molar flow density are as follows:

$$\frac{dN_1}{dz} = -\rho_s R_1 \quad (10)$$

$$\frac{dN_2}{dz} = \rho_s (R_1 - R_2) \quad (11)$$

$$N_3 = \frac{21}{2} N_1 + 10 N_2 \quad (12)$$

$$N_4 = -8(N_1 + N_2) \quad (13)$$

$$N_5 = -5N_1 - 4N_2 \quad (14)$$

$$N_6 = 0.0 \quad (15)$$

These equations must be solved subject to the boundary condition, $N_i=0.0$ at $z=0.0$ for $i=1(1)6$.

In addition, the relationship between the composition gradients and the molar flow densities must be considered. Indeed, for negligible surface diffusion, the dusty-model equations for isothermal/ isobaric diffusion and reaction processes become:

$$\frac{dC_i}{dz} = -\frac{N_i}{D_{K,i}^E} - \frac{RT_s}{P_s} \sum_{j=1}^6 \frac{C_j N_i - C_i N_j}{D_{i,j}^E} \quad (16)$$

which results in a system of seven differential equations to be solved simultaneously.

The mathematical model can be rendered dimensionless by defining the following variables [7]:

$$\eta = \frac{z}{l_E} \quad (17)$$

$$l_E = \frac{d_p}{6} \quad (18)$$

$$R_1^* = \frac{R_1}{R_{1,S}} \quad (19)$$

$$R_2^* = \frac{R_1 - R_2}{R_{1,S}} \quad (20)$$

$$\frac{1}{D} = \left[\frac{1}{D_{K,1}^E} + \frac{1}{D_{1,2}^E} \right]_S \quad (21)$$

$$\bar{\theta} = \left[\frac{D_{K,i}^E}{D_{1,2}^E} \right]_S \quad (22)$$

$$\sigma_{i,j} = \left[\frac{D_{i,j}^E}{D_{1,2}^E} \right]_S \quad (23)$$

$$\Phi^2 = \left(\frac{d_p}{6} \right)^2 \frac{R_{1,S} \rho_s}{C_{TS} D} \quad (24)$$

$$C_{TS} = \frac{P_s}{RT_s} \quad (25)$$

$$\lambda_i = \frac{N_i}{C_{TS} D} \left(\frac{d_p}{6} \right) \quad (26)$$

$$\pi_i = \frac{C_i}{C_{TS}} \quad (27)$$

$$\beta_i = \left[\frac{D_{K,i}^E}{D_{1,2}^E} \right]_S \quad (28)$$

Then, the governing equations become:

$$\frac{d\lambda_1}{d\eta} = -\Phi^2 R_1^* \quad (29)$$

$$\frac{d\lambda_2}{d\eta} = \Phi^2 R_2^* \quad (30)$$

$$\frac{d\pi_i}{d\eta} = -\frac{\bar{\theta}}{1+\bar{\theta}} \left[\frac{\lambda_i}{\beta_i} + \sum_{j=1}^6 \frac{\pi_j \lambda_i - \pi_i \lambda_j}{\sigma_{i,j}} \right]; i=1(1)5 \quad (31)$$

$$\lambda_3 = \frac{21}{2} \lambda_1 + 10 \lambda_2 \quad (32)$$

$$\lambda_4 = -8 \lambda_1 - 8 \lambda_2 \quad (33)$$

$$\lambda_5 = -5\lambda_1 - 4\lambda_2 \quad (34)$$

subject to the following boundary conditions:

$$\eta = 0.0, \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda_4 = \lambda_5 = \lambda_6 = 0.0 \quad (35)$$

$$\eta = 1.0, \pi_i = \left(\frac{C_i}{C_{TS}} \right)_S ; i=1(1)6 \quad (36)$$

3. NUMERICAL METHOD

Elnashaie and Elshishini [7] described a sequential numerical algorithm to solve this type of models. However, in this particular case its implementation was not satisfactory. When resorting to Orthogonal Collocation strategies in the solution of reaction-diffusion problem, two type of polynomials can be adopted. When the nature of the problem implies symmetry conditions, symmetric polynomials are the proper choice. An equally accurate solution could be obtained resorting to non-symmetric polynomials, but at the expense of a less efficient approach as the number of equations increase [8].

In the dusty-gas model, Eqs. (31) admit a symmetry condition, and therefore can be efficiently solved using symmetric polynomials. Such polynomials, however, are inappropriate to represent equations (29) and (30). Therefore, an overall numerical approach using Orthogonal Collocation must be implemented resorting to non-symmetric polynomials.

If the total number of collocation points is referred to as "NX," "TCN" represents the total number of species (including inerts), and the subindexes "i" and "j" are used to identify the collocation points (where "i,j=1" corresponds to $\eta=0$, and "i,j=NX" corresponds to $\eta=1$), the residuals corresponding to Eqs. (31) become:

$$j=1: \sum_{i=1}^{NX} A_{i,i} \pi_{k,i} = 0.0 ; k=1(1)(TCN-1) \quad (37)$$

$$j=2(1)NX: \sum_{i=1}^{NX} A_{j,i} \pi_{k,i} + \frac{\bar{\theta}}{1+\bar{\theta}} \left[\frac{\lambda_{k,j}}{\beta_k} + \sum_{q=1}^{TCN} \frac{\pi_{q,j} \lambda_{k,j} - \pi_{k,j} \lambda_{q,j}}{\sigma_{k,q}} \right] = 0.0 ; k=1(1)(TCN-1) \quad (38)$$

$$j=NX: \pi_{k,NX} = \left(\frac{C_i}{C_{TS}} \right)_S ; k=1(1)TCN \quad (39)$$

While the residuals corresponding to Eqs. (29) and (30) take on the form:

$$j=1: \lambda_{k,1} = 0.0 ; k=1(1)TCN \quad (40)$$

$$j=2(1)NX: \sum_{i=1}^{NX} A_{j,i} \lambda_{1,i} + \Phi^2 R_{1,j}^* = 0.0 \quad (41)$$

$$j=2(1)NX: \sum_{i=1}^{NX} A_{j,i} \lambda_{2,i} - \Phi^2 R_{2,j}^* = 0.0 \quad (42)$$

This approach yields a system of $(NX-1) \cdot (TCN+1)$ simultaneous differential equations. This approach results in a direct solution strategy, which is simpler than the sequential

solution approach. A FORTRAN program implementing a solution with an arbitrary number of internal collocation points was employed in this work.

4. RESULTS

The results shown below were obtained for the following composition values of the reagents (% v/v): STY= 7.9, O₂= 15.9, N₂= 76.2. Fig. 1 shows the concentration profiles for ETB and STY inside a catalyst particle of 0.0025 m in diameter. It can be seen that the effects of the mass transfer limitations increase with higher temperature or pressure.

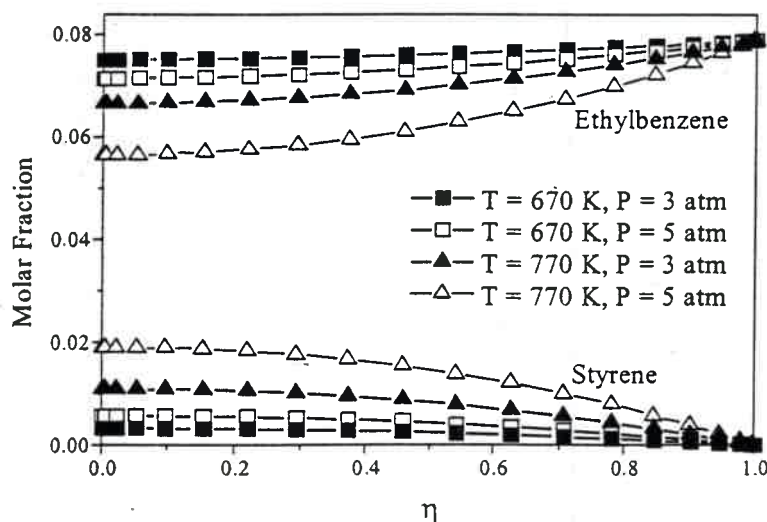


Figure 1: Composition Profiles

The effectiveness factors for ETB and STY and the differential selectivity of STY with respect to ETB were evaluated with the following expressions:

$$\eta_1 = \frac{\langle R_1 \rangle}{R_{1,S}} \quad (43)$$

$$\eta_2 = \frac{\langle R_1 \rangle - \langle R_2 \rangle}{R_{1,S} - R_{2,S}} \quad (44)$$

$$\sigma'_{STY} = 1 - \frac{R_2}{R_1} \quad (45)$$

where $\langle R_1 \rangle$ and $\langle R_2 \rangle$ are the volumetric average reaction-rate values for the catalyst particle, and $R_{1,S}$, $R_{2,S}$ are the reaction rate values corresponding to the conditions at the surface of the particle.

The effect of temperature on the effectiveness factors for ETB and STY are shown in Fig. 2 for two different pressures. The rates of both reactions increase with higher temperature and pressure, the main reaction being more sensitive to these two variables. Consequently, η_1

continually decreases with increasing temperature, and it does so in a more pronounced way when pressure is increased. On the other hand, η_2 exhibits a peak, which is typical of reactions in series when the conditions are such that the STY composition begins to favor the secondary reaction. In this case ($R_{2,S} = 0.0$), the quotient between both effectiveness factors (η_2/η_1) is proportional to the mean selectivity of STY with respect to ETB. It can be inferred from Fig. 2 that, at constant pressure, selectivity increases with temperature and decreases with pressure at a given temperature. In other words, high temperatures and low pressures favor selectivity in STY, at least for the range of conditions studied here.

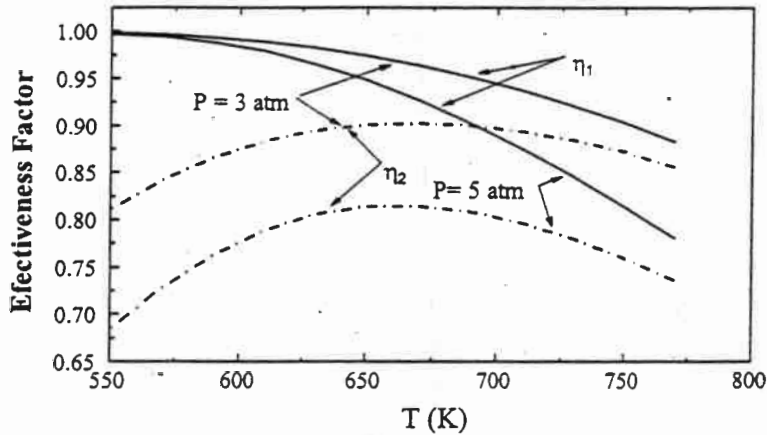


Figure 2: Effects of temperature and pressure on effectiveness factors.

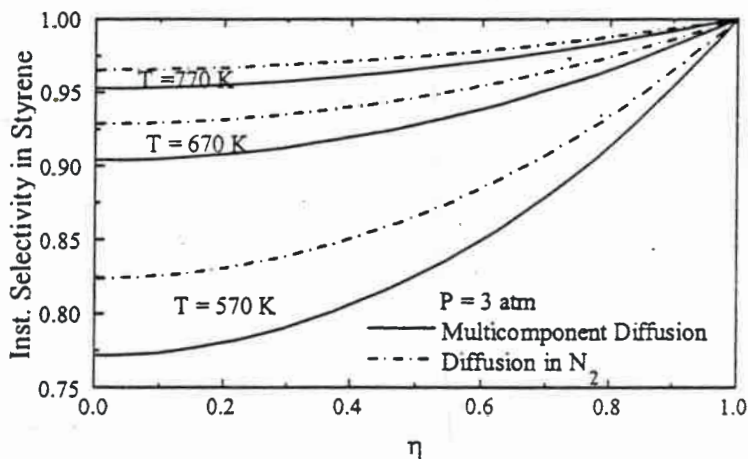


Figure 3: Differential selectivity profiles

The effect of temperature on differential selectivity can be seen in Fig. 3. This figure also

shows the predictions for a simplified model, which assumes an effective diffusion of all the components in the excess component (N_2). It can be observed that such simplification introduces errors that become more significant as temperature decreases.

5. CONCLUSIONS

The dusty-gas model offers an accurate way to estimate the effectiveness factor, concentration profiles, rates and instantaneous selectivities in a porous catalyst particle. The assumption of considering only one effective diffusion in nitrogen leads to an important overestimation in the reaction selectivity. Under the conditions studied here, high temperatures and low pressures favor the production of styrene.

6. NOMENCLATURE

- $A_{i,j}$ i, j element of the Orthogonal Collocation matrix A [8]
 C_i composition of the i -th component, kmol.m^{-3}
 $D_{i,j}^E$ effective molecular-diffusion coefficient for the pair $i-j$, $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
 $D_{K,i}^E$ Knudsen effective-diffusion coefficient for the i -th component, $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
 d_p catalyst particle diameter, m
 k_1 reaction rate constant, $\text{kmol}.\text{(kg cat.h.atm}^{0.5}\text{)}^{-1}$
 k_2 reaction rate constant, $\text{kmol}.\text{(kg cat.h.atm}^{0.5}\text{)}^{-1}$
 K_{ETB} adsorption equilibrium constant for ethylbenzene, atm^{-1}
 K_{STY} adsorption equilibrium constant for styrene, atm^{-1}
 N_i molar-flow density of component i , $\text{kmol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
 P_i partial pressure for the i -th component, atm
 P_s pressure on the particle surface, kPa
 R gas constant
 R_k rate of the k -th chemical reaction, $\text{kmol/kg catalyst/s}$
 T_s temperature on the particle surface, K
 z coordinate inside the catalyst, m

Greek symbols

- ρ_s density of the catalyst particle, $\text{kg catalyst.m}^{-3}$ catalyst
 $\nu_{i,k}$ stoichiometric coefficient of component i in reaction k

Subscripts:

- $i = 1$ ETB, ethylbenzene
 $i = 2$ STY, styrene
 $i = 3$ O_2 , oxygen
 $i = 4$ CO_2 , carbon dioxide
 $i = 5$ H_2O , water
 $i = 6$ N_2 , nitrogen
 S evaluated on the catalyst surface

REFERENCES

- [1] E.A. Mason, A.P. Malinauskas, *Gas Transport in Porous Media*, Elsevier, Amsterdam, 1983
- [2] R. Krishna, *Chem. Eng. Sci.* 48 (1993) 845
- [3] R. Krishna, J. A. Wesselingh, *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) 861
- [4] D. Ardissonne, M. Ponzi, A. Carrascull, A. Castro Luna, A. Becerra, J. Rivarola. *Rev. Lat. Ing. Qca. Qca. Aplic.* 17:157-170 (1987).
- [5] D. Ardissonne, M. Ponzi, A. Carrascull, A. Castro Luna, J. Rivarola. *Rev. Lat. Ing. Qca. Qca. Aplic.* 17 : 171-178 (1987).
- [6] D. Ardissonne, A. Bachiller, M. Ponzi, J. Orejas, "Oxidation of ethylbenzene to styrene on P-O-Ni-Mn/Alumina catalysts", to be presented in "Reaction Kinetics and the Development and Operation of Catalytic Processes's Symposium", Oostende (Belgium), April, 2001
- [7] S.S.E.H. Elnashaie, S.S. Elshishini, "Modelling, Simulation and Optimization of Industrial Fixed Bed Catalytic Reactors", Gordon and Breach Science Publishers, USA, 1993
- [8] B.A. Finlayson, "Non-Linear Analysis in Chemical Engineering", McGraw-Hill, New York, (1980)

Acknowledgments

This work was carried out with the support of Secretaría de Ciencia y Técnica, Universidad Nacional de San Luis and Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - Argentina.

Dr. J. Orejas wish to thank the support given by the Secretaría de Ciencia y Técnica Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC) and by the Consejo de Investigaciones Científicas y Técnicas de la provincia de Córdoba (CONICOR) - Argentina.

Oxidehydrogenation of ethylbenzene to styrene on P-O-Ni-Mn/Alumina catalysts

D. Ardisson^a, A. Bachiller^a, M. Ponzi^a, J. Orejas^b

^aINTEQUI - CONICET - UNSL. Facultad de Ingeniería y Ciencias Económico-Sociales. Avda. 25 de Mayo 384. (5730) Villa Mercedes (San Luis). Argentina.

^bUniversidad Nacional de Río Cuarto, Facultad de Ingeniería, Ruta Nac. 36 Km 601. (5800) Río Cuarto. Argentina

The oxidehydrogenation of ethylbenzene to styrene on a P-O-Ni-Mn/Al₂O₃ catalyst was studied. Kinetic analysis of reaction data was performed by complementing parameter estimation and model discrimination techniques with experimental design strategies. Both the principal oxidehydrogenation reaction and the side reaction of complete oxidation of styrene follow kinetics of the Langmuir - Hinshelwood - Hougen - Watson (L-H-H-W) type. The selected model shows acceptable goodness of fit.

1. INTRODUCTION

Styrene is of commercial interest due to its extensive application in the manufacturing of plastics as well as in the production of synthetic rubber. As for many petrochemicals, the world demand for styrene is in continuous expansion. An annual increase of 11.4 million tons in production capacity has been estimated for the period 1995-2005, which means that by the year 2005 the world annual production of styrene will reach 29.5 million tons [1].

Several technological alternatives have been implemented for the commercial production of styrene. The one with the biggest capacity of installed production consists in making the synthesis of styrene by catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in vapor phase. This synthesis route, that requires ethylene and benzene as raw materials, amounted to 53% of the world benzene demand in 1996. The main reaction in this process is strongly endothermic, with the conversion being limited by thermodynamic equilibrium. High temperatures and low pressures favor high conversions. The high energy demand of these adiabatic processes are met by combining superheated vapor (800 - 950 °C) with preheated ethylbenzene [2]. Therefore, this stage of the process is very expensive from the point of view of energy consumption. Nowadays, there is intense activity in the development of new techniques to overcome the above mentioned limitation [3]. Some of the most advanced methodologies include the oxidehydrogenation of ethylbenzene, followed by hydrogen oxidation and the use of membrane reactors. In this work, the kinetics of the oxidehydrogenation reaction from ethylbenzene to styrene on a catalyst of P-O-Ni-Mn supported on alumina is studied.

Unlike the traditional process of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene, catalytic oxidehydrogenation, does not present thermodynamic limitations. Its reaction:



is exothermic ($\Delta H_{298}^0 = -29,7$ kcal/mol).

As it is shown in Table 1, the performance of the catalyst used in the present work is similar to that of the one employed in the traditional catalytic dehydrogenation.

Table 1
Catalyst performance comparison

Technology	Conv. (%)	Sel. (%)	Temp. (°C)	Catalyst
Dehydrogenation	60 - 65	90	600 - 650	Fe/K/Cr/O
Oxidehydrogenation	50	90	450 - 550	P-O-Ni-Mn/Al ₂ O ₃

In the last two decades, numerous works related to the oxidehydrogenation of ethylbenzene to styrene have been published [4 - 5]. Among the catalysts described in the literature, metallic phosphates have been reported to exhibit high activity and selectivity [6 - 7], particularly when a transition metal is added. Ponzi *et al.* (1986) [8] report ethylbenzene conversions of 50 % with styrene selectivities of 90% for the massic P-O-Ni-Mn catalyst. These authors have also reported good catalyst stability for 50 days of continuous operation, no effects on selectivity and only a slight decrease in conversion were found.

Ardissonne *et al.* [9] reported the results obtained with an alumina supported P-O-Ni-Mn catalyst. Unlike the results obtained with massic catalysts, better levels of ethylbenzene conversion were obtained. The results obtained from studies of the combustion reaction of styrene and ethylbenzene have showed that the combustion of the former predominates over that of ethylbenzene [10].



2. EXPERIMENTAL

The catalyst was prepared by impregnating alumina with metallic P, Ni and Mn salts with the adequate proportion of phosphoric acid, followed by *in situ* precipitation by the addition of ammonium hydroxide.

Conventional equipment for flow under dynamic regime was used. The reagents were fed into the reaction by bubbling the gaseous current (Air + N₂) in a bubbler train containing either ethylbenzene or ethylbenzene and styrene, submerged in a thermostated bath.

A 20-mm ID reactor built in Pirex glass, operated in descending flow, was employed. The catalyst was located in the area of the oven where the temperature profile was flat. The reactor consists of three sections independently controlled by means of PID controllers.

The temperature was measured using a thermocouple located axially in the center of the reactor. The product analysis was performed by on-line gas chromatography. The hydrocarbonated products were analyzed by FID using a 3 m column packed with Carbowax 20 M on 20 % Chromosorb W in weight. The gaseous products were analyzed by TCD using columns packed with Porapak Q and 5 Å molecular sieves.

In all cases, the major products detected were styrene and carbon dioxide. Other byproducts, such as carbon monoxide, benzoic acid and benzene were only detected at concentrations below 1 %.

In order to prevent hot spots in the catalytic bed, 3 g of catalyst diluted in Pyrex glass of identical granulometry in a 1:1 ratio were used. No intra- or inter-particle resistance to mass transfer was detected.

The independent variables investigated were reactor temperature, molar fraction of ethylbenzene, oxygen and styrene in the feed, and residence time. A three-level factorial experimental design [11] was used to investigate the spectrum of possible experimental conditions.

3. KINETIC ANALYSIS AND PARAMETER ADJUSTMENT

A marked influence of the product on the adsorption term was observed in the (L-H-H-W)-type models in a previous work [9], where only the oxidehydrogenation reaction was considered. An identical effect was detected in a recent kinetic model of the same reaction on a P-O-Ni catalyst [12].

Different mechanisms were proposed and developed for the reactions, considering the following three possibilities: all the catalyst sites are equal; there are two kinds of sites; the reaction mechanism is of the redox type.

The parameters were obtained by applying the integral method [13-14] by means of non-linear regression using a combination of both the direct search method OPTNOV [15] and the Marquardt method [16]. The rate equations were integrated by means of a fourth order Runge-Kutta routine. The parameter estimation was performed by taking simultaneously the data obtained at all the temperatures. In this way, frequency factors, activation energies, pre-exponential factors and adsorption heats were all estimated in a single stage. Discrimination between rival models was performed by taking into account the goodness of the fit, the physicochemical meaning of the estimated parameters [17] and their statistical validity.

The proposed models are shown on Table 2. The table also shows the reasons why each model was accepted or rejected.

The parameters estimates and the confidence limits of the estimates at 95 % probability for de chosen model (model 14 in Table 2), are reported in Table 3. As can be seen, the signs of the obtained activation energies (E_a) have physicochemical significance. The equilibrium constants of adsorption K which appear in the rate expressions can be written as:

$$K = A^* \cdot e^{-\frac{\Delta H_a^0}{RT}} \text{ with } A^* = e^{\frac{\Delta S_a^0}{R}} \quad (3)$$

where ΔH_a^0 is the standard enthalpy of adsorption and ΔS_a^0 is the standard entropy of adsorption. Because adsorption is exothermic, the adsorption enthalpy has to satisfy the inequality:

$$-\Delta H_a^0 > 0 \quad (4)$$

and the adsorption entropy has to satisfy

$$\Delta S_a^0 < 0 \quad (5)$$

then, the preexponential factor (A^*) of the equilibrium constants K must be

$$0 < A^* < 1 \quad (6)$$

Table 2
Proposed kinetic models

Model	r_1	r_2	Results
1	$\frac{k_1 p_{etb} \sqrt{K_o p_o}}{(1 + \sqrt{K_o p_o})}$	$k_2 p_{sy} p_o^{1/2}$	Rejected k_2 and K_o without statistical validity
2	$\frac{k_1 p_{etb} \sqrt{K_o p_o}}{(1 + \sqrt{K_o p_o})}$	$\frac{k_2 p_{sy} p_o^{1/2}}{(1 + \sqrt{K_o p_o})}$	Rejected All the parameters without statistical validity
3	$\frac{k_1 k_2 p_o p_{etb}}{(k_1 p_o + 0.5 k_2 p_{etb})}$	$k_2 p_{sy} p_o^{1/2}$	Rejected All the parameters with neither statistical nor thermodynamic validity
4	$\frac{k_1 k_2 p_o p_{etb}}{(k_1 p_o + 0.5 k_2 p_{etb})}$	$k_2 p_{sy} p_o$	Rejected k_1 and k_2 without statistical validity
5	$\frac{k_1 K_e p_{etb} p_o}{(1 + K_e p_{etb})}$	$k_2 p_{sy} p_o$	Rejected All the parameters with neither statistical nor thermodynamic validity
6	$\frac{k_1 K_e p_{etb} p_o^{1/2}}{(1 + K_e p_{etb})}$	$k_2 p_{sy} p_o^{1/2}$	Rejected All the parameters with neither statistical nor thermodynamic validity
7	$\frac{k_1 p_{etb} p_o^{1/2}}{(1 + K_s p_{sy} + K_o p_o^{1/2})}$	$\frac{k_2 p_{sy} p_o^{1/2}}{(1 + K_s p_{sy} + K_o p_o^{1/2})^2}$	Rejected All the parameters with neither statistical nor thermodynamic validity
8	$\frac{k_1 p_{etb} p_o^{1/2}}{(1 + K_o p_o^{1/2})}$	$\frac{k_2 p_{sy} p_o^{1/2}}{(1 + K_s p_{sy})}$	Rejected All the parameters with neither statistical nor thermodynamic validity
9	$\frac{k_1 p_{etb} p_o^{1/2}}{(1 + K_o p_o^{1/2})^2}$	$\frac{k_2 p_{sy} p_o}{(1 + K_s p_{sy})}$	Rejected All the parameters with neither statistical nor thermodynamic validity
10	$\frac{k_1 p_{etb} p_o^{1/2}}{(1 + K_o p_o^{1/2})^2}$	$\frac{k_2 p_{sy} p_o^{1/2}}{(1 + K_s p_{sy})}$	Rejected All the parameters without statistical validity
11	$\frac{k_1 p_{etb} \sqrt{K_o p_o}}{(1 + \sqrt{K_o p_o})}$	$\frac{k_2 p_{sy} p_o^{1/2}}{(1 + K_s p_{sy})}$	Rejected All the parameters without statistical validity
12	$\frac{k_1 p_{etb} \sqrt{K_o p_o}}{(1 + \sqrt{K_o p_o})}$	$\frac{k_2 p_{sy} p_o}{(1 + K_s p_{sy})}$	Rejected All the parameters without statistical validity
13	$\frac{k_1 p_{etb} \sqrt{K_o p_o}}{(1 + \sqrt{K_o p_o})}$	$\frac{k_2 K_s p_{sy} p_o^{1/2}}{(1 + K_s p_{sy})}$	Rejected All the parameters without statistical validity
14	$\frac{k_1 K_e p_{etb} p_o^{1/2}}{(1 + K_e p_{etb})}$	$\frac{k_2 K_s p_{sy} p_o^{1/2}}{(1 + K_s p_{sy})}$	Accepted

Table 3
Parameter estimate and confidence limits

Parameter	Estimate	Confidence limit at 95 % probability		
		Lower limit	Upper limit	
k_1 A(Kmol /kcat.h.atm ⁻¹)	1.853×10^8	9.325×10^7	2.773×10^8	
	E_a (Kcal/gmol)	28.9363	27.091	30.7816
k_2 A(Kmol /kcat. h)	2.594×10^5	1.146×10^5	4.042×10^5	
	E_a (Kcal/gmol)	20.2351	19.1626	21.3075
K_e	A* (atm ⁻¹)	3.74×10^{-6}	2.895×10^{-6}	4.585×10^{-6}
	$-\Delta H_{ads}$ (Kcal/gmol)	15.8844	14.236	17.5328
K_s	A* (atm ⁻¹)	1.608×10^{-9}	9.876×10^{-10}	2.228×10^{-9}
	$-\Delta H_{ads}$ (Kcal/gmol)	27.0738	26.1987	27.9489

The goodness of fit is shown in Fig 1., where the experimental values for ethylbenzene conversion and the styrene yield have been plotted against the values estimated with the proposed model.

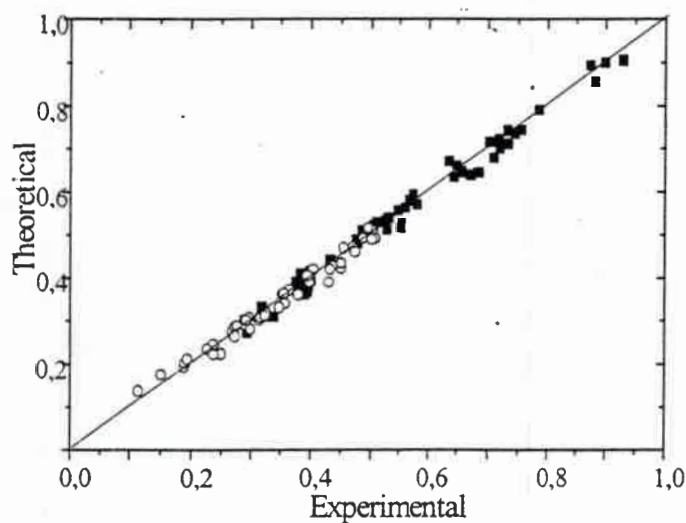


Figure 1: experimental vs. theoretical values for conversion of ethylbenzene (■) and styrene yield (O)

4. CONCLUSIONS

The proposed kinetic model supported on our experimental observations and on previous findings reported in the literature gives an acceptable global fit of experimental data in a wide range of conditions. The estimated constants in the proposed model, both reaction and adsorption, are coherent with thermodynamical and statistic perspectives.

REFERENCES

1. Weirauch, W., H P Impact, pp.23-29, Hydrocarbon Processing, March 1997.
2. Lewis, P.J., Hagopian, C., Koch, P., (The Badger Company, INC.), en "Kirk - Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 770-801, (1983)
3. Cavani F. and F. Trifiró. "Alternative processes for the production of monomers: an example: the production of styrene". Appl. Catal. A. General 133, 219-239, (1995).
4. Murakami, Y., Iguayama, K., Huchida, H., Hattori, T., Tagawa, T. "Study of the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene I. Catalytic behavior of $\text{SnO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ". J. Catal., 71, 257 (1981).
5. Murakami, Y., Iguayama, K., Huchida, H., Hattori, T., Tagawa, T. "Screening of catalyst for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene", Appl. Catal., 2, 67 (1982).
6. Bronzy, K., Dziewiecki, Z., Appl. Catal., 35, 211 (1987).
7. Vrileland, G. J. Catal., 111, 1 (1988).
8. Ponzi, M.I., A.L. Carrascull, A.E. Castro Luna, O.D. Quiroga, A.M. Becerra, D.E. Ardisson, J.B.P. Rivarola, "Catalytic oxidehydrogenation from ethylbenzene to styrene. Part VI: Catalysts containing P, Ni and a transition element". Rev. Lat. Ing. Qca. Qca. Aplic. 16 :249-262(1986).
9. Ardisson, D., Ponzi, M., Carrascull, A., Castro Luna, A., Becerra, A., Rivarola, J.B.P., "Catalytic oxidehydrogenation from ethylbenzene to styrene. Part VI: Catalysts containing P, Ni and Mn on Alumina". Rev. Lat. Ing. Qca. Qca. Aplic. 17,157-170 (1987).
10. Ardisson, D., M. Ponzi, A. Carrascull, A. Castro Luna, J. Rivarola. "Reaction of combustion and the influence of various diluents in catalytic oxidehydrogenation from ethylbenzene to styrene". Rev. Lat. Ing. Qca. Qca. Aplic. 17 : 171-178 (1987).
11. Himmelblau, D. "Process Analysis by Statistical Methods". John Wiley and Sons. New York, (1969).
12. Arrua, L.A., Ardisson, D.E., Quiroga, O.D., Rivarola J.B., "Oxidehydrogenation of ethylbenzene on P-O-Ni Catalyst". React. Kinet. Catal. Lett. Vol 56. N°2, 383-389 (1995).
13. Froment, G. "Model discrimination and parameter estimation in heterogeneous catalysis", A.I.Ch. Journal, 21, 1041 (1975)
14. Froment, G.F. and Bischoff, K.B. Chemical Reactor Analysis and Design, John Wiley, N.Y. (1979)
15. Buzzi Ferraris G. "Ottimazione di funzioni a più variabili. Nota II. Variabili soggette a vincoli". Ing. Chim. Ital. (1967), 3 (5),111.
16. Marquardt, D.W. "An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters". J. Soc. Ind. Appl. Math. (1963), 11 (N2),431.
17. Boudart, M., D.E. Mears and M.A. Vanice. "Kinetics of heterogeneous catalytic reactions". Ind. Chim. Belge, 32, 281 (1967)

Acknowledgments

This work was carried out with the support of Secretaria de Ciencia y Técnica, Universidad Nacional de San Luis and Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - Argentina.
 Dr. J. Orejas wish to thank the support given by the Secretaria de Ciencia y Técnica Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC) and by the Consejo de Investigaciones Científicas y Técnicas de la provincia de Córdoba (CONICOR) - Argentina.



**TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS
INTERNACIONALES**

Memorias del
8° Congreso Latinoamericano de
Transferencia de Calor y Materia



VERACRUZ, MÉXICO
FEBRERO 2001
ISBN 698-5401-00-4

**TRANSFERENCIA SIMULTÁNEA DE CALOR Y MATERIA:
APLICACIÓN A LA REACCIÓN DE OXIDESHIDROGENACIÓN
DE ETILBENCENO**

Daniel E. Ardissonne*, Alicia Bachiller*, Joaquín A. Orejas**

*Facultad de Ingeniería y Ciencias Económico-Sociales - Universidad
Nacional de San Luis

Av. 25 de Mayo 384 - (5730) Villa Mercedes (San Luis) - ARGENTINA

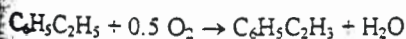
**Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional de Río Cuarto
Ruta 8 Km. 601 - (5800) Río Cuarto (Córdoba) - ARGENTINA

RESUMEN

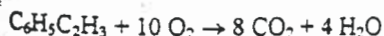
Se estudian las resistencias a la transferencia de masa y calor inter- e intra-partícula en la reacción de oxideshidrogenación de etilbenceno (ETB) a estireno (STY). Se evalúan los factores de efectividad intrapartícula utilizando el modelo Dusty-gas para el transporte de masa, y los factores de efectividad globales. Se evalúan, además, las diferencias de temperatura y concentración inter-partículas.

INTRODUCCIÓN

La deshidrogenación de etilbenceno a estireno sobre catalizadores de P-O-Ni-Mn/Alúmina (Ardissonne y otros, 1987(a))



constituye una vía alternativa para la obtención de estireno. Esta reacción es exotérmica ($\Delta H_{298}^0 = -29.7$ kcal/mol) y no presenta limitaciones termodinámicas. Los resultados obtenidos desde el análisis de las reacciones de combustión mostraron que la de estireno predomina sobre la de etilbenceno (Ardissonne y otros, 1987(b))



El análisis cinético de este sistema (Ardissonne y otros, 1987(b)) mostró que las velocidades de consumo de etilbenceno y estireno son, respectivamente:

$$r_p = \frac{K_p P_{O_2}^{1/2}}{1 + K_p P_{O_2}} \exp(-28.936/RT)$$

$$r_s = 2.593 \times 10^5 \exp(-20.235/RT)$$

$$r_{p'} = 7.44 \times 10^{-6} \exp(15.844/RT)$$

$$r_{s'} = 1.08 \times 10^{-9} \exp(27.074/RT)$$

En un trabajo previo (Ardissonne y otros, 1999(b)) se estudió la aplicabilidad del modelo "Dusty-gas" para la

estimación de factores de efectividad intrapartícula y que el mismo provee una forma precisa de estimar, además, los perfiles de concentración, velocidades y selectividades instantáneas dentro de la partícula de catalizador.

En el presente trabajo se extiende el análisis a la estimación simultánea de las resistencias inter- e intra-partícula evaluando factores de efectividad globales e intrapartícula.

DESARROLLO DE LAS ECUACIONES DE BALANCE

Transferencia Externa de Calor y Masa

En el estado estacionario, los balances de masa y energía correspondientes a la película de difusión externa a una partícula de catalizador de simetría esférica están dados por:

$$\frac{dr^2 N_i(r)}{dr} = 0; \quad i = 1(1)n \tag{1}$$

$$\frac{dr^2 e(r)}{dr} = 0 \tag{2}$$

siendo:

$$e(r) = -\lambda_s \frac{dT}{dr} + \sum_{i=1}^n N_i(r) \bar{H}_i(T) \tag{3}$$

De las expresiones (1) y (2) se obtiene:

$$r^2 N_i(r) = cte = r_p^2 N_i(r_p) \tag{4}$$

$$r^2 e(r) = -r^2 \lambda_s \frac{dT}{dr} + \sum_{i=1}^n r_p^2 N_i(r_p) \bar{H}_i(T) = cte$$

$$= -r_p^2 \lambda_s \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=r_p} + \sum_{i=1}^n r_p^2 N_i(r_p) \bar{H}_i(T_s)$$

siendo r_p el radio de la partícula de catalizador.

Empleando la igualdad (4), la expresión (5) puede escribirse del siguiente modo:

$$-4\pi r^2 \lambda_s \frac{dT}{dr} + 4\pi \sum_{i=1}^n r_p^2 N_i(r_p) \tilde{C}_{pi} (T - T_s) = \quad (6)$$

$$= -4\pi \left(r^2 \lambda_s \frac{dT}{dr} \right) \Big|_{r=r_p}$$

El término de la derecha representa el flujo de calor por conducción en la superficie del catalizador y hacia la fase fluida. Si se supone que en la partícula de catalizador los gradientes de temperatura son despreciables, el valor de la temperatura en su interior será el de la superficie y el flujo de calor en su superficie deberá compensar a la velocidad promedio de generación de calor por reacción química en el interior del catalizador. Esto es:

$$-4\pi \left(r^2 \lambda_s \frac{dT}{dr} \right) \Big|_{r=r_p} = \quad (7)$$

$$\frac{4}{3} \pi r_p^3 \rho_p [<R_1> (-\Delta H_{R1}) + <R_2> (-\Delta H_{R2})]$$

donde $<R_1>$ y $<R_2>$ son las velocidades de reacción promediadas en todo el volumen de la partícula de catalizador:

$$<R_i> = \frac{4\pi \int_0^{r_p} R_i(c, T, r) r^2 dr}{\frac{4}{3} \pi r_p^3} \quad ; i = 1, 2 \quad (8)$$

Con la finalidad de integrar la ecuación (6) se define la siguiente longitud equivalente:

$$l_{eq} = r_p^2 \left(\frac{1}{r_p} - \frac{1}{r_s} \right) \quad (9)$$

y en función de ésta, la siguiente longitud adimensional:

$$\eta = r_p^2 (1/r_p - 1/r) / l_{eq} \quad (10)$$

donde r_s representa al extremo externo de la película de difusión.

Con estas definiciones se tiene:

$$\text{en } r = r_p \quad \eta = 0 \quad (11)$$

$$\text{en } r = r_s \quad \eta = 1$$

y además:

$$\frac{r^2}{dr} = \frac{r_p^2}{l_{eq}} \frac{1}{d\eta} \quad (12)$$

Empleando la igualdad (12) en la ecuación (6):

$$-4\pi r_p^2 \frac{\lambda_s}{l_{eq}} \frac{dT}{d\eta} + 4\pi \sum_{i=1}^n r_p^2 N_i(r_p) \tilde{C}_{pi} (T - T_s) = \quad (13)$$

$$-4\pi \left(r^2 \lambda_s \frac{dT}{dr} \right) \Big|_{r=r_p}$$

De acuerdo con el modelo de la película, el cociente (λ_s/l_{eq}) es el coeficiente de transferencia de calor (h) correspondiente a bajas velocidades de transferencia de masa.

Si se supone que el coeficiente de transferencia de calor h es constante en el interior de la película de difusión, la

ecuación (13) puede ser integrada analíticamente. La combinación con la ecuación (7) se obtiene el resultado para el balance de energía en la partícula de catalizador:

$$Q_{c1} = \frac{4}{3} \pi r_p^3 \rho_p [<R_1> (-\Delta H_{R1}) + <R_2> (-\Delta H_{R2})] =$$

$$4\pi r_p^2 h \Xi_H (T_s - \bar{T})$$

donde \bar{T} es la temperatura en el seno de la fase gaseosa y Ξ_H es el denominado factor de corrección de Ackermann (Ackermann, 1937):

$$\Xi_H = \frac{\Phi_H}{e^{\Phi_H} - 1}$$

y Φ_H viene dado por la siguiente expresión:

$$\Phi_H = \frac{\sum_{i=1}^n N_i(r_p) \tilde{C}_{pi}}{h}$$

El coeficiente de transferencia de calor h se evalúa con las expresiones propuestas por Gliddon y Cranfield (1955):

$$(Bi)_h = 2.0 + 1.8 (Re')^{0.5} Pr^{1/3} \quad \text{para } Re' > 100$$

$$(Bi)_h = 0.36 (Re')^{0.6} \quad \text{para } 2 < Re' < 100$$

y en el caso de valores de Re' menores que 2, se emplea la ecuación propuesta por Cybulski y otros (1975):

$$(Bi)_h = 0.07 Re'$$

En las expresiones anteriores los números adimensionales son los siguientes:

$$\text{Número de Biot: } (Bi)_h = \frac{h r_p}{\lambda_s}$$

$$\text{Número de Prandtl: } Pr = \left(\frac{\tilde{C}_p \mu_g}{\lambda_s} \right)$$

$$\text{Número de Reynolds: } Re' = \left(\frac{d_p G}{\mu_g} \right)$$

G es la densidad de flujo másico basada en la sección transversal total del tubo.

El perfil de temperatura en el interior de la película de difusión se puede evaluar con la siguiente expresión:

$$T(\eta) = T_s - \frac{e^{\Phi_H \eta} - 1}{e^{\Phi_H} - 1} (T_s - \bar{T}) \quad (21)$$

El problema que se presenta es que T_s , la temperatura en la superficie de la partícula es desconocida de antemano.

En lo que respecta a los balances de masa, si se supone comportamiento ideal para la fase gaseosa, el modelo de película para un sistema de múltiples componentes, en ausencia de gradientes de presión, está dado por las ecuaciones de difusión de Maxwell-Stefan:

$$\frac{dy_i}{dr} = \sum_{j=1}^n \frac{y_j N_j(r) - y_i N_i(r)}{c_i D_{ij}} \quad (24)$$

Para adecuar esta ecuación a un problema de simetría esférica, en primer lugar se pueden multiplicar ambos miembros por r^2 y luego utilizar las definiciones de longitud equivalente y longitud adimensional ya vistas en ecuaciones (9) a (12):

$$\frac{d}{d\eta} \left(\frac{y_i r^2 N_i(r) - y_j r^2 N_j(r)}{c_i D_{ij}} \right) = \frac{r_s^2}{l_m} \frac{dy_i}{d\eta} \quad (25)$$

Esta expresión puede escribirse de la siguiente manera:

$$\frac{d}{d\eta} \left(\frac{y_i N_i(r_s) - y_j N_j(r_s)}{c_i D_{ij} / l_m} \right) \quad (26)$$

Es claro que las densidades de flujo molar de las diferentes especies deben ser evaluadas en la superficie de la película.

La ecuación (26) debe resolverse con la siguiente condición inicial:

$$y_i = y_i \quad \text{en } \eta = 0.0 \quad (27)$$

donde y_i es la fracción molar de las diferentes especies en la superficie del catalizador.

De acuerdo con el modelo de la película, el cociente D_{ij} / l_m corresponde al coeficiente binario de transferencia de masa κ_{ij} para bajas velocidades de transferencia de masa.

Dado que la suma de fracciones molares es constante, sólo $(n-1)$ de las ecuaciones (26) son independientes. Si en la ecuación (26) se reemplaza la fracción molar del n -ésimo componente, se obtiene:

$$\frac{d\Phi_i}{d\eta} = \Phi_i y_i + \sum_{j=1}^{n-1} \Phi_j y_j + \Phi_n \quad (28)$$

Los coeficientes Φ_j se definen en términos de los coeficientes binarios de transferencia de masa κ_{ij} por medio de las siguientes expresiones:

$$\Phi_i = \frac{N_i(r_s)}{c_i \kappa_{in}} + \sum_{k=1}^{i-1} \frac{N_k(r_s)}{c_k \kappa_{ik}} \quad (29)$$

$$\Phi_i = -N_i(r_s) \left(\frac{1}{c_i \kappa_{ij}} - \frac{1}{c_i \kappa_{in}} \right) \quad (30)$$

y Φ_n está dado por:

$$\Phi_n = -\frac{N_n(r_s)}{c_n \kappa_{in}} \quad (31)$$

Los coeficientes de transferencia de masa binarios son evaluados por medio de las siguientes correlaciones:

$$j_D = \frac{\kappa_{ij} \rho_s}{G} \left(\frac{\mu_s}{\rho_s D_{ij}} \right)^{2/3} = 1.24 \left(\frac{Re'}{1-\epsilon} \right)^{-1/3} \quad (32)$$

Esta expresión fue propuesta por Colquhoun-Lee y Štěpánek (1974) y su aplicación es recomendada para los siguientes rangos de variables adimensionales:

$$50 < Re' < 5000, \quad 0.3 < \epsilon < 0.5, \quad (33)$$

$$1.5 < Sc < 2000, \quad d_p/d_c < 0.1$$

Para otros valores del número de Reynolds se emplea la ecuación de Wakao y Funazkri (1978):

$$Sh = 2 + 1.1 (Sc)^{1/3} (Re')^{1/2} \quad (34)$$

Los números adimensionales son los siguientes:

$$\text{Número de Sherwood: } Sh = \frac{\kappa_{ij} d_p}{D_{ij}} \quad (35)$$

$$\text{Número de Schmidt: } Sc = \left(\frac{\mu_s}{\rho_s D_{ij}} \right) \quad (36)$$

En lo que respecta a los coeficientes de transferencia de masa, en el caso de sistemas de componentes múltiples, estos están dados por una matriz que se calcula del siguiente modo. En primer lugar se define la matriz R , cuyos componentes son los siguientes:

$$R_{ij} = \frac{y_i}{\kappa_{in}} + \sum_{k=1}^i \frac{y_k}{\kappa_{ik}} \quad (37)$$

$$R_{ij} = -y_i \left(\frac{1}{\kappa_{ij}} - \frac{1}{\kappa_{in}} \right) \quad (38)$$

La inversa de esta matriz, es la matriz de coeficientes de transferencia de masa para bajas velocidades de transferencia de masa (κ).

Las densidades de flujo molar para cada componente vienen dadas por:

$$N_i = J_i + y_i \sum_{j=1}^n N_j \quad ; i=1(1)n \quad (39)$$

o en forma matricial:

$$\underline{N} = \underline{J} + \underline{y} \sum_{j=1}^n N_j \quad (40)$$

En esta expresión, la contribución del flujo difusivo está dada por:

$$\underline{J} = -c_i \underline{K} \frac{dy}{d\eta} \quad (41)$$

Dado que la suma de los flujos difusivos extendida a todas las especies es igual a cero, sólo existen $(n-1)$ flujos difusivos independientes.

Debido a que (κ) depende de la composición, los flujos difusivos en general no serán iguales si se evalúan en uno u otro extremo de la película de difusión.

Balances de Masa en el Interior del Catalizador:

En este proceso están involucradas seis especies químicas (ETB (1), STY (2), O₂ (3), CO₂ (4), H₂O (5) y N₂ (6)), cinco de las cuales participan en las dos reacciones químicas mencionadas.

El balance de masa por componente en el interior del catalizador es el siguiente:

$$\frac{1}{r^2} \frac{dr^2 N_i}{dr} = \rho_s \sum_{k=1}^n v_{ik} R_k \quad i=1(1)6 \quad (42)$$

La estequiometría de las reacciones permite disminuir el número ecuaciones diferenciales que deben ser resueltas. Si se considera al ETB y al STY como componentes de referencia, las ecuaciones correspondientes en términos de densidades de flujo molar son las siguientes:

$$\frac{dN_1}{dz} = -\rho_s R_1 \quad (43)$$

$$\frac{dN_2}{dz} = \rho_s (R_1 - R_2) \quad (44)$$

$$N_1 = \frac{21}{2} N_2 + 10 N_3 \quad (45)$$

$$N_4 = -8(N_1 + N_2) \quad (46)$$

$$N_1 = -5N_1 - 4N_2 \quad (47)$$

$$N_2 = 0.0 \quad (48)$$

Estas ecuaciones deben resolverse con la condición $N_i = 0.0$ en $r=0.0$ para $i=1(1)6$.

Por su parte, existe una importante relación entre los gradientes de composición y las densidades de flujo molar. Para un proceso de difusión y reacción en condiciones isotérmicas e isobáricas el 'dusty-model' es el siguiente:

$$\frac{dC_i}{dz} = -\frac{N_i}{D_{k,i}^e} - \frac{RT}{P_s} \sum_{j=1}^6 \frac{C_j N_j - C_i N_i}{D_{i,j}^e} \quad i=1(1)5 \quad (49)$$

lo que conduce a la necesidad de resolver siete ecuaciones diferenciales en forma simultánea.

Definiendo las siguientes variables adimensionales:

$$\eta = \frac{z}{l_e} \quad (50)$$

$$l_e = \frac{d_p}{6} \quad (51)$$

$$R_1^* = \frac{R_1}{R_{1,s}} \quad (52)$$

$$R_2^* = \frac{R_1 - R_2}{R_{1,s}} \quad (53)$$

$$\frac{1}{D} = \left[\frac{1}{D_{k,1}^e} + \frac{1}{D_{1,2}^e} \right]_s \quad (54)$$

$$\bar{\theta} = \left[\frac{D_{k,1}^e}{D_{1,2}^e} \right]_s \quad (55)$$

$$\sigma_{i,j} = \left[\frac{D_{i,j}^e}{D_{1,2}^e} \right]_s \quad (56)$$

$$\Phi^2 = \left(\frac{d_p}{6} \right)^2 \frac{R_{1,s} \rho_s}{C_{T_s} D} \quad (57)$$

$$C_{T_s} = \frac{P_s}{RT_s} \quad (58)$$

$$\lambda_i = \frac{N_i}{C_{T_s} D} \left(\frac{d_p}{6} \right) \quad (59)$$

$$\pi_i = \frac{C_i}{C_{T_s}} \quad (60)$$

$$\beta_i = \left[\frac{D_{k,i}^e}{D_{1,2}^e} \right]_s \quad (61)$$

las ecuaciones a ser resueltas son:

$$\frac{d\lambda_1}{d\eta} = -\Phi^2 R_1^* \quad (62)$$

$$\frac{d\lambda_2}{d\eta} = \Phi^2 R_2^* \quad (63)$$

$$\frac{d\pi_i}{d\eta} = -\frac{\bar{\theta}}{1+\bar{\theta}} \left[\frac{\lambda_1}{\beta_i} + \sum_{j=1}^6 \frac{\pi_j \lambda_j - \pi_i \lambda_i}{\sigma_{i,j}} \right] \quad i=1(1)5 \quad (64)$$

$$\lambda_3 = \frac{21}{2} \lambda_1 + 10 \lambda_2$$

$$\lambda_4 = -8 \lambda_1 - 8 \lambda_2$$

$$\lambda_5 = -5 \lambda_1 - 4 \lambda_2$$

con condiciones de borde dadas por:

$$\eta = 0.0, \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda_4 = \lambda_5 = \lambda_6 = 0.0$$

$$\eta = 1.0, \pi_i = \left(\frac{C_i}{C_{T_s}} \right)_s$$

Este conjunto de ecuaciones diferenciales se resuelve simultáneamente empleando la técnica de colocación ortogonales sin simetría (Finlayson, 1984). La que ha demostrado muy buenos resultados (Ardissone y 1999(b)).

Los balances de masa en el interior del catalizador definidos de este modo requieren para su resolución conocimiento de la presión, temperatura y composición en la superficie del catalizador. En presencia de resistencias externas a la transferencia de masa y de calor, sólo conocerán las condiciones en el seno de la fase fluida. Se propone, por lo tanto, el siguiente algoritmo para resolver este problema con la información disponible.

Algoritmo

Datos de entrada: temperatura, presión y composición en el seno de la fase fluida. Parámetros característicos del catalizador. Velocidad superficial.

1.- Obtener una estimación de los flujos molares por ETB y STY en la superficie del catalizador.

De los balances de masa en el interior del catalizador ecuaciones (43) y (44), puede verse que las velocidades de reacción promediadas en todo el volumen de la partícula están relacionadas con las densidades de flujo molar por las siguientes ecuaciones:

$$N_1(r_p) = -\frac{d_p}{6} \rho_s \langle R_1 \rangle \quad (65)$$

$$N_2(r_p) = \frac{d_p}{6} \rho_s (\langle R_1 \rangle - \langle R_2 \rangle) \quad (70)$$

Suponiendo como primera aproximación que las reacciones tienen lugar en las condiciones del seno de la fase gaseosa, se pueden emplear entonces las dos ecuaciones anteriores para obtener una primera estimación de N_1 y N_2 . Las densidades de flujo de masa de las especies restantes pueden evaluarse a partir de éstas por medio de las ecuaciones (45) a (48).

2.- Estimación de la temperatura en la superficie T_s .

Con los mismos valores de velocidades de reacción promedio que en el caso anterior, se puede usar la ecuación (14) para obtener una primera estimación de T_s .

3.- Composiciones en la superficie del catalizador.

Habiendo estimado las densidades de flujo molar en el punto 1, el perfil de composiciones en la película de difusión se puede obtener resolviendo las ecuaciones (28) a (31). Aquí hay que hacer un cambio de variables porque lo que se conoce es la composición del seno de la fase gaseosa. Entonces se define $\psi = 1 - \eta$ y se resuelve:

$$\left(\Phi, y_i - \sum_{j=1}^N \Phi_j y_j + \phi_i \right) \quad (71)$$

condición inicial:

$$y_i = \gamma_i \quad \text{para } \psi = 0 \quad (72)$$

Integrando estas ecuaciones con una rutina de Runge-Kutta de cuarto orden, se obtienen los valores de las composiciones en la superficie de catalizador cuando se llega a $\psi = 1$.

4.- Perfil de temperatura

Para tener en cuenta la influencia de la temperatura en los balances de masa de las películas de difusión, simultáneamente a la solución de las ecuaciones (71) se puede ir actualizando la temperatura con la expresión (23), pero en términos de la variable ψ :

$$T(\psi) = T_1 - \frac{e^{\alpha \psi (1-\psi)} - 1}{e^{\alpha} - 1} (T_1 - T) \quad (73)$$

5.- En este punto se dispone de la temperatura y las composiciones en la superficie del catalizador. Con esto se resuelve el dusty-model como se venía haciendo.

La solución va a dar unos nuevos valores para los flujos de todos los componentes en la superficie del catalizador. Con estos se vuelve al punto 2.

Los puntos 2 a 5 se repiten hasta que no se detecten variaciones en los valores de N_1 y N_2 .

Finalmente, una vez evaluadas las temperaturas y composiciones en la superficie del catalizador, se determinan los factores de efectividad intra-partícula y globales definidos de la siguiente manera:

$$\eta_1 = \frac{R_{1i}}{R_{1,s}} \quad \eta_{1i} = \frac{\langle R_{1i} \rangle - \langle R_{2i} \rangle}{R_{1,s} - R_{2,s}} \quad (74,a,b)$$

$$\eta_2 = \frac{R_{2i}}{R_{2,s}} \quad \eta_{2i} = \frac{\langle R_{1i} \rangle - \langle R_{2i} \rangle}{R_{1,s} - R_{2,s}} \quad (74,a,b)$$

Donde:

$\langle R_{1i} \rangle, \langle R_{2i} \rangle$ = velocidades promedio para todo el volumen de la partícula de catalizador

$R_{1,s}, R_{2,s}$ = velocidades de reacción evaluadas en la superficie de la partícula

$R_{1,g}, R_{2,g}$ = velocidades de reacción evaluadas en las condiciones de la fase global

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se estimaron los perfiles de concentración de reactivos y productos y se evalúan los factores de efectividad globales e intra-partícula tomando como base de cálculo las condiciones de temperatura y composición de la fase global generados a partir de la utilización de un modelo pseudohomogéneo unidimensional para el diseño del reactor de producción de estireno.

En la Figura 1 se observan los perfiles de concentración de etilbenceno para tres niveles de conversión como una función de la distancia, desde el seno del fluido hasta el centro de la partícula. Puede verse que el perfil es

prácticamente plano para $X_{ETB}=0$, máximo para $X_{ETB}=0.3$ y que se aplanan para conversiones mayores.

Para diferentes niveles de conversión de etilbenceno se calculan los factores de efectividad y las diferencias de temperatura entre la superficie y la fase global. En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos a partir de la evaluación de los factores de efectividad. Puede verse que para la reacción de oxideshidrogenación, ambos factores, el intra-partícula y el global, disminuyen hasta aproximadamente una conversión del 60%, a partir de la cual comienzan a incrementarse. Esta situación puede justificarse por el hecho de que a conversiones superiores al 60%, la velocidad de la reacción principal se hace cada vez más pequeña debido a la menor cantidad de oxígeno y etilbenceno disponibles.

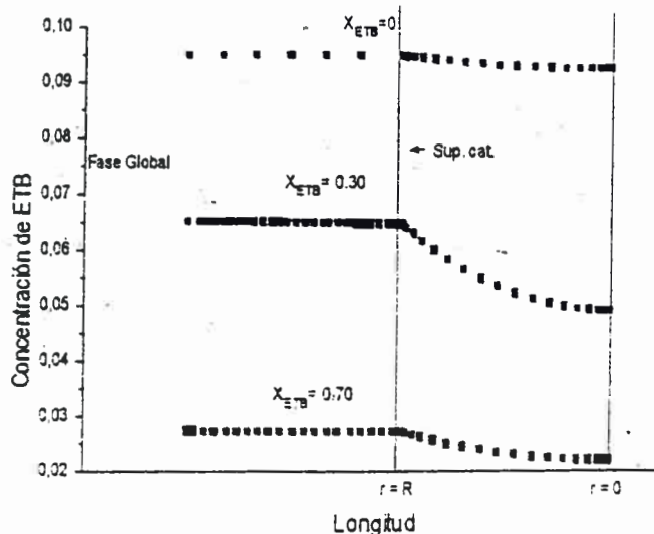


Figura 1: Perfiles de concentración de etilbenceno

Este comportamiento no se observa en los factores de efectividad de la reacción de combustión, los cuales disminuyen constantemente hasta tender a un valor asintótico.

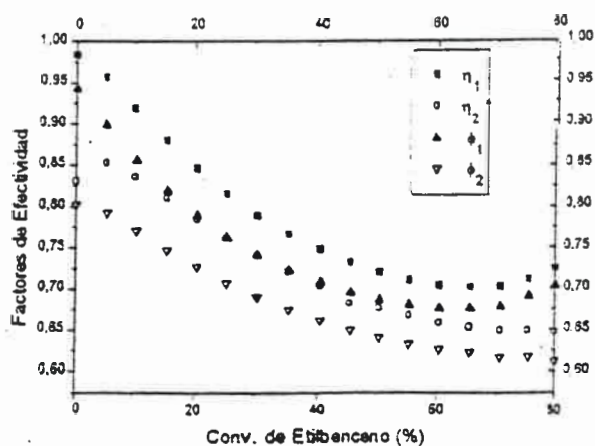


Figura 2: Factores de efectividad en función de la conversión de etilbenceno

En la Figura 3 se muestran los perfiles de temperatura de la fase global (T_b) y de la superficie del catalizador (T_s). El máximo gradiente de temperatura que se observa alcanza aproximadamente a 6°C .

En la figura 4 se muestra la variación relativa porcentual de temperatura definida como:

$$\text{VRP} = \frac{(T_s - T_b)}{T_b} \times 100 \quad (75)$$

Esta magnitud muestra un máximo a aproximadamente 30 % de conversión de ETB, coincidiendo con la máxima generación de energía dentro de la partícula de catalizador.

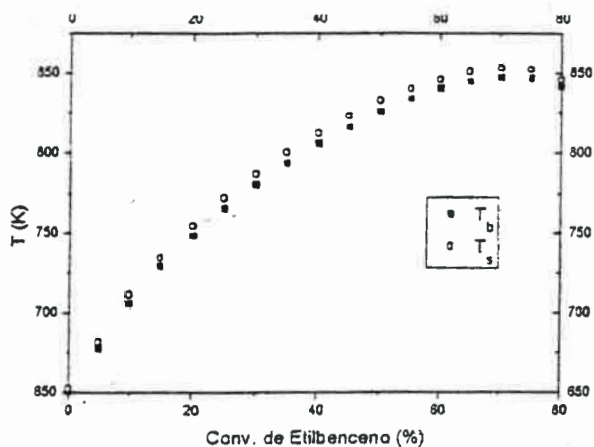


Figura 3: Temperaturas en función de la conversión de etilbenceno

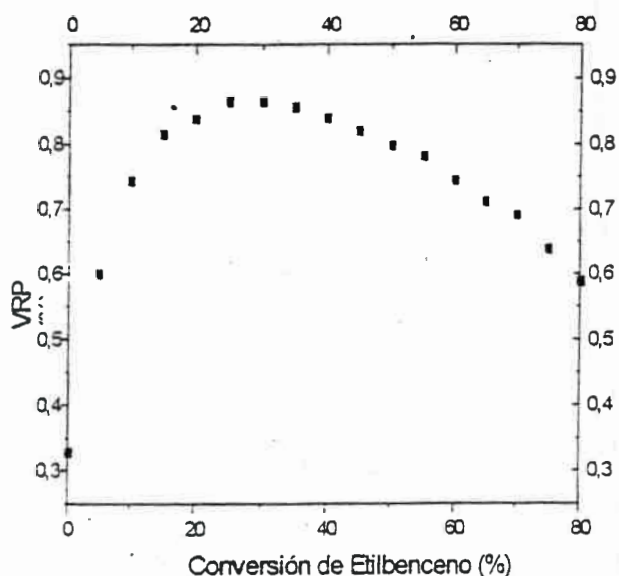


Figura 4: Variación relativa porcentual de la temperatura

CONCLUSIONES

Se ha generado un algoritmo de cálculo que permite la evaluación de los factores de efectividad globales partiendo del conocimiento de la temperatura y las composiciones de la fase global. Desde los valores calculados se infiere la necesidad de tener en cuenta los gradientes externos de composición y temperatura en el diseño del reactor, mediante

la utilización de un modelo heterogéneo. En una contribución se informarán los resultados encontrados en el diseño del reactor considerando los factores de efectividad globales.

NOMENCLATURA

- C_i composición del componente i , kmol m^{-3}
- $D_{k,i}^E$ coeficiente de difusión efectiva de Knudsen del componente i , $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
- $D_{i,j}^E$ coeficiente de difusión molecular efectiva del componente j , $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
- N_i Densidad de flujo molar del componente i , $\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
- R constante de los gases
- R_k velocidad de la reacción química k , kmol/kg cat s
- T_s temperatura de la superficie de la partícula, K
- P_s presión de la superficie de la partícula, kPa
- z coordenada en el interior del catalizador, m
- ρ_s densidad del catalizador, $\text{kg cat. m}^{-3} \text{cat.}$
- $\nu_{i,k}$ coeficiente estequiométrico del componente i en la reacción k

Subíndices:

$i=1$, ETB; $i=2$, STY; $i=3$, O_2 ; $i=4$, CO_2 ; $i=5$, H_2O ; $i=6$, N_2

AGRADECIMIENTO

Los autores de este trabajo agradecen el apoyo económico de la Secretaría de Ciencia y Técnica de UNSL.

REFERENCIAS

- Ackermann, G., 'Wärmeübergang und Molekül-Stoffübertragung im gleichen Feld bei grossen Temperatur-Partialdruckdifferenzen', *Forschungsheft V.D.I.*, 382, 1-16 (1957)
- Ardissone D., Ponzi M., Carrascull A., Castro Luna B., Becerra A., Rivarola J.B.P., "Catalytic oxidehydrogenation of ethylbenzene to styrene. Part VI. Catalysts containing P, Ni and on-Alumina", *Rev. Lat. Ing. Qca. Qca. Apl.*, 17, 157-170, (1987,a)
- Ardissone D., Ponzi M., Carrascull A., Castro Luna B., Rivarola J., "Reaction of combustion and the influence of various diluents in catalytic dehydrogenation from ethylbenzene to styrene", *Rev. Lat. Ing. Qca. Qca. Apl.*, 17, 171-178, (1987,b)
- Ardissone D., Bachiller A., Ponzi M., Orejas J., "Oxidehydrogenation of ethylbenzene to styrene on P-Ni-Mn/Alumina catalysts", *Actas II Emprormer, Florianópolis* (Set. 1999,a)
- Ardissone D., Bachiller A., Orejas J., "Modelo Dusty-Particle. Análisis de su aplicación en la estimación de factores de efectividad en la oxidación de etilbenceno", *Actas II Emprormer Florianópolis* (Set. 1999,b)
- Colquhoun-Lee, I., Stepanek, J. (1974), *Chem. Eng. (London)*, 282, 108
- Cybulski, A., van Dalen, M.J., and van den Berg, P.J., (1975), *Chem. Eng. Sci.*, 30, 1015.
- Gliddon, B.J., Cranfield, R.R. (1970), *Brit. Chem. Eng.*, 15, 481
- Finlayson B.A., "Nonlinear Analysis in Chemical Engineering", Mc Graw-Hill, New York (1980)
- Wakao, N., Funazkri, T. (1978), *Chem. Eng. Sci.*, 33, 1375

ABSTRACT

The inter- and intra - particle mass and heat transfer processes for the catalytic oxydehydrogenation reaction of benzene to styrene are studied. The dusty-gas model is employed to evaluate the intraparticle effectivity factors. Maxwell's equations are employed to describe internal mass transport. The overall effectivity factors, temperature differences and concentration profiles are analyzed.

ISSN 1666-1621

**3rd MERCOSUR CONGRESS ON
PROCESS SYSTEMS ENGINEERING**

**1st MERCOSUR CONGRESS ON
CHEMICAL ENGINEERING**

PROCEEDINGS OF ENPROMER

Volume II

**Chemical Reaction Engineering
Materials Science and Technology
Catalysis
Environmental Engineering**

Organized by:

**Facultad de Ingeniería Química (U.N. del Litoral)
CERIDE (CONICET)
INTEC (U.N. del Litoral - CONICET)
INGAR (CONICET)**

**September 16-20, 2001
Santa Fe, Argentina**

DESIGN OF A REACTOR OF STYRENE PRODUCTION ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF OPERATIVE AND OF DESIGN VARIABLES IN COOLED FIXED BED REACTOR

A. Bachiller¹, M. C. Abello*, J. Orejas**, D. E. Ardissonne
Facultad de Ingeniería y Ciencias Ec.-Soc., UNSL, Av. 25 de Mayo 384. (5730) Villa Mercedes.

*INTEQUI-CONICET-UNSL. Chacabuco y Pedernera. (5700) San Luis.

** Facultad de Ingeniería. UNRC. Ruta 8 Km. 601. (5800) Río Cuarto (Cordoba)
E-mail: alibach@fices.unsl.edu.ar

Abstract: The performance of different reactor configurations for styrene production by ethylbenzene oxidehydrogenation was analyzed taking into account the styrene production and mass of catalyst. The reactor configurations proposed were: 1) a multitubular reactor, cocurrent or countercurrent cooled; 2) two adiabatic and a cooled multitubular reactors, with injection of cold feed or with intermediate cooling. The influence of the feed and coolant inlet temperatures, the coolant flow rate, the number of tubes in the multitubular reactor and the fractions of cold feed injected was analyzed. The comparative analysis among the different configurations showed the convenience of using two adiabatic reactors and a multitubular reactor with intermediate cooling by means of heat exchangers.

Keywords: Reactor Design, Styrene, Ethylbenzene

1. Introduction

The commercial interest for styrene (STY) production is consequence of their extensive employment in the production of plastics, such as polystyrene, and such their applications in the production of synthetic rubber.

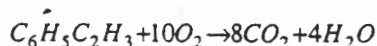
Nowadays, as it happens with other petrochemical products, an expansion of world-wide STY demand exists and according to estimates there will be an increase in the production capacity of 11.4 million annual tons for 1995-2005 period. So, the world-wide annual production capacity will increase to 29.5 million tons by 2005 (Weirauch, 1997).

Styrene production by ethylbenzene (ETB) oxidehydrogenation is an alternative process (Cavani and Trifiró, 1995) with attractive advantages such as: not to present thermodynamics limitations, to be exothermic ($\Delta H = -29.7$ kcal/mol) and to reach higher selectivities to end-product.

Different catalytic systems have been rehearsed in this reaction. In particular, the P-O-Ni-Mn/Al₂O₃ appears to be quite promising catalyst with high conversion, selectivity and stability (Ardissonne et al., 1987 (a), Ardissonne et al., 1987 (b)). On this catalytic system the following reaction scheme consisting of two consecutive steps was proposed



¹To whom correspondence should be addressed



and from a complete kinetic study [Ardissone et al. (2001)], the rate equations could be expressed as:

$$r_1 = \frac{k_1 K_e p_{etb} p_{O_2}^{1/2}}{(1 + K_e p_{etb})} \quad r_2 = \frac{k_2 K_s p_{sty} p_{O_2}^{1/2}}{(1 + K_s p_{sty})} \quad (3), (4)$$

In the present work, the performance of different reactor configurations for STY production by ETB oxidehydrogenation on P-O-Ni-Mn/Al₂O₃ was analyzed, taken into account the STY production and the mass of catalyst.

2. Balance equations

The pseudohomogeneous one-dimensional model used in the present study is based on hypothesis that were considered in several previous contributions. (de Lasa, H.I, 1983).

These hypothesis rely on simplified descriptions of the fixed bed catalytic reactor as they can be outlined as follows: 1) Mass and thermal axial dispersion effects may be neglected. These assumptions are consistent with the findings of several researchers (G. F. Froment et al. 1979), for the range of typical conditions usually encountered in industrial applications of fixed bed catalytic reactors. 2) Partial pressure and temperature gradients between the solid catalyst and the gas stream may be neglected. 3) The axial pressure drop across the bed respect to the total pressure is comparatively small. 4) The physical properties of gas stream and coolant fluid are taken constants. When significant changes occur, due to variations in temperature or chemical composition, average values are estimated to improve the accuracy. 5) The overall heat transfer coefficient U, at the wall of each tube in the multitubular reactor is considered constant.

The conservation equations for steady state and pseudohomogeneous, one-dimensional model are:

$$-\frac{d(C_i u_z)}{dz} + \rho_B \sum_{j=1}^n r_j = 0 \quad (5)$$

$$-\frac{G}{M} \frac{d(C_p T)}{dz} - \rho_B \sum_{j=1}^n (\Delta H_j) r_j - \frac{4U(T - T_R)}{dT} = 0 \quad (6)$$

$$-\frac{dP_T}{dz} = \frac{2f\rho_g u_z^2}{d_p} \quad (7)$$

Energy balance equation for coolant (Borio et al., 1989) is:

$$\frac{dT_R}{dz} = D(T - T_R) \quad (8)$$

$$\text{with: } D = \frac{\pi d_T N_{TUB} U}{W_R C_{pR}} \quad (9)$$

Friction factor and global coefficient U are estimated by Hicks equation and Leva's correlation, respectively.

3. Reactor Configurations and Design Conditions

The following configurations are analyzed: 1) A multitubular reactor cocurrent cooled (MCC). 2) A multitubular reactor countercurrent cooled (MCTC). 3) Two adiabatic and a cocurrent cooled multitubular reactors with injection of cold feed (2LAF). 4) Two adiabatic and a cocurrent cooled multitubular reactors with intermediate cooling (2LAE).

The design is carried out attempting a production of 9 ton STY/h, a feed stream supply 240 kmol ETB/h and atmospheric air. A feeding relationship $O_2/ETB=2$ is to be maintained and an additional flow of N_2 is necessary in order to assure that. Other diluents such as CO_2 and water vapour have been reported, Ardissonne et al., 1987 (b).

The upper limit of operation temperature is 773K. Above it, secondary reactions appear to be important; in addition, catalyst stability is not guaranteed. An inlet pressure of 5 atm. is adopted; if lower, considerable axial pressure drops across the beds take place, as it has been demonstrated by preliminary studies.

Taking into account pressure drop and exothermicity of involved reactions, the adiabatic reactor is 1 m in diameter and multitubular reactor is 0,0254 m in diameter per tube.

Coolant medium is an eutectic mixture of inorganic salts named HITEC. Coolant flow rate depends on the configuration. So, it suffers variation in the range of 68000-150000 kg/h for MCC and MCTC and is fixed at 68000 kg/h for 2LAF and 2LAE.

Balance equations are simultaneously integrated by a Ruge-Kutta 4th order routine.

4. Results and Discussions

For each configuration, the effect of varying inlet feed temperature (T^0), inlet coolant temperature (T^0_R), coolant flow rate (W_R) and the number of tubes of multitubular reactor (N_{TUB}) is studied. In addition to that, it is studied the effect caused by the variation of fractions of injected cold feed in 2LAF. Their influence on ETB conversion (X_{ETB}), global yield to STY (R_{STY}) and reactor lengths (L) is analyzed.

The best operation conditions for each configuration are selected according the restrictions imposed to design and also to the styrene production levels. The parameters selected to compare the configurations under study are the styrene production levels and the efficiency (defined as the ratio: STY production/catalyst mass).

Table 1 summarizes operative conditions and results obtained for all cases.

Multitubular reactor cocurrent cooled. There is a coincidence between the results obtained and those reported in the bibliography (Borio et al., 1989): the best operation conditions occur when $T^0=T^0_R$ and the temperature profiles are verified. Figure 1 shows temperature profiles.

Multitubular reactor countercurrent cooled. The results of design indicate that it is necessary to use coolant flow rates higher than 85000 kg/h. Figure 2, so as to avoid temperature raise beyond permissible limits (runaway).

Figure 3 shows X_{ETB} and R_{STY} as a function of W_R , for two levels of T^0 and T^0_R and two N_{TUB} . For each group of variables, a maximum is obtained in X_{ETB} and R_{STY} . An absolute maximum is obtained when $T^0=580K$, $T^0_R=590K$, $N_{TUB}=5000$ and $W_R=79000$ kg/h. Figure 4 shows temperature profiles for selected conditions.

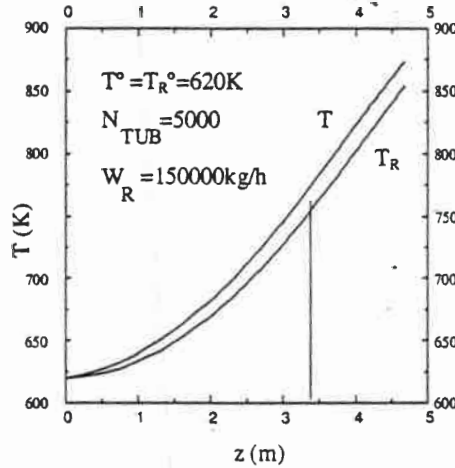


Fig. 1: Temp. Profile for MCC

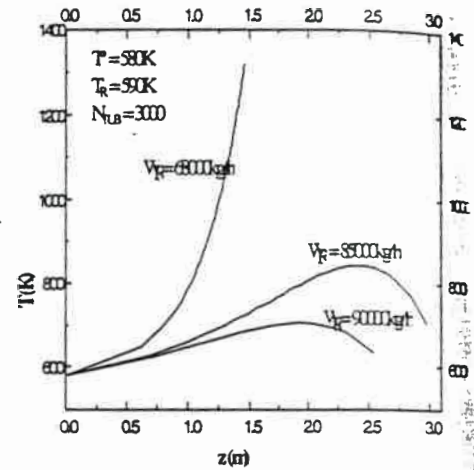
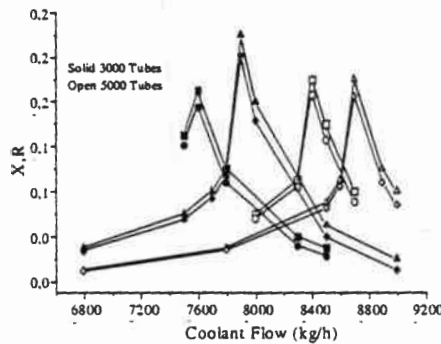
Fig. 2: Influence of W_R on temp. of reactor

Fig. 3: Influence of coolant flow on X_{ETB}, R_{STY}
 $T^0=580K, T_R=590K$ (■) X_{ETB} , (●) R_{STY} ; $T^0=600K,$
 $T_R=610K$ (▲) X_{ETB} , (◆) R_{STY}

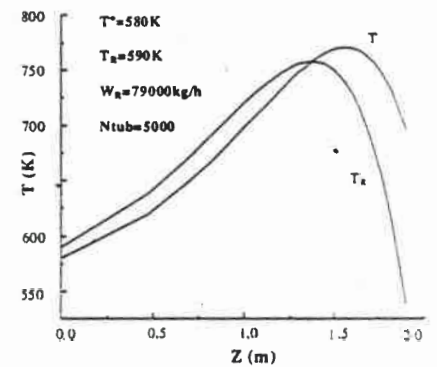


Fig. 4: Temp. Profile for MCTC

Two adiabatic and a cocurrent cooled multitubular reactors with injection of cold feed. Figure 5 shows the results obtained varying the injection of cold feed in each bed (α, β : fractions feed to the 2nd and 3rd bed, respectively), maintaining the rest of the variables with constant values. It can be appreciated that the best R_{STY} for the global process are obtained in $\alpha=0,3$ and $\beta=0,3$, and $\alpha=0,4$ and $\beta=0,2$. Figure 6 shows the variation of the length of the reactors according to different values of α and β . Figure 7 shows the profiles of temperatures, for selected conditions.

Two adiabatic and a cocurrent cooled multitubular reactors with intermediate cooling. The results show that the length of each reactor seems to be in inverse proportion of the inlet feed temperature of the gases. For the two adiabatic beds, the ETB conversions obtained diminish in a

amount when there is an increase in the inlet feed temperature. Figure 8 shows the profiles of temperatures in each reactor for selected conditions.

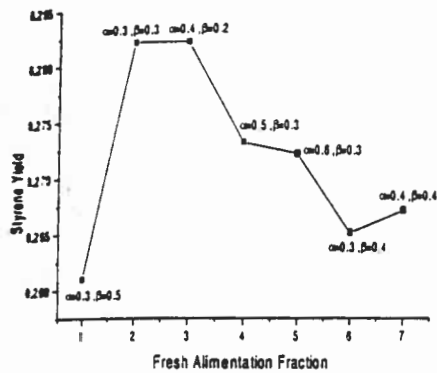


Fig. 5: Influence of α, β

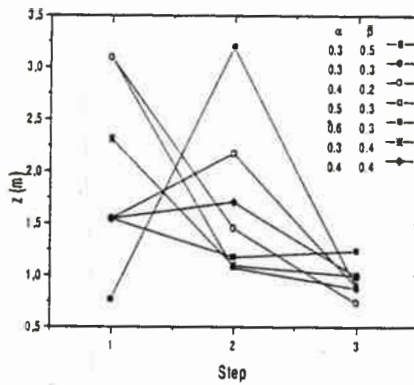


Fig. 6: Length of reactors for different α, β

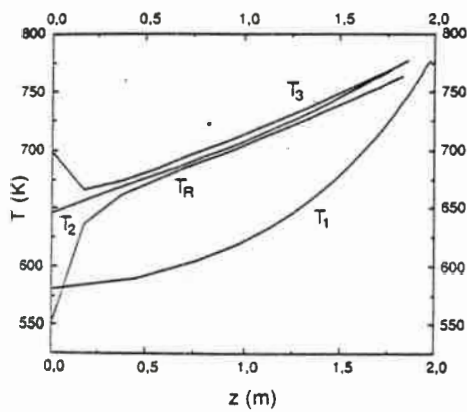


Fig. 7: Temp. Profiles for 2LAF

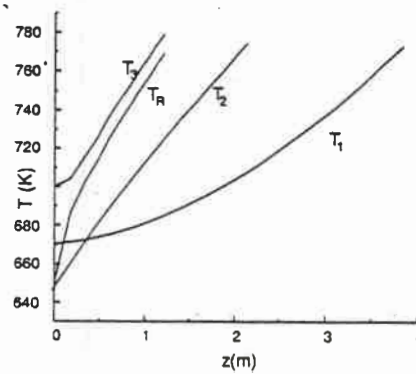


Fig. 8: Temp. Profiles for 2LAE

Table 1: Selected conditions and results

Variable	MCC	MCTC	2LAF	2LAE
T_1° (K)	620	580	580	670
T_2° (K)	-	-	645	650
T_3° (K)	-	-	698	700
T_R° (K)	620	540	550	650
T_R (K)	750	590	760	770
N_{TUB}	5000	5000	3000	3000
W_R (kg/h)	150000	79000	68000	68000

Table 1 (cont)

α, β	-	-	0.4;0.4	
L ₁ (m)	3.40	1.90	1.97	3.83
L ₂ (m)	-	-	1.86	2.15
L ₃ (m)	-	-	1.83	1.21
X _{ETB} (1)	0.33	0.24	0.23	0.20
X _{ETB} (2)	-	-	0.24	0.30
X _{ETB} (3)	-	-	0.312	0.40
R _{STY}	0.283	0.241	0.266	0.344
Prod. (tonSTY/h)	7.06	6	6.60	8.60
Eficiencia	0.60	0.92	0.83	0.95

5. Conclusions

The comparative analysis on configurations being presented shows that the 2LAE configuration allows to reach the biggest production level and efficiency. However, for a final selection of optimal configuration it is necessary to simulate the complete process, including the disposing of feeding, separation of products, recycle of reagent without converting, etc. On the other hand, an economic analysis is indispensable for carrying out this project. Both considerations beyond the scope of this work.

References

- Ardissone, D., Ponzi, M., Carrascull, A., Castro Luna, A., Becerra, A., Rivarola, J.B.P., (1987a). Catalytic oxidehydrogenation from ethylbenzene to styrene. Part VI: Catalysts containing P, Ni and Mn on Alumina. *Rev. Lat. Ing. Qca. Qca. Aplic.* 17,157-170
- Ardissone, D., M. Ponzi, A. Carrascull, A. Castro Luna, J. Rivarola (1987b). Reaction of combustion and the influence of various diluents in catalytic oxidehydrogenation from ethylbenzene to styrene. *Rev. Lat. Ing. Qca. Qca. Aplic.* 17 : 171-178
- Ardissone D., Bachiller A., Ponzi M., Orejas J. (2001). Oxidehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene on P-O-Ni-Mn Catalyst. *Reaction Kinetics and the Development and Operation of Catalytic Processes*. Elsevier. G.F. Froment and K.C. Waugh, Editors.
- Borio D., Gatica J., Porras J.(1989) "Wall-cooled Fixed Bed Reactors: Parametric Sensitivity as a Design Criterion". *AIChE Journal*, Vol. 35, No. 2.
- Cavani F. and F. Trifiró, (1995). Alternative processes for the production of monomers: an example: the production of styrene. *Appl. Catal. A. General* 133, 219-239
- De Lasa, H.I. (1983). Application of the pseudoadiabatic operation to catalytic fixed-bed reactor. *Can. J. Chem. Eng.* 61,710.
- Froment, G.F. and Bischoff, K.B. (1979). Chemical Reactor Analysis and Design, *John Wiley* .N.Y..
- Weirauch, W., (March 1997). H P Impact, *Hydrocarbon Processing*, 23-29

Acknowledgments

This work was carried out with the support of Secretaría de Ciencia y Técnica, UNSL and CONICET - Argentina. Dr. J. Orejas wish to thank the support given by the Secretaría de Ciencia y Técnica UNRC and by the Agencia Córdoba Ciencia (ACC) - Argentina.



**II Congresso de
Engenharia de Processos do MERCOSUL**

**II Congreso de
Ingeniería de Procesos del MERCOSUR**

30 de Agosto a 02 de Setembro de 1999
Florianópolis - Santa Catarina - Brasil

**TRABALHOS APRESENTADOS
TRABAJOS PRESENTADOS**

DEPARTAMENTO DE ENG. QUÍMICA E ENG. DE ALIMENTOS
CENTRO TECNOLÓGICO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA



II Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL
30 de Agosto a 02 de Setembro de 1999
Florianópolis - Santa Catarina - Brasil

T229-Modelo "Dusty-Gas": Análisis de su Aplicación en la Estimación de Factores de Efectividad en la Oxideshidrogenación de Etilbenceno

Daniel E. Ardisson, Joaquín Orejas**

(*) FICES - UNSL. Av. 25 de Mayo 384, (5730) V. Mercedes.

e-mail: danard@fices.unsl.edu.ar

(**)UNRC, Fac. de Ingeniería. Ruta Nac. 36, Km 601, (5800) Río Cuarto. Argentina.

e-mail: jorejas@ing.unrc.edu.ar

Resumo:

Se analiza la utilización del modelo "Dusty gas" al cálculo de los factores de efectividad para la reacción de oxideshidrogenación catalítica de etilbenceno (ETB) a estireno (STY). Se desarrollan las ecuaciones de balances, se propone un método de solución de las mismas y se analizan los resultados obtenidos. Elnashaie y Elshishini (1993) describen un algoritmo numérico secuencial para resolver este tipo de modelo. Su implementación para resolver este problema en particular no ha dado buenos resultados. El algoritmo que se ha empleado en el presente trabajo consiste en resolver en forma simultánea todas las ecuaciones diferenciales empleando la técnica de colocación ortogonal global sin simetría (Finlayson (1984)). Esto genera un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales que se resuelve empleando la rutina ZSPOW de la librería IMSL. Se ha desarrollado un programa en lenguaje FORTRAN que permite trabajar hasta con 18 puntos internos de colocación. *Resultados:* Los resultados que se informan fueron obtenidos para los siguientes valores de composición de los reactivos (% v/v): STY= 7.9, O₂= 15.9, N₂= 76.2. La Fig. 1 muestra los perfiles de concentración para ETB y STY en el interior de una partícula de catalizador de 0.0025 m de diámetro, observándose que los efectos de las limitaciones de transferencia de masa se acentúan con el aumento de la temperatura o de la presión. El efecto de la temperatura sobre los factores de efectividad para ETB y STY se muestra en la Fig. 2, para dos presiones de operación diferentes. Las velocidades de ambas reacciones aumentan con el aumento de la temperatura y de la presión, siendo más sensible a estas variables la reacción principal. En consecuencia η_1 disminuye continuamente con el aumento de temperatura y lo hace en forma mas

II Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL
 30 de Agosto a 02 de Setembro de 1999
 Florianópolis - Santa Catarina - Brasil

pronunciada cuando se aumenta la presión. Por su parte η_2 presenta un máximo típico de reacciones en serie, que se presenta entorno de las condiciones a partir de las cuales la composición de STY comienza a favorecer la reacción secundaria. El cociente entre ambos factores de efectividad (η_2/η_1) es proporcional en este caso ($R_{2,S} = 0.0$) a una selectividad media de STY respecto de ETB. Puede deducirse de la Fig. 2 que a presión constante dicha selectividad aumenta con la temperatura y que la disminución de presión aumenta su valor para una temperatura dada. La selectividad en STY se ve favorecida por altas temperaturas y por bajas presiones, al menos para el rango de condiciones que se han considerado. El efecto de la temperatura sobre la selectividad diferencial puede observarse en la Fig. 3. También se muestran las predicciones realizadas considerando un modelo simplificado en el cual se supone una difusión efectiva de todos los componentes, en el componente en exceso (N_2). Esta simplificación introduce errores que se hacen más importantes a medida que se disminuye la temperatura.

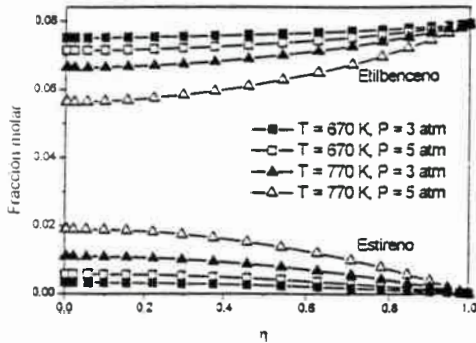


Figura 1: perfiles de composición

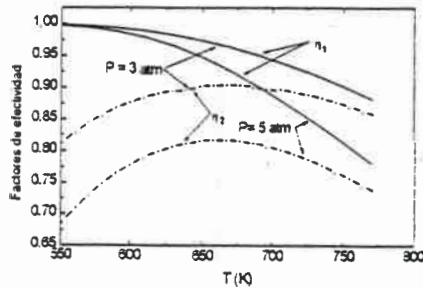


Figura 2: efectos de la temperatura y la presión sobre los factores de efectividad



II Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL
30 de Agosto a 02 de Setembro de 1999
Florianópolis - Santa Catarina - Brasil

Conclusiones: El modelo "dusty gas" provee una forma precisa de estimar los factores de efectividad, perfiles de concentración, velocidades y selectividades instantáneas dentro de la partícula de catalizador. La simplificación del problema considerando sólo una difusión efectiva en nitrógeno, conduce a una sobreestimación importante en la selectividad de la reacción. En las condiciones que se han analizado la producción de STY se ve favorecida por altas temperaturas y bajas presiones.

Referencias:

- Elnashaie, S.S.E.H., S.S. Elshishini, "Modelling, Simulation and Optimization of Industrial Fixed Bed Catalytic Reactors", Gordon and Breach Science Publishers, USA, 1993
Finlayson, B.A., "Nonlinear Analysis in Chemical Engineering", McGraw-Hill, New York. (1980)

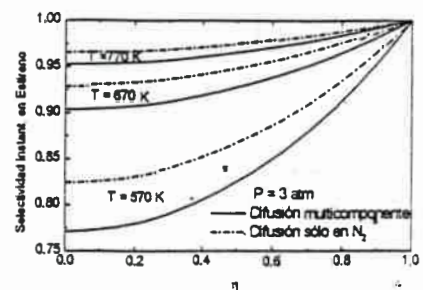


Figura 3: perfiles de selectividad diferencial



II Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL
30 de Agosto a 02 de Setembro de 1999
Florianópolis - Santa Catarina - Brasil

T232 - Oxideshidrogenacion Catalitica de Etilbenceno a Estireno Análisis Cinético de la Reacción sobre Catalizadores de P-O-Ni-Mn

Daniel Ardissonne, Alicia Bachiller, Marta Ponzi, Joaquin Orejas(*)

Facultad de Ingeniería y Ciencias Económico-Sociales. UNSL - INTEQUI -
CONICET.

Av. 25 de Mayo 384. (5730) Villa Mercedes (S.L.), ARGENTINA.

e-mail: danard@fices.unsl.edu.ar

(*)UNRC, Fac. de Ingeniería. Ruta Nac. 36, Km 601, (5800) Río Cuarto. Argentina.

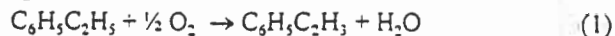
e-mail: jorejas@ing.unrc.edu.ar

Resumen:

En el presente trabajo se analiza el modelado cinético de la reacción de oxideshidrogenación de etilbenceno (ETB) a estireno (STY) sobre catalizadores de P-O-Ni-Mn soportados sobre alúmina(1). Se diseñó y construyó un equipo experimental de flujo, operado en estado estacionario con el fin de obtener los datos necesarios para todas las reacciones presentes en el sistema, sobre la base de una programación experimental factorial en tres niveles. Se propusieron diferentes modelos cinéticos considerando la experiencia previa y la información bibliográfica disponible. Se desarrollaron y probaron varias ecuaciones de velocidad del tipo Hougen-Watson. Para el análisis cinético de los datos se utilizó el método integral (2). Los parámetros se estimaron por medio de regresión no lineal usando el algoritmo OPTNOV, ajustando los datos para todas las temperaturas simultáneamente. Se determinaron por lo tanto, factores de frecuencia, energías de activación, factores pre-exponenciales y calores de adsorción en una sola etapa. Las ecuaciones de continuidad para cada componente se integraron mediante una rutina de Runge Kutta de cuarto orden. La discriminación entre los modelos rivales se basó en la calidad del ajuste tanto como en el significado fisicoquímico de los parámetros estimados (3).

Las reacciones consideradas son:

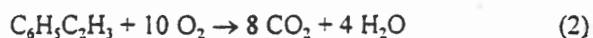
I.- Oxideshidrogenación de ETB





II Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL
30 de Agosto a 02 de Setembro de 1999
Florianópolis - Santa Catarina - Brasil

- Oxidación total de STY :



El modelo cinético finalmente seleccionado es:

$$r_1 = \frac{k_1 K_E p_E p_O^{1/2}}{(1 + K_E p_E)} \quad (3)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_S p_S p_O^{1/2}}{(1 + K_S p_S)} \quad (4)$$

Siendo:

p_O = Presión parcial de Oxígeno {atm}

p_E = Presión parcial de Etilbenceno {atm}

p_S = Presión parcial de Estireno {atm}

Estas ecuaciones surgen de suponer a la reacción química superficial como etapa limitante de la velocidad. Los valores de los parámetros estimados son los siguientes:

$$k_1 = 1,853 \cdot 10^8 \exp(-14562,8/T) \quad \{\text{kmol}/\text{k}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{atm}^{0,5}\}$$

$$K_E = 3,74 \cdot 10^{-6} \exp(7974,0/T) \quad \{\text{atm}^{-1}\}$$

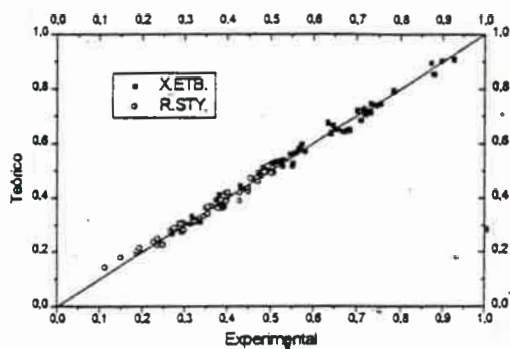
$$k_2 = 2,594 \cdot 10^5 \exp(-10183,7/T) \quad \{\text{kmol}/\text{k}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{atm}^{0,5}\}$$

$$K_S = 1,608 \cdot 10^{-9} \exp(13625,4/T) \quad \{\text{atm}^{-1}\}$$

La figura muestra los valores experimentales de la conversión de ETB y el rendimiento en STY vs los valores estimados con el modelo.



II Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL
30 de Agosto a 02 de Setembro de 1999
Florianópolis - Santa Catarina - Brasil



Referencias Bibliográficas:

- (1) D. Ardisson, M. Ponzi, A. Carrascull, A. Castro Luna, A. Becerra, J. Rivarola. Rev. Latinoam. Ing. Quim. Quim. Apl. 17:157-170 (1987).
- (2) G. Froment. Aiche Journal, 21, 1041 (1975)
- (3) M. Boudart, D.E. Mears and M.A. Vanice. Ind. Chim. Belge, 32, 281 (1967)

TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS NACIONALES



XII Jornadas Argentinas de Catálisis

ACTAS

Bahía Blanca, 22-25 de Octubre de 2001

Organizado por:

CONACA

Grupos de Catálisis y Reactores Químicos

(PLAPIQUI)

DISEÑO DE UN REACTOR DE PRODUCCIÓN DE ESTIRENO. ESTUDIO COMPARATIVO PARA UNA CONFIGURACIÓN CON ENFRIAMIENTO ENTRE ETAPAS

A. BACHILLER, M. C. ABELLO*, J. OREJAS**, D. E. ARDISSONE

FACULTAD DE INGENIERÍA Y CIENCIAS ECONÓMICO-SOCIALES, UNSL,
AV. 25 DE MAYO 384. (5730)VILLA MERCEDES (SAN LUIS)

*INTEQUI-CONICET-UNSL. CHACABUCO Y PEDERNERA. (5700)SAN LUIS.

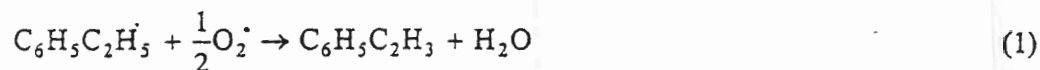
** FACULTAD DE INGENIERÍA. UNRC. RUTA 8 Km. 601. (5800) RÍO CUARTO
E-mail: alibach@fices.unsl.edu.ar

RESUMEN

Se analiza la performance de un reactor de producción de estireno por oxideshidrogenación de etilbenceno. Para una configuración compuesta por dos lechos adiabáticos y un multitubular refrigerado en co-corriente, se proponen dos formas de enfriamiento entre etapas: 1) inyección de alimentación fresca; 2) extracción intermedia de calor.

INTRODUCCION

Distintos sistemas catalíticos han sido ensayados para la reacción de oxideshidrogenación de etilbenceno (ETB) a estireno (STY). En particular, el catalizador P-O-Ni-Mn/Al₂O₃ aparece como el más promisorio en cuanto a conversión, selectividad y estabilidad (Ardissone y col, 1987(a), Ardissonne y col, 1987(b)). Para este sistema catalítico se propuso el siguiente esquema de reacción consistente en dos pasos consecutivos:



y desde un estudio cinético completo se derivaron las ecuaciones de velocidad (Ardissone y col (2001)).

En el presente trabajo se analiza la performance del reactor para las dos formas de enfriamiento propuestas, teniendo en cuenta la producción de STY y la masa de catalizador.

ECUACIONES Y CONDICIONES DE DISEÑO

Las ecuaciones para el modelo pseudohomogéneo uni-dimensional usado en el presente trabajo son:

$$-\frac{GC_p}{M} \frac{d(T)}{dz} - \rho_B \sum_{j=1}^n (\Delta H_j) r_j - \frac{4U(T-T_R)}{d_T} = 0 \quad (3)$$

$$-\frac{d(C_i u_z)}{dz} + \rho_B \sum_{j=1}^n r_j = 0 \quad -\frac{dP_T}{dz} = \frac{2f \rho_g u_z^2}{d_p} \quad (4),(5)$$

El balance de energía para el refrigerante (Borio y col, 1989), es:

$$\frac{dT_R}{dz} = D(T - T_R); \text{ con } D = \frac{\pi d_T N_{TUB} U}{W_R C_{pR}} \quad (5),(7)$$

El factor de fricción y el coeficiente global U se evalúan mediante la ecuación de Hicks y la correlación de Leva, respectivamente. Las ecuaciones de balance se integran simultáneamente utilizando una rutina de Runge-Kutta de cuarto orden.

Se realiza el diseño proponiendo una producción de 9 tonSTY/h con un flujo de alimentación de 240 kmol de ETB/h. La relación O_2/ETB en la alimentación es constante e igual a 2. La temperatura máxima admisible es 773 K. La presión de alimentación se adopta en 5 atm. El refrigerante seleccionado es la mezcla eutéctica de sales inorgánicas HITEC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los dos casos analizados se estudia la influencia sobre la conversión de ETB (X_{ETB}), el rendimiento global a STY (R_{STY}) y la longitud de los lechos (L), de la temperatura de entrada de los reactivos (T^o), la temperatura de entrada del refrigerante (T_R^o) y número de tubos en el multitubular (N_{NTUB}). Para enfriamiento por inyección de alimentación fresca se analiza también el efecto de variar las fracciones adicionadas a la segunda y tercer etapa (α, β).

Las mejores condiciones de operación se seleccionan teniendo en cuenta las restricciones impuestas para el diseño. Como parámetros de comparación se selecciona la eficiencia, definida como la relación *producción (ton/h)/masa de catalizador (ton)*. La Tabla 1 resume las condiciones de operación y los resultados obtenidos en ambos casos.

Dos lechos adiabáticos seguidos de un multitubular con alimentación fresca intermedia (2LAF). En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos variando las fracciones α y β , manteniendo constantes las demás condiciones. Los mayores R_{STY} para el proceso global se obtienen para $\alpha=0.3$ y $\beta=0.3$ y $\alpha=0.4$ y $\beta=0.2$. Las fracciones alimentadas afectan notablemente la longitud del primer lecho.

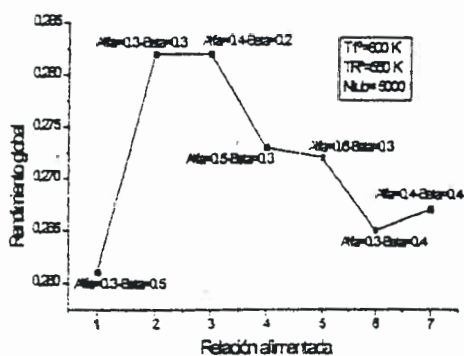


Figura 1

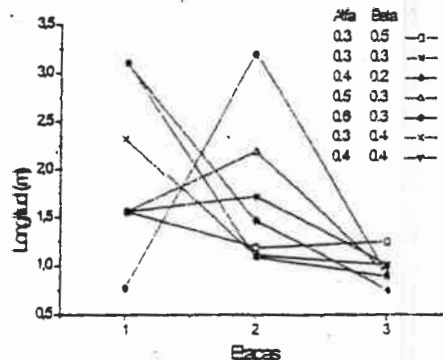


Figura 2

Para las fracciones seleccionadas previamente la longitud del primer lecho es 3.5 a 4 veces mayor que la del multitubular y 2 a 2.8 veces mayor que la del segundo lecho adiabático. En la figura 2 se observa cómo varía la longitud de los lechos para los distintos valores de α y β . La figura 3 muestra el perfil de temperaturas en cada una de las etapas, para las condiciones seleccionadas.

Dos lechos adiabáticos seguidos de un multitubular con extracción intermedia de calor (2LAE). Los estudios realizados determinan una relación inversa entre la longitud de cada lecho y la temperatura de entrada de los gases a los mismos; asimismo, para los dos lechos adiabáticos las conversiones de ETB alcanzadas disminuyen ligeramente al aumentar la temperatura de entrada de la mezcla. En la figura 4 se muestran los perfiles de temperaturas en cada etapa para las condiciones seleccionadas.

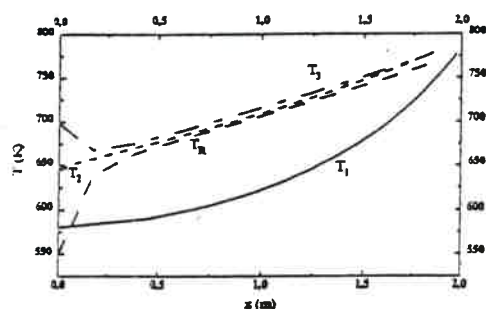


Figura 3

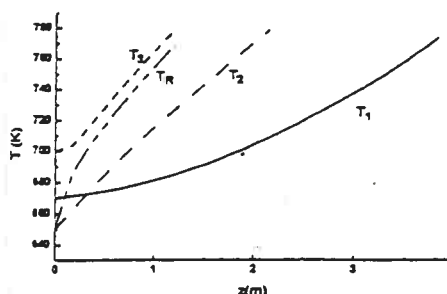


Figura 4

Tabla 1 : Condiciones operativas y resultados de la simulación

Cond. Op.	2LAF	2LAE	Resultados	2LAF	2LAE
T_1° (K)	580	670	L_1, L_2, L_3 (m)	1.97, 1.86, 1.83	3.83, 2.15, 1.21
T_2° (K)	645	650	$X_{ETB}(1),(2),(3)$	0.23, 0.24, 0.31	0.20, 0.30, 0.40
T_3° (K)	698	700	R_{STY}	0.266	0.344
T_R° (K)	550	650	Prod. (ton _{STY} /h)	6.60	8.60
N_{TUB}	3000	3000	Eficiencia	0.83	0.95
α, β	0.4; 0.4	1			

CONCLUSIONES

Visto los resultados, la configuración 2LAE alcanza una eficiencia superior a 2LAF. Asimismo satisface aproximadamente el 95 % de la producción prevista. Sin embargo para la selección final de la configuración más adecuada es necesario simular el proceso completo, incluyendo el acondicionamiento de la alimentación, separación de productos y reciclo de reactivo sin convertir. Por otra parte un análisis económico resulta imprescindible. Ambas consideraciones escapan al alcance del presente trabajo.

Bibliografía

- Ardissone, D., Ponzi, M., Carrascull, A., Castro Luna, A., Becerra, A., Rivarola, J.B.P., "Catalytic oxidehydrogenation from ethylbenzene to styrene. Part VI: Catalysts containing P, Ni and Mn on Alumina". Rev. Lat. Ing. Qca. Qca. Aplic. 17, 157-170 (1987a).
- Ardissone, D., M. Ponzi, A. Carrascull, A. Castro Luna, J. Rivarola. "Reaction of combustion and the influence of various diluents in catalytic oxidehydrogenation from ethylbenzene to styrene". Rev. Lat. Ing. Qca. Qca. Aplic. 17 : 171-178 (1987b).
- D. Ardissone, A. Bachiller, M. Ponzi, J. Orejas. "Oxidehydrogenation of ethylbenzene to styrene on P-O-Ni-Mn catalyst". Reaction Kinetics and the Development and Operation of Catalytic Processes. Elsevier, 2001, G.F. Froment and K.C. Waugh, Editors.
- Borio D., Gatica J., Porras J. (1989) "Wall-cooled Fixed Bed Reactors: Parametric Sensitivity as a Design Criterion". *AIChE Journal*, Vol. 35, No. 2.

ACTAS

XI JORNADAS ARGENTINAS DE CATÁLISIS

San Luis, 28 de septiembre al 1 de octubre de 1999

ORGANIZAN

Grupo de Catálisis - INTEQUI - CONACA

MODELO "DUSTY-GAS": ANÁLISIS DE SU APLICACIÓN EN LA ESTIMACIÓN DE FACTORES DE EFECTIVIDAD EN LA OXIDESHIDROGENACIÓN DE ETILBENCENO

Daniel E. Ardisson*, Alicia Bachiller*, Joaquín Orejas**

(*) FICES - UNSL. Av. 25 de Mayo 384, (5730) V. Mercedes. e-mail: danard@fices.unsl.edu.ar

(**) UNRC, Fac. de Ingeniería. Ruta Nac. 36, Km 601, (5800) Río Cuarto. Argentina. e-mail: jorejas@ing.unrc.edu.ar

Se analiza la utilización del modelo "Dusty gas" al cálculo de los factores de efectividad para la reacción de oxideshidrogenación catalítica de etilbenceno (ETB) a estireno (STY). Se desarrollan las ecuaciones de balances, se propone un método de solución de las mismas y se analizan los resultados obtenidos.

INTRODUCCIÓN

Los principios de transferencia de momento en los modelos de arreglo capilar producen relaciones de flujo para diferentes modos de transporte cuando domina solo un mecanismo simple, esto es, se ignora el efecto de los otros. Sin embargo, en ciertas condiciones, todos los tipos de mecanismos de transporte pueden ser significativos y debe desarrollarse una relación de flujo general combinando a todos ellos.

El modelo "Dusty gas" considera que el medio poroso está constituido por partículas fijas y distribuidas uniformemente en un espacio conocido como "dust" y esas partículas "dust" son tratadas como componentes de una mezcla gaseosa. El modelo separa el problema de transporte en tres partes independientes: 1) Difusión, 2) Flujo viscoso, 3) estructura del medio poroso.

Las ventajas de este modelo pueden resumirse del siguiente modo: a) tratamiento de los diferentes aspectos del flujo sobre bases teóricas fuertes, b) la estructura del medio se considera como un problema independiente y por lo tanto la solución general para el flujo y la difusión se pueden obtener de manera independiente, c) los tres tipos de difusión se pueden combinar fácilmente, d) se pueden obtener fácilmente los efectos de la presión y la composición sobre los coeficientes de difusión, e) las relaciones entre los distintos fenómenos presentes se puede obtener fácilmente.

DESARROLLO DEL MODELO

La producción de estireno por oxideshidrogenación catalítica de etilbenceno sobre catalizadores de P-O-Ni-Mn (Ardisson, 1987) tiene lugar por medio de las siguientes reacciones químicas:

$C_6H_5C_2H_5 + 1/2 O_2 \rightarrow C_6H_5C_2H_3 + H_2O$; $C_6H_5C_2H_5 + 10 O_2 \rightarrow 8 CO_2 + 4 H_2O$ En este proceso están involucradas seis especies químicas (ETB, O_2 , STY, H_2O , CO_2 y N_2), cinco de las cuales participan en las dos reacciones químicas mencionadas.

El balance de masa por componente en el interior del catalizador es el siguiente:

$$\frac{dN_i}{dz} = \rho_s \sum_{k=1}^6 v_{i,k} R_k, \quad i=1(1)6$$

La estequiometría de las reacciones permite disminuir el número ecuaciones diferenciales que deben ser resueltas. Si se considera al etilbenceno y al estireno como componentes de referencia, las ecuaciones correspondientes en términos de densidades de flujo molar son las siguientes:

$$\frac{dN_1}{dz} = -\rho_s R_1, \quad \frac{dN_2}{dz} = \rho_s (R_1 - R_2), \quad N_3 = \frac{21}{2} N_1 + 10 N_2, \quad N_4 = -8(N_1 + N_2),$$

$$N_5 = -5N_1 - 4N_2, \quad N_6 = 0.0$$

Estas ecuaciones deben resolverse con la condición $N_i=0.0$ en $z=0.0$ para $i=1(1)6$.

Por su parte, existe una importante relación entre los gradientes de composición y las densidades de flujo molar:

$$\frac{dC_i}{dz} = -\frac{N_i}{D_{k,i}^E} - \frac{RT}{P_s} \sum_{j=1}^6 \frac{C_j N_i - C_i N_j}{D_{i,j}^E}, \quad i=1(1)5, \text{ lo que conduce a la}$$

necesidad de resolver siete ecuaciones diferenciales en forma simultánea.

Definiendo las siguientes variables adimensionales:

$$\eta = \frac{z}{l_E}, \quad l_E = \frac{d_p}{6}, \quad R_1^* = \frac{R_1}{R_{1,s}}, \quad R_2^* = \frac{R_1 - R_2}{R_{1,s}}, \quad \frac{l}{D} = \left[\frac{1}{D_{K,1}^E} + \frac{1}{D_{1,2}^E} \right]_s, \quad \bar{\theta} = \left[\frac{D_{K,1}^E}{D_{1,2}^E} \right]_s, \quad \sigma_{i,j} = \left[\frac{D_{1,j}^E}{D_{1,2}^E} \right]_s,$$

$$\Phi^2 = \left(\frac{d_p}{6} \right)^2 \frac{R_{1,s} \rho_s}{C_{TS} D}, \quad C_{TS} = \frac{P_s}{RT_s}, \quad \lambda_i = \frac{N_i}{C_{TS} D} \left(\frac{d_p}{6} \right), \quad \pi_i = \frac{C_i}{C_{TS}}, \quad \beta_i = \left[\frac{D_{K,i}^E}{D_{1,2}^E} \right]_s$$

las ecuaciones a ser resueltas son:

$$\frac{d\lambda_1}{d\eta} = -\Phi^2 R_1^*, \quad \frac{d\lambda_2}{d\eta} = \Phi^2 R_2^*, \quad \frac{d\pi_i}{d\eta} = -\frac{\bar{\theta}}{1+\bar{\theta}} \left[\frac{\lambda_1}{\beta_i} + \sum_{j=1}^6 \frac{\pi_j \lambda_j - \pi_i \lambda_j}{\sigma_{i,j}} \right], \quad i=1(1)5, \quad \lambda_3 = \frac{21}{2} \lambda_1 + 10 \lambda_2,$$

$$\lambda_4 = -8\lambda_1 - 8\lambda_2, \quad \lambda_5 = -5\lambda_1 - 4\lambda_2$$

con condiciones de borde dadas por:

$$\eta = 0.0, \quad \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda_4 = \lambda_5 = \lambda_6 = 0.0 \quad \eta = 1.0, \quad \pi_i = \left(\frac{C_i}{C_{TS}} \right)_s$$

Elnashaie y Elshishini (1993) describen un algoritmo numérico secuencial para resolver este tipo de modelo. Su implementación para resolver este problema en particular no ha dado buenos resultados. El algoritmo que se ha empleado en el presente trabajo consiste simplemente en resolver en forma simultánea todas las ecuaciones diferenciales empleando la técnica de colocación ortogonal global sin simetría (Finlayson (1984)). Esto genera un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales que se resuelve empleando la rutina ZSPOW de la biblioteca IMSL. Se ha desarrollado un programa en lenguaje FORTRAN que permite trabajar hasta con 18 puntos internos de colocación.

Los factores de efectividad para ETB y STY y la selectividad diferencial de STY respecto de ETB se evalúan mediante las siguientes expresiones:

$$\eta_1 = \frac{\langle R_1 \rangle}{R_{1,s}}, \quad \eta_2 = \frac{\langle R_1 \rangle - \langle R_2 \rangle}{R_{1,s} - R_{2,s}}, \quad \sigma'_{STY} = 1 - \frac{R_2}{R_1}$$

siendo $\langle R_1 \rangle$ y $\langle R_2 \rangle$ los valores promedios de velocidad de reacción en todo el volumen de la partícula de catalizador y $R_{1,s}$, $R_{2,s}$ los valores correspondientes a las condiciones de la superficie de la partícula. La cinética de las reacciones ha sido previamente informada (Bachiller, 1998)

RESULTADOS

Los resultados que se muestran a continuación fueron obtenidos para los siguientes valores de composición de los reactivos (% v/v): STY= 7.9, O₂= 15.9, N₂= 76.2. En la Fig. 1 pueden verse los perfiles de concentración para ETB y STY en el interior de una partícula de catalizador de 0.0025 m de diámetro, pudiéndose observar que los efectos de las limitaciones de transferencia de masa se acentúan con el aumento de la temperatura o de la presión. Por su parte el efecto de la temperatura sobre los factores de efectividad para ETB y STY se muestra en la Fig. 2, para dos presiones de operación diferentes. Las velocidades de ambas reacciones aumentan con el aumento de la temperatura y de la presión, siendo más sensible a estas variables la reacción principal. En consecuencia η_1 disminuye continuamente con el aumento de temperatura y lo hace en forma más pronunciada cuando se aumenta la presión. Por su parte η_2 presenta un máximo típico de reacciones en serie, que se presenta entorno de las condiciones a partir de las cuales la composición de STY comienza a favorecer la reacción secundaria. El cociente entre ambos factores de efectividad (η_2/η_1) es proporcional en este caso ($R_{2,s} = 0.0$) a una selectividad media de STY respecto de ETB. Puede deducirse de la Fig. 2 que a presión constante dicha selectividad aumenta con la temperatura y que la disminución de presión aumenta su valor para una temperatura dada. Es decir que la selectividad en STY se ve favorecida por altas temperaturas y por bajas presiones, al menos para el rango de condiciones que se han considerado. El efecto de la temperatura sobre la selectividad diferencial puede observarse en la Fig. 3. En dicha figura también se muestran las predicciones realizadas considerando un modelo simplificado en el cual se supone una difusión efectiva de todos los componentes, en el

componente en exceso (N_2). Puede observarse que esta simplificación introduce errores que se hacen más importantes a medida que se disminuye la temperatura.

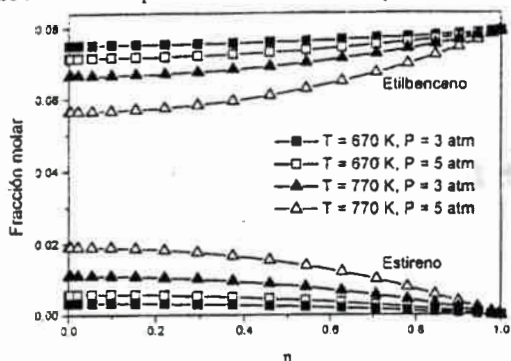


Figura 1: perfiles de composición

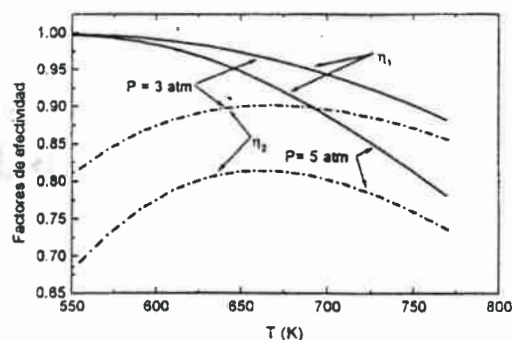


Figura 2: efectos de la temperatura y la presión sobre los factores de efectividad

CONCLUSIONES

El modelo "dusty gas" provee una forma precisa de estimar los factores de efectividad, perfiles de concentración, velocidades y selectividades instantáneas dentro de la partícula de catalizador. La simplificación del problema considerando sólo una difusión efectiva en nitrógeno, conduce a una sobreestimación importante en la selectividad de la reacción. En las condiciones que se han analizado la producción de STY se ve favorecida por altas temperaturas y bajas presiones.

NOMENCLATURA

ρ_s : densidad de la partícula de catalizador, $kg\ catalizador.m^{-3}\ catalizador$

$\nu_{i,k}$: vcoeficiente estequiométrico del componente i en la reacción k

R_k : velocidad de la k-ésima reacción química, $kmol/kg\ catalizador/s$

N_i : densidad de flujo molar del componente i, $kmol.m^{-2}.s^{-1}$

R: constante de los gases

T_s : temperatura en la superficie de la partícula, K

P_s : presión en la superficie de la partícula, kPa

C_i : composición del i-ésimo componente, $kmol.m^{-3}$

$D_{K,i}^E$: coeficiente de difusión efectiva de Knudsen para el i-ésimo componente, $m^2.s^{-1}$

D_{ij}^E : coeficiente de difusión molecular efectiva del par i-j, $m^2.s^{-1}$

z: coordenada en el interior del catalizador, m

Subíndices: i=1, ETB; i=2, STY; i=3, O_2 ; i=4, CO_2 ; i=5, H_2O ; i=6, N_2

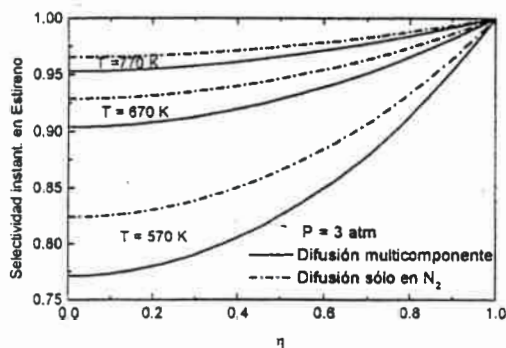


Figura 3: perfiles de selectividad diferencial

REFERENCIAS:

Elnashaie, S.S.E.H., S.S. Elshishini, "Modelling, Simulation and Optimization of Industrial Fixed Bed Catalytic Reactors", Gordon and Breach Science Publishers, USA, 1993

Finlayson, B.A., "Nonlinear Analysis in Chemical Engineering", McGraw-Hill, New York, (1980)

D. Ardisson, M. Ponzi, A. Carrascull, A. Castro Luna, A. Becerra, J. Rivarola. Rev. Latinoam. Ing. Quim. Apl. 17:157-170 (1987).

A. Bachiller, J. Orejas, D. Ardisson. Actas del V Simposio Iberoamericano de Catalisis, Colombia Agosto de 1998.



U.N.R.C.
Biblioteca Central



59941

59941

