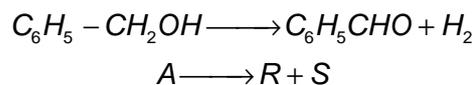




PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

TEMA 8. MÉTODOS CINÉTICOS EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

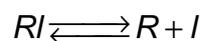
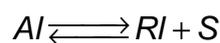
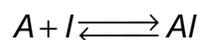
1. Se investiga la cinética de la reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico sobre un catalizador de cobre soportado sobre sílice (20%Cu/SiO₂) en un reactor de lecho fijo.



La primera etapa de la investigación consiste en discriminar posibles mecanismos de reacción, para lo cual se han realizado una serie de experimentos en un reactor diferencial a 270 °C, con un tiempo espacial $W/F_{A_0} = 0,5 \text{ g cat. h mol}^{-1}$ y distintas diluciones de la alimentación con nitrógeno (inerte), en ausencia de controles difusionales, siendo la presión total en todos los ensayos de 1 atm. En la tabla se muestran los valores de conversión a la salida del reactor para diferentes grados de dilución de la alimentación. Dado que dichos valores son $< 15\%$ se puede suponer que el reactor opera en régimen diferencial. Además, también se puede suponer que equivalen a una producción limitada de productos.

% C ₆ H ₅ -CH ₂ OH	100	75	50	25	15	10
X _A	0,16	0,15	0,13	0,10	0,07	0,05

Se propone el siguiente mecanismo para la reacción:



De acuerdo con los datos disponibles indique qué cuál es la etapa controlante de la reacción de estudio determine (si es posible) algún parámetro cinético.



PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

TEMA 8. MÉTODOS CINÉTICOS EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

2. Siguiendo con el experimento anterior, además de los datos obtenidos en el reactor diferencial, que han servido para discriminar entre los posibles modelos cinéticos, se realizan experimentos adicionales en un reactor integral de lecho fijo, en ausencia de controles difusionales, en los que ha alimentado alcohol bencílico puro al reactor, a presión atmosférica, a temperaturas comprendidas entre 240 y 330 °C, y con diferentes tiempos espaciales. Los resultados de conversión que ha obtenido en dichos experimentos son los siguientes:

W/F_{A_0} g cat. h mol ⁻¹	Conversión				
	240 °C	270 °C	290 °C	310 °C	330 °C
0,5	0,09	0,16	0,25	0,36	0,42
0,75	0,14	0,22	0,32	0,45	0,53
1,0	0,16	0,30	0,40	0,52	0,60
1,5	0,20	0,33	0,46	0,60	0,68
2,0	0,22	0,38	0,50	0,64	0,75

Empleando el método de diferencial de análisis de datos experimentales determine el valor de todas los parámetros cinéticos, incluyendo la energía de activación de la reacción de deshidrogenación y las entalpías de adsorción de reactivos y productos.

3. Para una reacción catalizada $A \rightarrow 3R$ ajustable a una cinética de orden n se efectúan experimentos a 8 atm y 700°C en un reactor de mezcla tipo cesta de 960 cm³ que contiene 1 g de catalizador. La alimentación constituida por A puro se introduce con un caudal diferente en cada experimento y se mide la presión parcial de A en la salida obteniéndose los siguientes resultados.

Caudal, l h ⁻¹	100	22	4	1	0,6
$P_{Asalida}/P_{Aentrada}$	0,8	0,5	0,2	0,1	0,05

Determinar la ecuación cinética.



PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

TEMA 8. MÉTODOS CINÉTICOS EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

4. La reacción catalítica $A \rightarrow 4R$ ajustable a una cinética de orden n se ensaya a 3,2 atm y 117 °C, en un reactor de flujo pistón que contiene 0,01 kg de catalizador. Se emplea una alimentación constituida por A puro y diferentes concentraciones de productos, con un caudal de 20 l h⁻¹. Los resultados son los siguientes:

Exp.	$C_{A\text{entrada}}, \text{ mol l}^{-1}$	$C_{A\text{salida}}, \text{ mol l}^{-1}$
1	0,1	0,084
2	0,08	0,07
3	0,06	0,055
4	0,04	0,038

Suponiendo que el reactor es diferencial dada la pequeña diferencia de concentraciones de entrada y salida determínese la ecuación cinética.

5. La misma reacción del problema anterior (reacción catalítica $A \rightarrow 4R$ ajustable a una cinética de orden n) se estudia en un reactor de flujo pistón con una alimentación de A puro de 20 l h⁻¹ a 117 °C y 3,2 atm y con los siguientes resultados :

Exp.	W, kg	$C_{A\text{salida}}, \text{ mol l}^{-1}$
1	0,020	0,074
2	0,040	0,060
3	0,080	0,044
4	0,120	0,035
5	0,160	0,029

Determínese la ecuación cinética empleando el método integral.



PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

TEMA 8. MÉTODOS CINÉTICOS EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

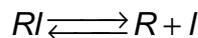
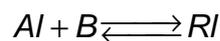
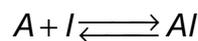
6. Calcúlese el orden de la reacción $A \rightarrow R$ irreversible y ajustable a una cinética de orden n a partir de los siguientes datos obtenidos en un reactor diferencial en 4 experimentos en los que la alimentación es una mezcla de A y R obtenida a partir de una caudal de 2 mol/h de A puro. La reacción transcurre a 3,2 atm y 117°C, siempre con 0,01 kg de catalizador.

Exp.	$C_{A\text{entrada}}, \text{ mol l}^{-1}$	$C_{A\text{salida}}, \text{ mol l}^{-1}$
1	0,1	0,084
2	0,08	0,07
3	0,06	0,055
4	0,04	0,038

7. En la siguiente tabla se dan datos de velocidad inicial y de presión total para la reacción catalítica $A + B \leftrightarrow R$:

$P_{\text{tot}}, \text{ atm}$	0,4	1	4	10	40	60	80
$(-r)_o, \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$3,33 \cdot 10^{-2}$	0,178	0,278	0,378

Se cree que el mecanismo de reacción es:



Determinar la ecuación cinética y las constantes que pueden calcularse.

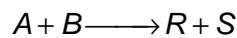
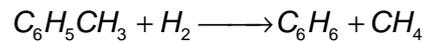
Datos: El caudal de alimentación es 60 l/min a 300 K y 1 atm. La alimentación consiste en un 50% de A y un 50% de B. Se supone que dada la naturaleza de los reactivos $K_A = K_R$.



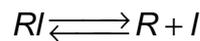
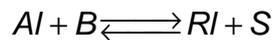
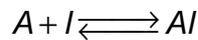
PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

TEMA 8. MÉTODOS CINÉTICOS EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

8. El tolueno se hidrogena para dar benceno y metano sobre un catalizador ácido según la reacción irreversible:



Comprobar que el mecanismo de reacción es el siguiente:



y que la etapa controlante es la reacción química y calcular las constantes cinéticas. Se dispone de los siguientes datos del reactor diferencial:

Exp.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$-r_T \cdot 10^{10},$ $\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$	71	71	41,6	19,7	71	142	248	47	71	117	127	131	133
P_A, atm	1	1	1	1	1	1	1	0.5	1	5	10	15	20
P_B, atm	1	1	1	1	1	2	4	1	1	1	1	1	1
P_S, atm	1	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P_R, atm	0	0	1	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0



PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

TEMA 8. MÉTODOS CINÉTICOS EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

SOLUCIONES

1. Etapa controlante: adsorción de A
$$-r_A = \frac{1,43(P_A - P_R P_S / K)}{(1 + 3,29P_A + K_R P_R)}$$

2.
$$k = 2,960 \exp(-4,141/T) \quad K_A = 8,3 \cdot 10^{-3} \exp(3,048/T)$$

$$K_R = 2,88 \cdot 10^{-9} \exp(11,506/T)$$

3.
$$-r_A (\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}) = 11,35 (l \text{h}^{-1} \text{g}^{-1}) C_A$$

4.
$$-r_A (\text{mol kg}^{-1} \text{h}^{-1}) = 95 (l \text{h}^{-1} \text{kg}^{-1}) C_A$$

5.
$$-r_A (\text{mol kg}^{-1} \text{h}^{-1}) = 95 (l \text{h}^{-1} \text{kg}^{-1}) C_A$$

6.
$$-r_A (\text{mol kg}^{-1} \text{h}^{-1}) = 10,81 (l^2 \text{mol}^{-1} \text{h}^{-1} \text{kg}^{-1}) C_A^2$$

7. Etapa controlante: reacción química
$$-r_A = \frac{k(P_A P_B - P_R / K)}{(1 + K_A P_A + K_R P_R)}$$

 $k = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol atm}^{-2} \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}; K_A = K_R = 0,41 \text{ atm}^{-1}$

8. Etapa controlante: reacción química
$$-r_A = \frac{k(P_A P_B)}{(1 + K_A P_A + K_R P_R)}$$

 $k = 142,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol atm}^{-2} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}; K_A = 1,03 \cdot 10^{-10} \text{ atm}^{-1}$