

Tesis de Posgrado

Transferencia de masa y calor en pastillas catalíticas

Maymó, Jaime Antonio

1966

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Maymó, Jaime Antonio. (1966). Transferencia de masa y calor en pastillas catalíticas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1284_Maymo.pdf

Cita tipo Chicago:

Maymó, Jaime Antonio. "Transferencia de masa y calor en pastillas catalíticas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1966.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1284_Maymo.pdf

FCEN-BA.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE INDUSTRIAS

" TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR EN PASTILLAS CATALITICAS "

por

Jaime Antonio Maymó

1284

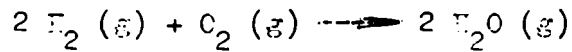
Tesis presentada para optar al título de
"DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES"

Buenos Aires
abril de 1966

1284

RESUMEN

Empleando como sistema de trabajo la oxidación de hidrógeno en fase gaseosa,



catalizada por Pt-alúmina a temperaturas entre 80 y 200 °C, se midió velocidad de reacción sobre el catalizador en forma de partículas muy finas y sobre pastillas esféricas de 1,86 cm de diámetro, empleando en el primer caso un reactor tubular y en el segundo un reactor tanque agitado con recirculación externa.

En el caso de trabajo sobre pastillas, se midió experimentalmente la temperatura local en el centro y superficie de las mismas, empleando para ello termocuplas extremadamente finas incorporadas durante el prensado de aquellas.

Para velocidad de reacción alta, se observaron importantes diferencias de temperatura -hasta 300 °C - entre centro y superficie de las pastillas, debidas a la exotermia de la reacción. Estas diferencias son casi 10 veces superiores a los valores máximos registrados experimentalmente en trabajos previos. También fueron observadas importantes variaciones de la temperatura local de superficie de pastilla con la posición. Una estimación del coeficiente local de transferencia de calor pastilla-gas indicó variaciones del mismo con la posición de hasta dos veces.

En el caso de trabajo con catalizador en partículas tanto las resistencias difusional y térmica pelicular e intra-partícula fueron despreciables. Para el caso de catalizador en pastillas ambas resistencias fueron importantes dentro de las mismas, pero sólo la resistencia a la transferencia de calor fué significativa en la fase gaseosa.

Se determinó la distribución de tamaño de poros para las pastillas en la región de macroporos. La distribución correspondiente a la zona de microporos para el catalizador empleado se conocía de trabajos anteriores realizados sobre el mismo. No obstante, no pudo evaluarse

la difusividad efectiva del O_2 en las pastillas mediante el modelo teórico de Takao-Smith (poros al azar) pues la distribución de tamaño de poros obtenida experimentalmente no cumple con los requisitos básicos implicados en la elaboración de dicho modelo.

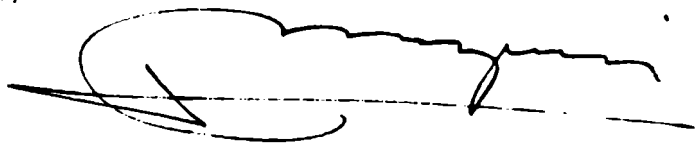
Se determinó la conductividad térmica efectiva en aire y en hidrógeno sobre pastillas cilíndricas, empleando lucite como material de referencia de conductividad térmica conocida.

A partir del valor encontrado para la conductividad térmica, y empleando los datos experimentales de diferencia de temperatura entre centro y superficie de las pastillas observados en las corridas cinéticas, se desarrolló un nuevo método que permitió estimar la difusividad efectiva del oxígeno bajo las condiciones de reacción.

Se calcularon los factores de efectividad experimentales por comparación de datos de velocidad de reacción observados sobre pastillas y partículas. Para la evaluación teórica de factores de efectividad se integraron numéricamente en una computadora IBL 7094 las ecuaciones diferenciales que representan los balances de masa y energía en un elemento diferencial de volumen de pastilla, empleando los valores de conductividad térmica y difusividad efectiva obtenidos en la forma mencionada previamente.

La concordancia entre valores experimentales y computados del factor de efectividad es satisfactoria, aunque los valores experimentales son sistemáticamente inferiores en cierta medida (un 7%) a los valores computados, probablemente asociado a una pequeña reducción de la actividad catalítica durante el prensado de pastillas. Los datos de diferencia de temperatura centro-superficie de las pastillas muestran una excelente consistencia interna, aunque su concordancia con los valores calculados es pseudo-trivial por el método empleado en la estimación de la difusividad efectiva.

Se efectuó un análisis a efectos de aclarar el origen del tercer pico observado en la curva de distribución de tamaños de poros (habitualmente sólo se observan dos). Algunas experiencias auxiliares para determinar distribución de tamaño de poros sobre pastillas de distintas densidades, sobre catalizador en partículas y sobre material no-macroporoso arrojaron resultados concluyentes identificando a los tres picos observados como debidos a: microporos; macroporos intraparticulares y macroporos resultantes de espacios intersticiales. Estos últimos no son detectables para pastillas de densidad superior a $0,7 \text{ g/cm}^3$.



FOYBA

Agradezco al Profesor J.L. Smith
la dirección del presente trabajo., y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas el haber hecho posible la realización del mismo a través de la beca que me acordara a tal efecto.

J. A. Maymó

I N D I C E

sección	página
1.- Introducción	1
2.- Sistema de reacción y condiciones de trabajo	5
3.- Catalizador	7
a) Preparación	7
b) Pastillas	7
4.- Equipo	10
a) Sistema de regulación de flujos	10
b) Reactor para partículas	11
c) Reactor para pastillas	12
d) Método de análisis	13
e) Actividad de otros materiales y reacción homogénea	14
5.- Medición de velocidades de reacción	15
a) Generalidades	15
b) Cinética sobre partículas	16
c) Cinética sobre pastillas	21
6.- Diferencias de temperatura intra-pastilla y en la fase gaseosa	24
7.- Propiedades físicas de las pastillas	27
a) Conductividad térmica efectiva	27
b) Porosimetría	30
c) Difusividad efectiva del oxígeno	33
8.- Factores de efectividad	38
a) Valores experimentales	38
b) Valores computados	38
9.- Discusión de resultados	43
a) Comparación de factores de efectividad experimentales y teóricos	43
b) Consistencia de los datos experimentales de diferencia de temperatura entre centro y superficie de pastilla	45
10.- Conclusiones	47
11.- Nomenclatura	49
12.- Bibliografía citada	51
Tablas	53
Figuras	70
Apéndice I	85
Apéndice II	87

1.- INTRODUCCION

Debido a que en las reacciones catalizadas sólido-gas la actividad catalítica está estrechamente ligada a la extensión del area de inter fase, se han desarrollado industrialmente gran cantidad de catalizadores de oestructura altamente porosa, a efectos de disponer de mayor superficie específica γ , por ende, de mayor actividad, con la consiguiente reducción de la masa de catalizador y volumen de reactor necesarios para una producción dada.

Actualmente son corrientes catalizadores con areas específicas entre 20 y 900 m²/g , pero debe comprenderse que la inmensa mayoría de esta superficie resulta de la fina oestructura de microporos complejamente interconectados dentro del sólido. La contribución del área externa de las partículas es generalmente despreciable para catalizadores porosos; lo cual es tanto más cierto cuanto mayor es el valor de la superficie específica y tamaño de partículas.

Por lo tanto, la reacción química que se cataliza tiene lugar principalmente dentro de dicha estructura porosa. Ello requiere el establecimiento simultáneo de fenómenos de transferencia de masa y calor a través de la misma, a efectos de proveer reactivos y eliminar productos y calor de reacción desde cada punto de la misma. Dichas transferencias de masa y calor implican la existencia de fuerzas impulsoras -gradientes de concentración y temperatura dentro de la pastilla o partícula catalítica- cuya magnitud, y su influencia sobre la velocidad de reacción son de fundamental importancia en el diseño de reactores catalíticos.

Si bien en algunos casos estos gradientes pueden ser completamente despreciables, como es el caso de empleo de partículas muy finas para catalizar reacciones no muy veloces; para el caso de partículas relativamente grandes, o para pastillas obtenidas por prensado del material catalítico en polvo, pueden alcanzar importancia considerable.

Los efectos de estos gradientes sobre la velocidad de reacción han sido estudiados clásicamente a través del concepto de "factor de efectividad" (F. e.), desde que el mismo fuera introducido por Thiele (17) en el año 1939.

El (η) es una medida de la importancia de las resistencias difusional y/o térmica en relación a la resistencia química, y físicamente puede definirse como la relación entre la velocidad de reacción observable sobre una pastilla (o partícula) a aquella que tendría lugar si estas resistencias fueran nulas., es decir, si cada punto de la superficie catalítica estuviera expuesto a la misma composición y temperatura existentes sobre la superficie externa de la pastilla.

Además de su importancia sobre el factor de efectividad, el conocimiento de los gradientes de concentración y temperatura existentes en el interior de pastillas catalíticas tiene importancia en relación con problemas de selectividad, estabilidad térmica de reactores y conservación de la actividad del catalizador.

El planteo matemático del problema, y su estudio cuantitativo haciendo uso de modelos simplificados han sido motivo de bastante atención en los últimos 30 años.

Los primeros en considerar el problema de difusión en poros con simultánea reacción química fueron Damköhler (8), Thiele (17) y Zeldowitsch (23), quienes consideraron reacción química de primer orden bajo condiciones isotérmicas. Dichos estudios fueron ampliados por Weeler (21) y muchos otros investigadores.

A diferencia del caso mencionado (primer orden), para expresiones cinéticas más complejas la ecuación diferencial que resulta de plantear el balance de masa en un diferencial de volumen de pastilla carece habitualmente de solución analítica, aún para el caso isotérmico. No obstante el advenimiento de las computadoras electrónicas, y el desarrollo de métodos de integración aproximada han facilitado enormemente la solución de este problema por vía numérica. Actualmente existen en bibliografía datos correspondientes a factor de efectividad y perfiles de concentración para diversos modelos cinéticos (siempre en caso isotérmico), incluyendo el modelo de Langmuir Hinshelwood, estudiado por Chu y Hogen (5), Roberts y Satterfield (14), etc.

El caso no isotérmico, que requiere la consideración simultánea de los balances de masa y energía en un elemento de volumen, y la posterior integración del sistema de ecuaciones diferenciales resultante ha sido estudiado más recientemente. Carberry (5), Tinker y Lotz-

ner (18), Petersen (13) y Weisz y Hicks (20) han computado el (F.1.) y perfiles de temperaturas dentro de la pastilla bajo condiciones no isotérmicas para el caso de cinéticas de 1er. y 2o. orden.

Satterfield y Sherwood presentan en la referencia (15) una revisión bastante completa del tema hasta el año 1962.

A pesar de la abundancia de trabajos teóricos, y de que los resultados de los mismos permiten prever la posibilidad de diferencias de temperatura importantes dentro de pastillas catalíticas -con un notable efecto sobre el valor del (F.1.)-, se ha realizado muy poco trabajo experimental tendiente a verificar estas predicciones para confirmar la validez de los modelos empleados.

El primer trabajo experimental referente a (F.1.) bajo condiciones no isotérmicas y medición de diferencias de temperatura dentro de pastillas catalíticas fué realizado por Cunningham y Smith (7), quienes trabajando con la reacción de hidrogenación de etileno sobre catalizador cobre-magnesia observaron diferencias de temperatura centro-superficie de hasta 20 °C. Aunque sus datos de (F.1.) muestran un marcado efecto debido a la no isotermia dentro de la pastilla catalítica, la comparación cuantitativa de estos valores con los predichos teóricamente sólo pudo efectuarse en forma parcial, por carencia de un cuadro cinético completo y por problemas resultantes de la deposición de materiales sólidos carbonosos sobre el catalizador.

Simultáneamente a la realización de este trabajo, Miller y Deans (10) lograron medir diferencias de temperatura entre eje y superficie externa de pastillas cilíndricas de Pt-alúmina para la reacción de oxidación de F_2 de hasta 33 °C, pero en este trabajo no se determinaron valores del (F.1.).

En el presente trabajo se decidió estudiar -principalmente desde un punto de vista experimental- un proceso catalítico bajo condiciones tales que tanto la resistencia a la transferencia de masa como a la transferencia de calor intra-pastilla fueran importantes, con especial énfasis en la transferencia de calor por ser la menos estudiada experimentalmente en trabajos previos. El sistema de reacción y las condiciones de trabajo se eligieron de modo tal de conducir a importantes diferencias de tempera-

tura intra-pastilla, permitiendo la modición más exacta de las mismas. Estos datos serán empleados para verificar la consistencia del modelo empleado usualmente para transferencia de calor en medios porosos.

La comparación de factores de efectividad predichos y experimentales implica la verificación de los modelos empleados para ambas transferencias, masa y calor.

2.- SISTEMA DE REACCION Y CONDICIONES DE TRABAJO

Para el trabajo propuesto es de fundamental importancia la elección de una reacción tal que no produzca modificaciones en las propiedades del catalizador, tal como variación de la actividad catalítica con el tiempo o alteraciones de las propiedades físicas del mismo, especialmente difusividad efectiva y conductividad térmica efectiva por deposición de residuos sólidos.

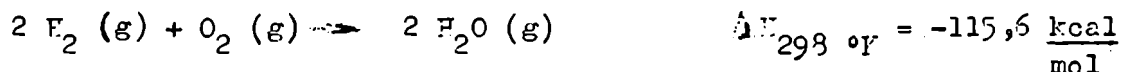
Especialmente serio es el problema de la deposición de sólidos carbonosos, que ocurre muy frecuentemente cuando se trabaja con reacciones que involucran sustancias orgánicas. Dado que estas deposiciones alteran la estructura geométrica de los poros, es lógico que produzcan alteraciones importantes en la difusividad efectiva de los reactivos y productos en la pastilla.

Por razones de simplicidad experimental y de análisis de resultados, fué aconsejable el uso de una reacción carente de reacciones paralelas o consecutivas. Por otro lado, para el logro de importantes diferencias de temperatura intra-pastilla se requiere la concurrencia de una serie de condiciones:

- reacción altamente exo o endotérmica
- alta difusividad efectiva
- baja conductividad térmica efectiva
- módulo de Thiele, ϕ_s en un rango adecuado

Además de las condiciones mencionadas, es necesario que el catalizador empleado permita fabricar pastillas fácilmente por prensado, en lo posible sin necesidad de incorporación de materiales aglomerantes. En este sentido es particularmente ventajoso el empleo de alúmina de alta porosidad como material soporte en la preparación del catalizador.

Teniendo en cuenta las razones antedichas, se eligió la reacción



llevada a cabo sobre catalizador Pt-alúmina en forma de pastillas de baja densidad.

La alta porosidad de las pastillas, y la presencia de H_2 en la

fase gaseosa conducen a una alta difusividad efectiva. Por otro lado el tipo de material soporte empleado, y también la baja densidad de las pastillas, derivan en un bajo valor de la conductividad térmica efectiva.

La condición referente al módulo de Thiele está relacionada a lo siguiente: Si la velocidad de reacción es muy baja, ϕ_s inferior a 0,5 la generación de calor en el interior de la pastilla no alcanzaría a producir diferencias de temperatura importantes. Por otro lado, si la velocidad de reacción es excesivamente grande, ϕ_s mayor que 5, un aumento de velocidad de reacción (o de ϕ_s) no contribuye a incrementar sensiblemente la diferencia de temperatura centro-superficie, pues esta ha llegado prácticamente a su valor límite; pero si incrementa el gradiente de temperatura en la vecindad de la superficie de la pastilla, dificultando notablemente la medición de la temperatura en la superficie. Este punto será considerado en más detalle posteriormente.

3.- CATALIZADOR

a) Preparación:

Se preparó un único batch de catalizador - 0,005 % de platino sobre alúmina- por impregnación de bohemita de Cyanamid Co. (alúmina precipitada, secada en spray) con solución diluida de ácido cloroplatínico, H_2PtCl_6 . Dicho contenido en Pt fué seleccionado luego de ensayar la actividad catalítica de pequeñas muestras de catalizador preparadas con distinto tenor de Pt en el rango 0,001 - 1,0 %.

La cantidad calculada de ácido cloroplatínico se disolvió previamente en una cantidad tal de agua destilada para permitir el completo mojado de la alúmina sin exceso de líquido sobrenadante, a efectos de lograr una distribución más homogénea del Pt. Para ello se determinó en un ensayo previo que se requerían 625 ml de líquido para 500 g de alúmina. La pasta así obtenida se secó a 80 - 90 °C durante 24 horas, agitando periódicamente. Una vez seca, los aglomerados de partículas se redujeron por trituración suave, y se calcinó en aire a 550 °C durante 5 horas a efectos de completar la descomposición del H_2PtCl_6 .

En esta etapa, la actividad del catalizador era pobre y poco estable. Se desgasificó mediante vacío a 300 °C durante 3 horas y luego se redujo en corriente de H_2 durante 5 horas a la misma temperatura.

A efectos de reducir posteriores variaciones de la actividad catalítica por exposición al aire durante la fabricación de pastillas y toma de muestras, se circuló aire húmedo a temperatura ambiente durante 8 horas. Se tamizó y se tomó la fracción correspondiente a tamaño de partículas entre 0,061 y 0,175 mm (mallas 80-250 escala Tyler) para la realización del resto del trabajo. El catalizador se almacenó en frascos de vidrio pyrex de tapa esmerilada, directamente en aire.

b) Pastillas:

Se fabricaron pastillas esféricas de 1,86 cm de diámetro por prensado del material en forma de partículas en una prensa Carver de laboratorio. Se empleó un molde de acero inoxidable dividido en dos hemisferios. No hubo necesidad de incorporar material aglomerante alguno, pero fué necesario lubricar la superficie del molde con una delgada película de

ácido esteárico a efectos de reducir la adhesión de las pastillas al molde. El ácido esteárico se depositó humedeciendo la superficie del molde con solución acetónica al 1% del mismo, seguido por la evaporación del solvente. En esta forma, la cantidad de ácido incorporada por pastilla fué inferior a 0,5 mg, comparada con la masa de la pastilla aproximadamente 2 g.

La densidad aparente de las pastillas se reguló fijando la cantidad de material empleada en su fabricación, dado que la compresión se lleva a cabo hasta volumen fijo.

Las pastillas sin termocuplas se prensaron en una sola etapa. Aquellas provistas de termocuplas de centro y superficie requirieron el prensado en dos etapas.

Se empleó termocupla hierro-constantán extra fina con aislación monofilar de teflón (diámetro alambres 0,078 mm), a efectos de reducir a un mínimo la alteración del campo de temperaturas por incorporación de un material de conductividad térmica muy distinta, y a efectos de reducir el error en la medición de temperaturas debido a conducción de calor por los alambres de la termocupla en la proximidad de la soldadura. El error involucrado en el empleo de termocuplas gruesas es muy serio, pues la conductividad térmica de los metales empleados es unas 350 veces superior a la del medio poroso. Las soldaduras de termocuplas se realizaron mediante un pequeño soplete oxhidrico, tal como los empleados en joyería.

Para el prensado de pastillas con termocuplas, se coloca la soldadura de la termocupla de superficie en contacto directo con la pared del hemisferio inferior del molde. Se conducen por lo menos 0,5 cm del alambre inmediato a la soldadura sobre la superficie del molde, de modo que quede sobre una superficie isotérmica en la pastilla terminada, eliminando así los errores introducidos por conducción de calor por los alambres. Se prensa entonces el hemisferio inferior de la pastilla, mediante un pistón plano. En esta etapa se emplea algo menos de la mitad del material en polvo (47,5 %). Luego se ubica la termocupla de centro sobre la superficie plana del hemisferio prensado, tan centrada como sea posible, se agrega el resto del material en polvo (52,5 %) y se prensa la segunda mitad de la pastilla empleando un pistón cóncavo hemisférico.

El empleo de cantidades exactamente iguales de material para ambas etapas condujo a una unión deficiente entre las mismas, y las pasti-

llas se separaban fácilmente en dos hemisferios. Con el método descrito anteriormente se logró una excelente unión entre hemisferios.

Dado que se empleó algo más de material en la segunda etapa, puede esperarse un pequeño desplazamiento en la posición de la termocupla del centro. Dicha posición fué verificada cortando algunas pastillas luego de su uso, y, en general, fué correcta dentro de 1 mm del centro. De cualquier modo, un pequeño desplazamiento de dicha termocupla no introduciría un error muy serio, dado que la derivada de la temperatura con la posición radial es nula en el centro de la pastilla por razones de simetría. Mucho más importancia tiene la correcta ubicación de la termocupla de superficie, dado que la derivada de la temperatura con la posición radial es máxima en este caso. La misma pudo verificarse perfectamente a simple vista, y fué perfecta dentro de las dimensiones físicas de la termocupla (diámetro de la soldadura aproximadamente 0,2 mm).

Con el objeto de variar la actividad catalítica por unidad de volumen de pastilla (y por lo tanto el módulo de Thiele), se empleó para el prensado de pastillas una mezcla de catalizador y alúmina pura (la misma calidad empleada en la fabricación del catalizador y con similar distribución granulométrica). La relación (catalizador)/(catalizador + alúmina) se varió entre 1/2,5 y 1/20.

Dado que el catalizador tiene propiedades físicas esencialmente iguales a la alúmina pura, este método de trabajo permite variar el módulo de Thiele ϕ_s manteniendo constante D_0 y k_0 , lo cual no es cierto cuando la variación de ϕ_s se logra por variación de la temperatura de reacción o por variación de la densidad aparente de las pastillas.

En la tabla I se describen las características principales de las pastillas empleadas. La densidad de las mismas fué esencialmente constante.

4.- EQUIPO

Las partes principales del mismo se construyeron en vidrio pyrex, empleando tubería de cobre de 4,2 mm de diámetro interno. En los lugares en que se requería el uso de conexiones flexibles se empleó tubo plástico (tygon).

Para la regulación de caudales se emplearon válvulas de aguja (en bronce) de 20 vueltas y 1/8" (3,2 mm) de abertura.

Por razones de seguridad se montó el equipo completo detrás de una placa de lucite de 5 mm de espesor, para reducir el peligro de proyección de fragmentos en caso de explosión accidental.

El equipo puede dividirse en dos partes principales: el sistema de regulación de flujos y el reactor. Mientras que el primero fué el mismo durante todo el trabajo, se emplearon distintos reactores según se tratara de catalizador en partículas o pastillas.

a) Sistema de regulación de flujos

Se ha representado esquemáticamente en la figura 1. Para la operación del mismo, los mano-reductores de H_2 y O_2 se abren suficientemente para permitir que en todo momento fluya exceso de H_2 y O_2 hacia la atmósfera a través de la columna con cierre hidráulico de agua. Si se emplea una misma columna hidráulica para los escapes de exceso de H_2 y O_2 es necesario que los mismos se produzcan al mismo nivel, pues de lo contrario la operación del sistema sería defectuosa.

Mediante las válvulas 3 se puede enviar uno de los gases puro (habitualmente H_2) a la rama de referencia de la celda de conductividad térmica 18.

Los flujos de H_2 y O_2 se ajustan independientemente mediante las válvulas 5. Luego del punto de encuentro de ambos gases, parte de la mezcla $H_2 - O_2$ se envía al reactor, mientras el exceso fluye a la atmósfera a través de la columna hidráulica 8.

En la trampa 11, la mezcla gaseosa se enfría a $-73^\circ C$ (nieve carbónica) a efectos de eliminar los gases condensables, especialmente vapor de agua proveniente de los caudalímetros de burbuja 7 y 10. Luego el gas pasa por un lecho de sílica gel-carbón activado 13 a efectos de retener

posibles venenos. Fué necesario termostatar este lecho (23,0 °C) pues pequeñas variaciones en la temperatura del mismo producían perturbaciones en la composición de la mezcla gaseosa por adsorción o desorción de O_2 .

El flujo total enviado al reactor se regula mediante la válvula 12 y se mide exactamente en el caudalímetro de burbuja 10.

Después de pasar por el reactor, el gas fluye a la trampa 17, donde se enfría a -73 °C a efectos de eliminar el agua formada por la reacción y reducir el sistema a una mezcla binaria H_2-O_2 para su análisis en el caterómetro (celda de conductividad térmica) 18.

El análisis de la corriente de alimentación del reactor puede efectuarse en cualquier momento cambiando la posición de la llave de tres vías 14, a efectos de evitar el pasaje de la misma por el reactor. El capilar 16 -de pérdida de carga similar al reactor- elimina perturbaciones serias en los flujos durante esta operación.

El sistema de doble cierre hidráulico empleado presenta la gran ventaja de independizar totalmente los flujos de H_2 y O_2 de las variaciones en los suministros de estos gases por los mano-reductores y de las variaciones de pérdida de carga en el reactor. Para el correcto funcionamiento del sistema es necesario que la diferencia de altura hidrostática entre ambas columnas no sea muy pequeña. Esta diferencia fué normalmente del orden de 30 cm de columna de agua.

Con este sistema se puede variar el flujo total enviado al reactor manteniendo la composición de alimentación perfectamente constante, sin necesidad de ajuste alguno de los flujos de H_2 y O_2 . En esta forma se logró operar el equipo a composición de alimentación constante dentro del 0,5 % durante períodos de más de 70 horas.

Las lecturas de flujos en los caudalímetros de bolita (Fischer-Porter) resultaron absolutamente deficientes, empleándose estos sólo para una estimación grosera del caudal. Por el contrario, los resultados obtenidos con el uso de caudalímetros de burbuja de jabón fueron excelentes, reproduciendo lecturas dentro del 0,5 % aún para caudales tan pequeños como $2 \text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2 .

b) Reactor para partículas:

Se empleó un reactor tubular, representado en la figura 2. Cons-

ta esencialmente de un tubo de vidrio pyrex de 9 mm de diámetro interno. Los gases fluyen desde arriba hacia abajo a efectos de evitar problemas de fluidización del lecho.

Con el objeto de aproximar condiciones isotérmicas y flujo pistón en la zona de reacción, se dispusieron lechos de unos 25 mm de longitud de perlititas de vidrio de 0,5 mm de diámetro, antes y después del lecho catalítico, a efectos de lograr el desarrollo del flujo y precalentamiento de la alimentación.

Las muestras de catalizador en forma de partículas fueron tomadas de un pequeño stock de catalizador previamente diluido 1:10 con alúmina. A su vez, cada muestra fué diluída con 4 g de perlititas de vidrio de 0,085 mm de diámetro, a efectos de aumentar el volumen de lecho catalítico y reducir la velocidad de generación de calor por unidad de volumen del mismo, para lograr isotermia en el reactor. El reactor fué operado en un baño termostático líquido cuya temperatura pudo ajustarse dentro de $\pm 0,1$ °C.

Una fina termocupla hierro-constantán (diámetro 0,08 mm) con aislación de teflón, deslizable en el interior de un fino capilar de vidrio de unos 0,7 mm de diámetro externo, permite medir la temperatura en diversas posiciones sobre el eje del reactor.

Previo a la entrada al reactor, se colocó un saturador, 7, que permite incorporar una cantidad de agua definida en la corriente de alimentación. La cantidad de agua introducida se regula fijando la temperatura del saturador.

c) Reactor para pastillas:

El reactor para pastilla -ilustrado esquemáticamente en la figura 3- consiste en una cámara esférica de vidrio pyrex de 44 mm de diámetro, provista de un cuello de 21 mm de diámetro interno que permite el pasaje de la pastilla. Esta última es sostenida en el centro de la cámara mediante el auxilio de un rulo de alambre de acero inoxidable y una barra de vidrio provista de guías para el correcto centrado.

Con el objeto de aproximar el modelo de tanque agitado ideal, la mezcla gaseosa se recicla mediante la bomba de diafragma de neopreno. El gas reciclado, junto con la alimentación, se precalientan en el serpen-

tin previo a su entrada al reactor, a través de una doble tobera. Los orificios de las toberas son de dimensiones tales que, la pérdida de carga en los mismos es del orden de 5 cm de Hg. La entrada de la corriente de reciclo a alta velocidad induce una agitación interna adicional en el interior del reactor.

El caudal de reciclo fué prácticamente constante para todas las corridas, ya que la bomba se operó siempre a plena capacidad, aproximadamente $66 \text{ cm}^3/\text{sog}$ (S.T.P.). La relación de reciclo: (flujo de reciclo)/(flujo de alimentación) varió entre 13 y 42.

d) Método de análisis:

Para el análisis de la mezcla gaseosa, previa reducción a un sistema binario por eliminación del agua, se empleó una celda de conductividad térmica de 4 filamentos (Gow-Mac modelo 9454), que se mantuvo en un baño termostático a $28,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

El ajuste de la intensidad de corriente mediante lectura directa en un miliamperímetro no fué satisfactorio, conduciendo a errores de más del 1 % en la respuesta del sistema. Se optó entonces por regular la corriente de filamentos fijando la caída de potencial en una resistencia patrón conectada en serie en el circuito en lugar del amperímetro. Esta caída de potencial se mide con gran exactitud en el potenciómetro. Con este método, la reproducibilidad en las lecturas de respuestas de la celda pudo llevarse al 0,1 o/o aproximadamente.

Como gas de referencia para el caterómetro se empleó H_2 puro. La conexión del caterómetro en forma diferencial se consideró poco adecuada en este caso, dado que la respuesta de la celda no es función lineal de la composición del gas. Debido a este factor, de conectar la celda en forma diferencial, se necesitaría disponer de una curva de calibración de la misma para cada concentración de entrada al reactor. En otras palabras: la respuesta de la celda no sería una función única de la variación de composición en el reactor.

Para calibrar el caterómetro, la llave de tres vías 14 (las referencias corresponden a la figura 1) se fija de modo tal de desconectar el reactor. Se lee la respuesta del caterómetro, y la relación molar O_2/F_2 , M , se calcula directamente a partir de las mediciones de flujos individuales de F_2 y O_2 mediante los caudalímetros de burbuja 7.

Durante la realización de corridas (tanto para partículas como para pastillas), la llave 14 se fija en posición de mantener el reactor operando. Iogrado el estado estacionario se mide el caudal total de alimentación en el caudalímetro de burbuja 10. La relación molar O_2/H_2 a la salida del reactor, K_g , se obtiene por lectura en el caterómetro previamente calibrado. Luego se cambia la posición de la llave 14 para desconectar el reactor, y se lee en el caterómetro la relación O_2/H_2 en la corriente de alimentación, K_o .

Antes de efectuar lecturas con la celda, se reajusta la intensidad de corriente y se verifica el balance del instrumento pasando H_2 puro por ambas ramas.

En la figura 4 se muestra esquemáticamente el circuito del caterómetro, y una típica curva de calibración del mismo.

Se requirió recalibrar la celda periódicamente (una vez por mes) pues si bien las variaciones observadas entre calibraciones sucesivas eran pequeñas, del orden del 1 a 2 o/o; las mismas seguían una tendencia definida, con efecto acumulativo.

El método analítico empleado en la determinación de velocidad de reacción se verificó realizando algunas determinaciones simultáneas de velocidad de reacción por medio de la celda de conductividad térmica y por gravimetría de agua. Las diferencias observadas entre ambos métodos fueron del orden de 5 o/o.

e) Actividad de otros materiales y reacción homogénea:

La alúmina empleada para diluir el catalizador; las perlitas de vidrio empleadas con el mismo fin, el alambre de termocuplas (incluyendo soldaduras y aislación y demás materiales que intervinieron en la construcción de reactores fueron ensajados bajo condiciones más severas que las empleadas usualmente en el trabajo a efectos de determinar su posible actividad catalítica. No se determinó actividad alguna dentro del error experimental. Esto también confirma que, de haber reacción homogénea en cierta medida, esta es completamente despreciable frente a la magnitud de la reacción catalizada en el rango de temperaturas de trabajo.

5.- MEDICIONES DE VELOCIDAD DE REACCION

a) Generalidades:

Las mezclas de F_2 y O_2 propagan la explosión en un amplio rango de concentraciones, comprendido entre 4 y 94 o/o de F_2 , resto O_2 . Por razones de seguridad se optó por realizar la mayor parte del trabajo fuera de dicho rango.

Inicialmente se comenzó trabajando en el rango no explosivo correspondiente a exceso de O_2 , o sea con concentraciones de F_2 entre 0 y 4 o/o. Los ensayos realizados bajo estas condiciones mostraron un comportamiento bastante inconveniente para los fines perseguidos por el trabajo. En primer lugar, cada muestra de catalizador fresco presenta un período no estacionario muy prolongado - 35 a 40 horas - durante el cual la actividad catalítica decrece continuamente. Dicho estado transiente se prolongó aún más en algunas corridas efectuadas con catalizador en forma de pastillas, en las cuales aún después de 50 horas de trabajo la actividad no se había estabilizado. Este comportamiento, al margen del problema de consumo de tiempo, arroja serias dudas sobre la significación de los factores de efectividad experimentales.

Por otro lado el agua formada por la reacción mostró un marcado efecto represivo sobre la velocidad de reacción en el rango de temperaturas 80 - 150 °C, con la consiguiente extensión del trabajo experimental requerido para establecer la cinética, debido a la introducción de una variable más.

Por estas razones, se decidió cambiar las condiciones de trabajo, y recomenzar el estudio cinético trabajando con exceso de F_2 , es decir, en el otro rango no-explosivo de concentraciones. Se encontró aquí un comportamiento mucho más conveniente: Se logra estado estacionario en un período relativamente corto (1,5 a 2 horas) durante el cual la actividad catalítica aumenta moderadamente. Se determinó experimentalmente (midiendo velocidad de reacción a distintos niveles de contenido de agua en la alimentación) que el agua no afecta la velocidad de reacción en forma significativa por encima de 80 °C., por lo cual se decidió realizar el trabajo por encima de esta temperatura, excepto algunas corridas realizadas ex-profeso para ilustrar el efecto del F_2O sobre la velocidad de reacción.

En el apéndice I se presentan los pocos resultados obtenidos trabajando con exceso de O_2 . Algunas corridas realizadas bajo estas condiciones a nivel de agua constante sugieren orden 2 con respecto al H_2 . El resto del trabajo siempre se refiere a resultados obtenidos trabajando con exceso de H_2 .

b) Cinética sobre partículas:

Se realizaron 68 corridas para catalizador en partículas, llevadas a cabo sobre 12 muestras separadas del mismo, a efectos de compensar en lo posible errores de muestreo o heterogeneidad, ya que la masa de cada muestra fué bastante pequeña, del orden de 0,02 g.

El rango de condiciones de composición y temperatura cubierto fué el siguiente:

\bar{t}_I	50	a	200	°C
\bar{p}_{O_2}	0,0057	a	0,0726	at
\bar{p}_{H_2O}	0,0077	a	0,0654	at
\bar{p}_{H_2}	0,891	a	1,000	at

En cada corrida se midió la temperatura del baño termostático, t_b , mediante termómetro graduado al 0,1 °C; flujo total alimentado al reactor (sin incluir agua) F, mediante caudalímetro de burbuja., relación molar O_2/H_2 a la entrada y salida del reactor M_c y M_s , presión total a la entrada y salida del reactor p_c y p_s y temperatura del saturador T , figura 1, a efectos de calcular la presión parcial de agua en la alimentación.

A partir de estos datos, y conocida la masa de muestra de catalizador m_c , puede calcularse la velocidad de reacción media en el reactor \bar{r} = moles de H_2O producidos por unidad de tiempo y por unidad de masa de catalizador no diluido bajo condiciones de almacenamiento.

$$\bar{r} = \frac{2 F_{O_2} x}{m_c} = \frac{2 F (M_c - M_s)}{m_c (1+M_c) (1-2 M_s)} \quad (1)$$

La equivalencia entre ambas expresiones de la ecuac. 1 resulta inmediatamente del planteo del balance de materia para el reactor. La segunda ex-

presión tiene la ventaja de permitir el directo cálculo de \bar{r} a partir de las variables medidas experimentalmente.

Analogamente, puede demostrarse fácilmente que la conversión con respecto al reactivo limitante, O_2 , puede obtenerse a partir de las magnitudes medidas de acuerdo a la expresión:

$$x = \frac{(K_o - K_s)}{K_o (1 - 2L_s)} \quad (2)$$

La deducción de las ecuaciones 1 y 2, así como también el cálculo de las presiones parciales de O_2 , H_2 y H_2O a la entrada y salida del reactor se ilustran en el apéndice II.

Dado que los gradientes de temperatura en el lecho fueron reducidos, debido a la fuerte dilución del catalizador, se consideró satisfactorio, en relación con la correlación de datos cinéticos, emplear el valor medio aritmético de la temperatura en el lecho.

En algunas corridas se determinó la temperatura sobre 4 puntos homogéneamente distribuidos sobre el eje del lecho catalítico mediante la termocupla deslizable. La temperatura media del lecho, resultante de suponer que en cada plano el perfil radial de temperaturas es parabólico, se calculó de acuerdo a la expresión

$$\bar{t}_I = t_b + (1/4) \sum_{i=1}^4 \frac{(t_{eje,i} - t_b)}{2} = t_b + \text{corrección} \quad (3)$$

Los perfiles radiales de temperatura serían exactamente parabólicos si la generación de calor en los mismos (por unidad de volumen de lecho) fuera perfectamente homogénea, y si además el calor generado es disipado sólo radialmente (2). Si este fuera nuestro caso, puede a su vez demostrarse que el término de corrección es proporcional a la velocidad de generación de calor por unidad de volumen de lecho y, dado que en nuestro caso el volumen de lecho fué prácticamente constante, el término de corrección debería ser proporcional a la velocidad de reacción total en el lecho, $(\bar{r} m_c)$. Los valores experimentales de la corrección (para las corridas en que esta se determinó experimentalmente mediante la ecuación 3) se han representado versus $(\bar{r} m_c)$ en la figura 5, correspondiendo satisfactoriamente a esta relación lineal dentro de errores del orden de

0,2 °C. Esta figura fué empleada para estilar la corrección de la temperatura para el resto de las corridas, entrando con el valor conocido de (\bar{r}_{m_c}) .

Los datos principales concernientes a corridas realizadas sobre partículas se consignan en la tabla II. Puede observarse en la misma que la conversión fué relativamente grande (conversión promedio $\bar{x} = 0,25$). Es posible demostrar que para el caso de reactores tubulares isotérmicos, y para el tipo de cinética encontrado, no se incurre en error serio al dar tratamiento diferencial a los datos de velocidad de reacción siempre y cuando los valores de \bar{r} se asocien a los promedios aritméticos entre composición de entrada y salida del reactor. Para nuestro caso, por ej., con conversión $x = 0,25$ el error introducido es inferior al 1%, mucho menor que el incremento en el error experimental que hubiera acompañado al trabajo a conversiones realmente diferenciales.

Los datos de velocidad de reacción se correlacionaron en función de la temperatura y presión parcial de oxígeno de acuerdo al siguiente modelo semi-empírico

$$r = k_0 e^{-E/R T} (p_{O_2})^n \quad (4)$$

El valor de las constantes k_0 , E y n fué estimado por regresión lineal (4) sobre la ecuación 4 luego de tomar logaritmos. Para ello se empleó una computadora IBM 7094. Los valores de \bar{r} fueron asociados a los valores de \bar{p}_{O_2} y \bar{T}_1 , descartando las corridas en que \bar{T}_1 fué inferior a 79 °C, que muestran un marcado efecto de \bar{p}_{H_2O} . En total se emplearon para la regresión 62 corridas, obteniéndose la expresión:

$$r = 0,655 e^{-5.229/R T} (p_{O_2})^{0,804} \quad (5)$$

con una desviación media de los datos experimentales con respecto a la correlación de 6,6 o/o.

Conviene notar que el valor de la energía de activación hubiera resultado algo mayor si en lugar de utilizar \bar{p}_{O_2} para la correlación se hubiera empleado \bar{c}_{O_2} . Este valor puede estimarse fácilmente teniendo en cuenta que el término $(p_{O_2})^n$ en la ecuación 5 puede escribirse, suponiendo comportamiento ideal de los gases como $(R T c_{O_2})^{0,804}$

Teniendo en cuenta que $(RT)^{0,804}$ puede ser representado mediante una función del tipo $K e^{-E'/Rg}$ con excelente aproximación en el rango de temperaturas entre 80 y 200 °C, se estimó que la energía de activación adicional E' fué de 650 cal/mol. Por lo tanto, la energía de activación resultante de correlacionar datos cinéticos en términos de c_{O_2} en lugar de p_{O_2} hubiera resultado aproximadamente: $E'' = 5.229 + 650 = 5.879$ cal/mol, o sea, aproximadamente 5,9 kcal/mol.

En la figura 6 se representan los datos experimentales de velocidad de reacción corregidos por efecto de la temperatura versus \bar{p}_{O_2} en gráfico log-log a efectos de mostrar la influencia del O_2 sobre la velocidad de reacción. La línea recta representa la ecuación 5.

Para analizar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción, en la figura 7 se han representado en forma de gráfico de Arrhenius los datos de \bar{r} correspondientes a series de corridas realizadas a \bar{p}_{O_2} constante (pequeñas variaciones de \bar{p}_{O_2} entre corridas de cada serie fueron compensadas considerando \bar{r} proporcional a $(p_{O_2})^{0,804}$).

En dicha figura las líneas llenas representan la ecuación 5 para los valores de \bar{p}_{O_2} correspondientes a cada serie. A temperaturas superiores a 80 °C el cumplimiento de la ley de Arrhenius es satisfactorio. Por debajo de esta temperatura se observa una marcada desviación con respecto a esta ley (parte dibujada en línea de trazos), tanto más intensa cuanto mayor fué \bar{p}_{H_2O} . Ello parece indicar que estas desviaciones están asociadas a una fuerte adsorción o condensación de agua en la fina estructura capilar del catalizador.

Experimentalmente se observó que al bajar la temperatura por debajo de 40 °C la actividad catalítica se detiene bruscamente. Al aumentar nuevamente la temperatura se elimina del lecho una gran cantidad de agua (que se condensa en la línea de salida) pero la actividad catalítica sólo se recupera en forma parcial. Este fenómeno podría ser explicado mediante la hipótesis de condensación capilar de agua.

En corridas sobre partículas la resistencia difusional en la fase gaseosa es despreciable, dado que siendo las partículas muy pequeñas, el área externa de las mismas disponible para la transferencia de masa es muy grande, en nuestro caso $840 \text{ cm}^2/\text{g}$. El cumplimiento de la ley de Arrhenius en un amplio rango de temperaturas (80 - 200 °C) da sustento experimental a

esta suposición. Por otro lado, cuando se ensayaron pequeñas muestras de catalizador de distinto tenor en Pt (bajo condiciones de trabajo similares y con igual tamaño de partículas) se obtenía conversión completa dentro del error experimental para el catalizador con 1,0 o/o de Pt., lo cual no sería posible si la resistencia difusional de la fase gaseosa -que es independiente de la actividad catalítica- jugara un rol significativo en el trabajo con catalizador con 0,005 o/o de Pt.

La magnitud de las resistencias difusionales y térmica intra-partícula en las corridas realizadas puede estimarse fácilmente mediante una evaluación aproximada del módulo de Thiele para un caso de condiciones desfavorables, es decir, a alta temperatura. Empleando datos de la corrida 58, tabla II, tenemos:

$$\phi_s = R_o^2 \sqrt{\frac{r \rho}{2 D_e c_{O_2}}} \quad (\text{ver ecuación 33}) \quad (6)$$

El factor estequiométrico 2 aparece pues r está dado en moles de H₂O por unidad de tiempo y de masa de catalizador mientras que D_e se refiere al O₂.

Para la corrida mencionada tenemos:

$$\bar{r} = 68,9 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{seg g})$$

$$\bar{p}_{O_2} = 0,0126 \text{ at}$$

$$\bar{T}_1 = 273,2 + 193,9 = 467,1 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$\bar{c}_{O_2} = (0,0126 \text{ at}) / (82,06 \text{ at cm}^3/\text{mol }^\circ\text{K})(467,1 \text{ }^\circ\text{K}) = 0,33 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$$

$$R_o = (1,18 \times 10^{-2} \text{ cm})/2 = 0,59 \times 10^{-2} \text{ cm}$$

suponiendo para las partículas $\rho = 0,4 \text{ g/cm}^3$

suponiendo para las partículas $D_e = 0,166 \text{ cm}^2/\text{s}$ (el valor estimado para las pastillas)

resulta:

$$\begin{aligned} \phi_s &= (0,59 \times 10^{-2} \text{ cm})^2 \sqrt{\frac{(68,9 \times 10^{-6} \text{ mol/g s})(0,4 \text{ g/cm}^3)}{2(0,166 \text{ cm}^2/\text{s})(0,33 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3)}} = \\ &= 5,5 \times 10^{-4} \end{aligned} \quad (7)$$

Sabemos que los efectos difusionales y/o térmicos intra-partícu-

la son completamente despreciables si ϕ_s es menor que 0,1. Se concluye por lo tanto que este es nuestro caso, aún si D_0 para las partículas fuera 10.000 veces inferior que el valor hallado para las pastillas. Por lo tanto no existe ningún riesgo al respecto.

c) Pastillas:

Para este caso se empleó el reactor tanque agitado descrito previamente. Por lo tanto, las velocidades de reacción son asociadas a la composición de la corriente de salida.

Además de las mediciones de M_e , M_s y F requeridas para el cálculo de la velocidad de reacción y conversión de acuerdo a las ecuaciones 1 y 2 respectivamente; en el caso de pastillas provistas de termocuplas se midió la temperatura en el centro y superficie de las mismas. Los datos de diferencias de temperatura centro-superficie, y la forma de estimar la temperatura media de la superficie, \bar{t}_s se discuten en la sección 6.

Ya que la verificación experimental de diferencias de temperatura originadas por la reacción química fué uno de los objetivos principales del trabajo, es necesario establecer si las diferencias observadas se deben enteramente a la reacción. Son concebibles diferencias de temperatura importantes, ajenas a la reacción química, si la corriente de reciclo no se precalienta satisfactoriamente previo a su entrada al reactor y la agitación interna del mismo es deficiente.

Para evaluar este efecto, se realizó una corrida sin incluir O_2 en la alimentación. Tres termocuplas ubicadas en distintas posiciones en la fase gaseosa y aquellas del centro y superficie de la pastilla indicaron -luego de alcanzar estado estacionario- temperaturas coincidentes con la del baño termostático dentro de 0,3 °C.

En otra corrida de prueba se reemplazó la pastilla catalítica por una similar de alúmina pura (inerte), a efectos de estimar la magnitud de la reacción homogénea y/o actividad de otros materiales. No se detectó actividad alguna dentro de la sensibilidad del equipo.

A partir de los datos de temperatura del baño termostático y superficie de la pastilla pudo establecerse que la resistencia a la transferencia de calor en la fase gaseosa fué importante.

La resistencia a la transferencia de masa en dicha fase no pudo establecerse por el mismo método dado que no se midieron experimentalmente concentraciones de la fase gaseosa sobre la superficie de la pastilla. No obstante se estimó que la caída de concentración de O_2 en la fase gaseosa es pequeña -inferior al 5 o/o- aplicando analogías entre transferencia de calor y materia.

Así, para flujo laminar y suponiendo que los mecanismos de transferencia de masa y calor son equivalentes, podría aplicarse la analogía de Damkohler:

$$(c_g - c_s)_{O_2} = \frac{k_g (\bar{t}_s - t_g)}{(-\Delta H) D_{O_2}} \quad (9)$$

si \bar{t}_s y t_g no difieren demasiado, puede escribirse:

$$(c_g - c_s)_{O_2} = \frac{(p_g)_{O_2}}{R_g T_g} - \frac{(p_s)_{O_2}}{R_g T_s} = \frac{(p_g - p_s)_{O_2}}{R_g \bar{T}_f} \quad (9)$$

donde \bar{T}_f es la temperatura media del film: $\bar{T}_f = (T_s + T_g)/2$.

reemplazando (9) en (8) queda:

$$(p_g - p_s)_{O_2} = \frac{R_g \bar{T}_f k_g (\bar{t}_s - t_g)}{(-\Delta H) D_{O_2}} \quad (10)$$

Estimando los siguientes valores correspondientes a $\bar{T}_f = 363 \text{ }^\circ\text{K}$ (90°C)

$$D_{O_2} = D_{O_2-H_2} = 1,07 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$k_g = k_{H_2} = 5,2 \times 10^{-4} \text{ cal}/(\text{cm s } ^\circ\text{C})$$

$$(-\Delta H) = 1,16 \times 10^5 \text{ cal/mol}$$

la ecuación 10 resulta:

$$(p_g - p_s)_{O_2} = (1,25 \times 10^{-4} \text{ at}/^\circ\text{C}) (\bar{t}_s - t_g) \quad (11)$$

Dado que el flujo no es completamente laminar, las ecuaciones 8 y 11 no son realmente válidas, sino como aproximación. Otra forma de encarar el problema sería aplicando la analogía de Chilton y Colburn (3), válida para flujos turbulentos:

$$J_E = J_D$$

$$\left[\frac{h}{\rho C_p V} \right] \left[\frac{C_p \mu}{k} \right]^{2/3} = \left[\frac{k_x}{c V} \right] \left[\frac{\mu}{\rho D_{AB}} \right]^{2/3} \quad (12)$$

Por aplicación de esta analogía al caso considerado para la analogía de Damkohler se llega a:

$$(p_g - p_s)_{O_2} = (1,02 \times 10^{-4} \text{ at}/^\circ\text{C}) (\bar{t}_s - t_g) \quad (13)$$

Pese a que probablemente ninguna de estas analogías es completamente válida en nuestro caso, los resultados indican que la corrección de p_{C_2} por efecto de la resistencia difusional en la fase gaseosa es muy pequeña, inferior al 5 o/o de su valor. Luego, se ha decidido la aplicación de la ecuación 11 para el cálculo de esta corrección. Cabe notar que, aunque ambas analogías representan condiciones fluidodinámicas extremas, los resultados de ambas no difieren excesivamente.

La ecuación 11 fué aplicada para el cálculo de la caída de p_{O_2} en el film gaseoso para todas las corridas, aún cuando \bar{T}_f no fué siempre la misma. No obstante, como puede observarse en la ecuación 10, el efecto de variación de \bar{T}_f es casi exactamente compensado, puesto que, en primera aproximación k_g es proporcional a $\bar{T}_f^{1/2}$ mientras que D_{O_2} es proporcionalmente a $\bar{T}_f^{3/2}$.

Los datos más importantes correspondientes a las corridas realizadas sobre pastillas se consignan en la tabla III. Los valores de velocidad de reacción están referidos por unidad de masa de catalizador no diluído bajo condiciones de almacenamiento, para ser consistentes con los datos presentados para corridas sobre catalizador en forma de partículas.

6.- DIFERENCIAS DE TEMPERATURA INTRA-PASTILLA Y EN LA FASE GASEOSA.

Las pastillas catalíticas se colocaron en el soporte (varilla de vidrio con rulo de acero inoxidable) de tal modo que la soldadura de la termocupla de superficie quedara sobre el ecuador de la pastilla. Por rotación de la varilla de vidrio soporte desde afuera del reactor fué posible medir la temperatura de superficie en cualquier punto de la línea ecuatorial durante una misma corrida. Los resultados arrojaron las siguientes conclusiones:

- 1.- La temperatura de superficie, t_s , fué de 1 a 115 °C superior a la del baño termostático, t_b . Esta diferencia es tanto mayor cuanto mayor es la velocidad de reacción por pastilla, ($r m_c$). La temperatura de la fase gaseosa es función de la posición, **intermedia entre t_s y t_b** (normalmente más próxima a t_b), indicando que la resistencia a la transferencia de calor en la fase gaseosa no es despreciable.

Las diferencias de temperatura observadas dentro de la pastilla fueron mucho mayores que aquellas observadas entre t_s y t_b ; llegando ($t_c - \bar{t}_s$) hasta 300 °C para corridas realizadas dentro del rango de explosión. Esta diferencia fué considerable aún para corridas realizadas a baja velocidad de reacción. Por ej., para la corrida 14-3, tabla III, se obtuvo ($t_c - \bar{t}_s$) = 9 °C.

Debe notarse que la importancia de la diferencia ($t_s - t_b$) con respecto a ($t_c - \bar{t}_s$) depende del valor del módulo de Thiele ϕ_s . Un aumento de ϕ_s incrementa la relación $(\bar{t}_s - t_b)/(t_c - \bar{t}_s)$, ya que el (F.7.) disminuye y el calor de reacción es generado más próximo a la superficie externa de la pastilla, luego la resistencia interna "efectiva" para la transferencia de calor decrece, mientras que aquella correspondiente a la fase gaseosa no se modifica sustancialmente. Esta consideración no es válida en la zona inestable de procesos catalíticos exotérmicos con alta energía de activación, donde un aumento de ϕ_s puede incrementar en lugar de disminuir el (F.7.).

- 2.- Mientras que la velocidad de reacción y la temperatura del centro de la pastilla mostraron ser prácticamente insensibles a la rotación de la misma, la temperatura de superficie, \bar{t}_s , varió fuertemente con la posición durante la misma corrida.

En la mayor parte de las corridas se realizaron 6 lecturas de temperatura de superficie sobre la línea ecuatorial para rotaciones sucesivas de unos 30 grados sexagesimales. Algunos de estos resultados se presentan en la tabla IV. El rango de estas lecturas se incrementa cuanto mayor es la velocidad de reacción por pastilla, alcanzando a 97 °C para la corrida E-3.

Dado que la rotación de la pastilla modifica la posición de la termocupla de superficie con respecto a la fase gaseosa, pero no con respecto a la pastilla (con la cual es solidaria), las diferencias observadas en t_s por efecto de rotación tienen que tener origen en variaciones del coeficiente local de transferencia de calor pastilla-gas, h_g , probablemente debido a un mezclado asimétrico dentro del reactor.

El hecho de que t_s no sea uniforme sobre una pastilla implica que el modelo de flujo radial de calor y masa dentro de la misma sólo representa una primera aproximación al comportamiento real. Esta aproximación puede aún ser razonablemente buena siempre y cuando las variaciones de t_s sean moderadas y se empleen valores medios para t_s y h_g .

Es posible definir el coeficiente local de transferencia de calor en la siguiente forma:

$$h_g = \frac{d(Q_p)/d(A_p)}{(t_s - t_b)} \quad (14)$$

Si t_s varía moderadamente sobre la superficie, en grosera aproximación el flujo de calor en la expresión 14, $d(Q_p)/d(A_p)$ puede ser reemplazado por el flujo de calor promedio en toda la superficie, Q_p / A_p . Teniendo en cuenta además que $Q_p = (-\Delta H)(\bar{r} m_c) = (-\Delta H) r_p$, se tiene:

$$\bar{h}_g = \frac{Q_p}{A_p (t_s - t_b)} = \frac{(-\Delta H) r_p}{A_p (t_s - t_b)} \quad (15)$$

Como el valor promedio de h_g sobre la línea ecuatorial no necesariamente es representativo del valor \bar{h}_g para toda el área externa de la pastilla, en el cálculo de \bar{t}_s para el cómputo de los factores de efectividad experimentales se procedió en la siguiente forma:

Sobre 3 pastillas se midió temperatura local de superficie, t_s en 14 posiciones distribuidas en la superficie (6 sobre el ecuador y 4 sobre cada hemisferio). Para cada una de ellas se calculó el valor de h_g de acuerdo a la ecuación 15. El promedio de los valores obtenidos para h_g locales se consideró representativo de \bar{h}_g . Estos resultados se ilustran en la tabla V. Puede observarse que la magnitud de h_g varía más de dos veces con la posición, arrojando un valor medio $\bar{h}_g = 0,99 \times 10^{-2} \text{ cal}/(\text{cm}^2 \text{ s } ^\circ\text{C})$.

Dado que la posición de la pastilla dentro del reactor y el caudal de recirculación fueron constantes en todas las corridas, también debe serlo el valor de \bar{h}_g , al menos en primera aproximación.

Este valor \bar{h}_g fué empleado para el cálculo de la temperatura media de superficie \bar{t}_s para todas las corridas a partir de la temperatura perfectamente conocida del baño termostático, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\bar{t}_s = t_b + \frac{(-\Delta H) r_p}{\bar{h}_g A_p} \quad (16)$$

Resulta interesante computar a partir del valor \bar{h}_g encontrado la magnitud del espesor efectivo del film gaseoso laminar para la transferencia de calor:

$$e = \frac{k_g}{\bar{h}_g} = \frac{5,2 \cdot 10^{-4} \text{ cal}/(\text{cm s } ^\circ\text{C})}{0,99 \cdot 10^{-2} \text{ cal}/(\text{cm}^2 \text{ s } ^\circ\text{C})} = 0,05 \text{ cm} \quad (17)$$

7.- PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS PASTILLAS.

El catalizador y la alúmina empleada para su dilución tienen propiedades físicas muy similares. Luego puede esperarse que ocurra lo mismo con las pastillas, independientemente de la relación de dilución (catalizador)/(catalizador + alúmina) empleada para un dado valor de la densidad aparente de las pastillas. Esta densidad fué practicamente constante. Por consiguiente los mismos valores de k_0 y D_0 se aplicarán a todas las pastillas empleadas en el trabajo.

a) Conductividad térmica efectiva, k_0 .

Fuó determinada experimentalmente en el aparato detallado en la figura 8.

El método se basa en producir un flujo monodireccional y estacionario de calor a través de capas de espesores conocidos del material cuya conductividad térmica se desea medir y otro de conductividad térmica conocida, empleado como referencia. Este método, en forma algo más elaborada ha sido empleado por Masamune y Smith (9) para la medición de conductividad térmica de materiales porosos.

Para el correcto funcionamiento del método es necesario que ambos materiales, muestra y referencia, tengan conductividades térmicas del mismo orden. Para material de referencia se usó lucite, que cumple perfectamente con la condición mencionada.

La pastilla de catalizador 5 (referencias figura 8), de 5,0 cm de diámetro y 1,29 cm de espesor fuó prensada a partir del polvo: (catalizador)/(catalizador + alúmina) = 1/10, empleando como molde una caja de lucite 6 de 7,6 cm. de diámetro y fondo de 1,29 cm de espesor. La densidad de la pastilla fuó regulada mediante la cantidad de polvo empleado en la compresión de la misma.

El flujo estacionario de calor se crea manteniendo las placas de aluminio 3 y 7, de 6 mm de espesor c/u a temperaturas constantes y diferentes. La placa 3 se mantuvo a temperatura constante, próxima a 80 °C soportándola sobre una barra de hierro macizo 2, sumergida casi totalmente en un baño termostático de aceite ajustado al 0,1 °C. La placa 7 es el fondo de

de una caja metálica en la cual se coloca eter etílico. Bajo estado estacionario su temperatura se ajusta espontáneamente a un valor muy próximo a la temperatura de ebullición del eter, actuando la evaporación del mismo como sumidero de calor.

Las caídas de temperatura en los espesores de lucite y pastilla fueron medidas mediante las termocuplas hierro-constantán calibre 40 8, 9 y 10 (g figura 8). La termocupla 10 se coloca en una ranura de unos 0,2 mm cavada en la placa de aluminio. La soldadura de la termocupla 9 se fija en el fondo de la caja de lucite previo al prensado de la pastilla. La 8 queda prensada entre la pastilla y la placa inferior de aluminio al cerrar el equipo. Los orificios de entrada de las termocuplas 8 y 9 se sellaron con una gota de resina epoxi.

Mediante la conexión de cobre 14 puede evacuarse el gas del sistema, para luego llenar la estructura porosa con el gas deseado. El cierre entre la caja de lucite y la placa 3 fué estanco, previa lubricación de la zona de apoyo con grasa de silicona para vacío.

Dado que el diámetro de la pastilla es bastante grande en relación a su espesor, y teniendo en cuenta que la conductividad térmica del lucite es muy próxima a la encontrada para el material poroso, es de suponer que en la zona en que se efectúan las mediciones de temperatura, o sea en la proximidad del eje del sistema, la transferencia de calor es monodireccional aún cuando las paredes laterales de la caja de lucite no operen en forma completamente adiabática. Por lo tanto la conductividad térmica efectiva del material poroso puede calcularse directamente en la siguiente forma, a partir de la correspondiente al material de referencia y los saltos de temperatura leídos:

$$k_e = k_{luc.} (\Delta T_{luc.} / \Delta T_p) = (4,87 \times 10^{-4} \text{ cal/cm s } ^\circ\text{C}) (\Delta T_{luc.} / \Delta T_p) \quad (18)$$

donde $\Delta T_{luc.}$ y ΔT_p representan las caídas de temperatura en los espesores de lucite y material poroso respectivamente.

Los resultados obtenidos sobre dos pastillas de densidad 0,57 g/cm³ (similar a las empleadas en el trabajo cinético) y dos de densidad inferior, 0,44 g/cm³, tanto en H₂ puro como en aire se presentan resumidos en la tabla VI.

Para cada corrida el equipo toma un tiempo del orden de los 20 minutos para alcanzar estado estacionario de temperaturas dentro del 0,1 °C.

El valor hallado para $\rho_p = 0,57 \text{ g/cm}^3$, en F_2 puro:

$$(k_c)_{F_2, 68,5 \text{ °C}} = 6,2 \times 10^{-4} \text{ cal/(cm s °C)}$$

se tomará como base para los cálculos involucrados en el resto del trabajo. No obstante, este valor debe ser levemente corregido por variación de la temperatura y composición de la fase gaseosa. Para efectuar esta corrección supondremos que k_c es una combinación lineal de la conductividad térmica del gas, k_g (función de composición y temperatura) y de la conductividad térmica del sólido microporoso (que supondremos constante). Estas suposiciones son justificadas por el hecho de que k_c y k_s son bastante próximos entre sí. Por otro lado ambas correcciones, por efecto de temperatura y por efecto de composición de la fase gaseosa son muy pequeñas.

$$k_e = (1 - \epsilon_a) k_s + \epsilon_a k_g \quad (19)$$

A efectos de evaluar k_g para la ecuación 19, se adoptó como representativa de la composición de la fase gaseosa para todas las corridas la siguiente:

$$x_{H_2} = 0,951$$

$$x_{O_2} = 0,016$$

$$x_{F_2O} = 0,033$$

promedio estimado entre composición de superficie y centro para todas las corridas sobre pastillas.

El valor de k_g para cualquier temperatura se evaluó a partir de las conductividades térmicas de los componentes de la mezcla empleando las fórmulas de Wilke (22). Las conductividades térmicas de cada componente en función de la temperatura fueron tomadas de la referencia (1). A partir de estos datos, el valor de k_c computado a 100 °C para la composición de gas mencionada resultó

$$(k_e)_{100^\circ\text{C}} = 5,1 \times 10^{-4} \text{ cal}/(\text{cm s } ^\circ\text{C}) \quad (20)$$

Es interesante comparar este valor con el correspondiente a la fase gaseosa a la misma temperatura, $(k_g)_{100^\circ\text{C}} = 4,8 \times 10^{-4} \text{ cal}/(\text{cm s } ^\circ\text{C})$.

b) Porosimetría.

La curva de distribución de tamaños de poro correspondiente a pastillas obtenida por compresión de polvos microporosos presenta casi universalmente dos picos, por lo cual es habitual dividir la porosidad de las mismas en dos fracciones: microporosidad, correspondiente a poros de radio inferior a 100 \AA y macroporosidad, debida a poros de radio superior al valor mencionado. Por lo general, existe la creencia de que los microporos corresponden a la fina estructura porosa intra partículas, siendo los macroporos debidos a espacios interparticulares. Veremos que este no es el caso con nuestro catalizador.

Dado que la densidad aparente de las pastillas fué muy baja, era de esperar una contribución muy predominante de los macroporos a las propiedades de transporte de la pastilla, en particular en cuanto a la contribución a la difusividad efectiva.

La contribución de microporos es, pues, secundaria. Teniendo en cuenta además que, debido a la baja presión aplicada durante el pastillado no es de esperar una alteración significativa de la distribución de microporos, se tomó esta del trabajo realizado anteriormente por Otani (11) sobre el mismo batch de alúmina por el método de adsorción de N_2 , con los siguientes resultados:

$$V_i = 0,40 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\bar{a}_i = 27 \text{ \AA}$$

$$S_g = 300 \text{ m}^2/\text{g}$$

datos que emplearemos para evaluar la contribución de los microporos sobre la difusividad efectiva.

Por el contrario, la distribución de tamaños de poro en el rango 170 - 90.000 Å fué determinada en este trabajo empleando un porosímetro de mercurio Aminco-Finslow.

Se efectuaron determinaciones sobre cuatro pastillas, dos de ellas provistas de termocuplas, presentandose los resultados obtenidos en forma resumida en la tabla VII.

La densidad aparente ρ_p tabulada en la 5a. columna de dicha tabla fué calculada como $\rho_p = 1/(V_i + V_a + V_s)$; obteniéndose V_i de los datos de Otani; V_a fué calculado a partir de las determinaciones en el porosímetro y V_s es calculado sobre la base de una densidad verdadera del sólido $\rho_s = 2,58 \text{ g/cm}^3$, indicada por los fabricantes de la alúmina. Los valores resultantes para las 4 pastillas son muy concordantes entre sí, y las densidades calculadas por este método coinciden con la obtenida directamente a partir del volumen de las pastillas y la masa de las mismas luego de ser usadas en el trabajo, que resultó ser $\rho_p = 0,58 \text{ g/cm}^3$. La densidad aparente de las pastillas es bastante inferior luego de su uso que antes del mismo, dado que en el calentamiento de las mismas se desprende cierta cantidad de agua adsorbida que contiene el catalizador almacenado.

La figura 9 representa una típica curva de porosimetría. En ordenadas se representa el volumen de Hg penetrado (acumulativo) y en abscisas la presión absoluta (en escala logarítmica) p , lo que lo es inversamente proporcional, el radio de poro (ver escala superior). Círculos blancos y llenos representan datos obtenidos sobre dos muestras procedentes de hemisferios opuestos de una misma pastilla. La concordancia entre ellos indica que las diferencias de densidad aparente de pastilla con la posición en la misma no son importantes. Presumiblemente, este no sería el caso para pastillas de alta densidad.

El radio medio de macroporos, definido por la ecuación 21, se

$$\bar{a}_a = \frac{1}{V_a} \int_0^{V_a} a_a d(V_a) \quad (21)$$

evaluó a partir de la curva de la figura 9 (y otras 3 similares correspondientes a las restantes pastillas) integrando numéricamente mediante la regla de Simpson., obteniéndose el siguiente valor:

$$\bar{a}_a = 10.000 \text{ \AA}$$

La curva de distribución de tamaños de poro para pastillas, representada en la figura 10 (trazo lleno) se obtuvo por diferenciación numérica a 5 puntos (12) de la curva ilustrada en la figura 9.

Esta curva de distribución de tamaños de poro presenta la particularidad de mostrar tres máximos en lugar de los dos observados habitualmente para este tipo de catalizador.

El primer pico, en la proximidad de $a = 20 \text{ \AA}$ corresponde a microporos intraparticulares. El segundo, aproximadamente en $a = 5.500 \text{ \AA}$ se debe a macroporos dentro de las partículas que forman las pastillas. El tercero, en la proximidad de $a = 30.000 \text{ \AA}$ es resultante de los espacios intersticiales entre las partículas que componen la pastilla.

Esto fué confirmado experimentalmente llevando a cabo determinaciones porosimétricas sobre partículas de catalizador no consolidadas, sobre partículas de sílica-gel (no-macroporosa) del mismo rango de tamaño de partícula que el catalizador y sobre catalizador en pastillas de distintas densidades.

La curva de trazos en la figura 10 es la resultante de la medición de distribución de tamaños de poro sobre el catalizador en partículas. Muestra un pico muy pronunciado a 6.500 \AA y un marcado crecimiento en la porosidad a partir de los 15.000 \AA . Este crecimiento observado a valores de a superiores a 15.000 \AA es debido a la "falsa porosidad" resultante de espacios intersticiales entre las partículas, que se aglomeran parcialmente bajo la presión del Hg del porosímetro. Esto fué confirmado efectuando la medición porosimétrica sobre las partículas de sílica gel. Para este caso, en que sabemos que no existen macroporos, el porosímetro no acusó porosidad alguna entre $a = 170 \text{ \AA}$ y $a = 15.000 \text{ \AA}$, pero se obtuvo también para radios de poro mayores una "falsa porosidad" del mismo orden de magnitud que la acusada por el catalizador en partículas.

El pico observado a 6.500 \AA sobre el catalizador en partículas explica la presencia de aquel encontrado a 5.500 \AA en las pastillas, identificando a este como debido a macroporos dentro de las partículas que forman la pastilla.

La comparación de curvas obtenidas para pastillas de distinta densidad muestra claramente que el pico obtenido a 30.000 \AA sobre pastillas corresponde a espacios intersticiales entre partículas.

La figura 11 muestra el gráfico de volumen de Hg penetrado (acumulativo) versus presión absoluta (o radio de poro en la escala superior) para pastillas de densidad aparente) 0,52 - 0,57 (empleadas en el trabajo) - 0,70 - 0,85 y 0,99 g/cm^3 . Las pequeñas flechas indican los puntos de inflexión, que resultarían picos en la curva de distribución de tamaños de poro. El incremento de la densidad disminuye tanto el volumen como la dimensión de los macroporos intersticiales, lo cual resulta perfectamente lógico.

Para densidad aparente 0,7 g/cm^3 aproximadamente, la macroporosidad intersticial prácticamente ha desaparecido, o, al menos, queda confundida en un sólo pico en la _____ con la porosidad debida a macroporos intraparticulares., situación que continúa a densidades mayores.

Dado que la mayor parte de las pastillas catalíticas empleadas en la industria (y aún en trabajos de investigación) tienen densidad relativamente alta por razones de resistencia mecánica, se explica que, por lo general, se observe un sólo pico en la región de macroporos. Nuestras pastillas, de densidad aparente 0,57 g/cm^3 son, en este sentido, poco usuales.

c) Difusividad efectiva del O_2 en las pastillas catalíticas, D_0

Para la estimación de D_0 se pensó inicialmente emplear el modelo teórico de "poros distribuidos alazar" , de Takao & Smith (18), a partir de los datos obtenidos en las determinaciones porosimétricas. No obstante, los resultados obtenidos en cuanto a distribución de macroporos arrojan muy serias dudas respecto a la aplicabilidad de dicho modelo en nuestro caso.

En efecto, dicho modelo parte de la suposición básica de que la porosidad total está diferenciada en dos fracciones a saber:
microporos , presentes en el interior de las partículas que componen la pastilla.
macroporos , debidos a espacios interparticulares.

Partiendo de estas suposiciones, la difusividad efectiva en el medio poroso se estima como la suma de la contribución de tres mecanismos.

- . difusión a través de macroporos
- . difusión a través de microporos
- . difusión combinada a través de macro y microporos.

La ecuación final propuesta por los mencionados autores para la estimación de la difusividad efectiva es la siguiente:

$$D_e = \underbrace{\epsilon_a^2 D_a}_{\text{contribuc. macroporos}} + \underbrace{(1 - \epsilon_a)^2 D_i}_{\text{contribuc. macro-Micro poros}} + \underbrace{\frac{4 \epsilon_a (1 - \epsilon_a)}{(1/D_a) + (1/D_i)}}_{\text{contribución microporos}} \quad (22)$$

donde:

$$D_a = \frac{1}{\frac{(1 - \alpha x_A)}{D_{AB}} + \frac{1}{\bar{D}_{ka}}} \quad (23)$$

$$D_i = \frac{\epsilon_i^2 / (1 - \epsilon_a)^2}{\frac{(1 - \alpha x_A)}{D_{AB}} + \frac{1}{\bar{D}_{ki}}} \quad (24)$$

En estas ecuaciones D_{AB} es la difusividad del componente que difunde (en nuestro caso O_2) en la fase gaseosa, mientras que \bar{D}_{ka} y \bar{D}_{ki} son las difusividades Knudsen del mismo componente calculadas sobre la base del radio medio de macro y microporos \bar{a}_a y \bar{a}_i . El término αx_A tiene en cuenta la contribución del flujo neto a la difusividad. Este término es nulo para difusión equimolecular, pero este no es nuestro caso. Para nuestra reacción, se puede obtener, a partir de la estequiometría de la misma que $\alpha = 1$. No obstante, dado que x_A , la fracción de O_2 en la mezcla gaseosa es relativamente pequeña, la contribución por flujo es bastante pequeña.

Dado que el modelo mencionado para estimación de D_e identifica micro y macro porosidad con porosidad intra o interparticular, y que este no es nuestro caso, surge una seria arbitrariedad en la aplicación de este modelo para nuestro catalizador.

Una alternativa sería hacer caso omiso de la presencia de dos picos en la región de macroporos, y efectuar la división en dos fracciones

en la forma convencional: microporosidad, debida a poros de radio inferior a 100 Å y macroporosidad, debida a poros de radio mayor que el límite mencionado. Calculada sobre esta base, y considerando la composición media de la fase gaseosa mencionada en la pag. 16, la difusividad efectiva del O₂ y sus respectivas contribuciones resulta:

$$D_{e, 100^{\circ}\text{C}} = \begin{array}{ccccccc} 0,249 & + & 0,002 & + & 0,001 & = & 0,25 \text{ cm}^2/\text{s} & (25) \\ \text{contribución} & & \text{contribución} & & \text{contribución} & & & \\ \text{macro} & & \text{macro-Micro} & & \text{micro} & & & \end{array}$$

Otro enfoque consiste en dividir la porosidad total en dos fracciones debidas a poros interparticulares y porosidad intersticial. Calculada en esta forma, y considerando radio de poro 17.000 Å como límite de separación entre ambas fracciones, el valor de D_o resulta:

$$D_{o, 100^{\circ}\text{C}} = \begin{array}{ccccccc} 0,013 & + & 0,090 & + & 0,218 & = & 0,32 \text{ cm}^2/\text{s} & (26) \\ \text{contribución} & & \text{contribución} & & \text{contribución} & & & \\ \text{intersticial} & & \text{mixta} & & \text{intraparticular} & & & \end{array}$$

Por último, podríamos estimar la difusividad efectiva de las partículas que componen la pastilla, teniendo en cuenta que la porosidad intraparticular consiste de dos fracciones: macro y micro poros., esto conduce al siguiente resultado

$$D_{e \text{ part.}} = \begin{array}{ccccccc} 0,148 & + & 0,002 & + & 0,001 & = & 0,15 \text{ cm}^2/\text{s} & (27) \\ \text{contribución} & & \text{contribución} & & \text{contribución} & & & \\ \text{macro} & & \text{macro-Micro} & & \text{micro} & & & \end{array}$$

pero no sabemos en que forma podría corregirse este valor para tener en cuenta la contribución a la difusividad efectiva de los espacios intersticiales.

La notable discrepancia entre los valores de D_o hallados por aplicación del modelo teórico de Takao-Smith bajo diversos criterios, y la imposibilidad de discernir cual de ellos es el más realista, condujo a la necesidad de estimar D_o por un camino totalmente distinto.

El método empleado, cuya descripción se detalla a continuación, permitió estimar D_o a partir del valor experimental de la conductividad térmica efectiva, K_o y de los datos experimentales de diferencias de temperatura observadas entre centro y superficie de las pastillas.

La analogía de Danköbler aplicada entre centro y superficie de la pastilla catalítica puede escribirse en la siguiente forma:

$$(D_c/k_c) = \frac{(t_c - t_s)}{(-\Delta H)(c_s - c_c)_{O_2}} \quad (28)$$

Dado que tanto D_c como k_c son funciones de la temperatura, la relación (D_c/k_c) dada por la ecuación (28) será muy aproximadamente el cociente entre D_c y k_c ambos evaluados a la temperatura media de la pastilla, $\bar{t}_p = (t_c + t_s)/2$.

Teniendo en cuenta por otro lado que c_c tiende rápidamente a cero cuando la resistencia difusional se hace importante, podremos escribir:

$$(D_c/k_c)_{\bar{t}_p} = \lim_{\phi_s \rightarrow \infty} \left[\frac{(t_c - t_s)}{(-\Delta H)(c_s)_{O_2}} \right] \quad (29)$$

La condición $\phi_s \rightarrow \infty$ es equivalente a $(\phi_s \sqrt{D_c}) \rightarrow \infty$, pero esta última presenta la ventaja de que $(\phi_s \sqrt{D_c})$ puede evaluarse sin conocimiento previo del valor de D_c .

A efectos de evaluar el límite de la expresión que aparece en la ecuación 29, es necesario referir todas las corridas, en las cuales \bar{t}_p no fué constante a una misma temperatura de referencia, que tomaremos 100°C. De lo contrario el valor de (D_c/k_c) en la ecuación 29 no estaría definido. Para evitar este problema definiremos la función correctora $f(\bar{t})_p$ en la siguiente forma:

$$f(\bar{t})_p = (D_c/k_c)_{100^\circ C} / (D_c/k_c)_{\bar{t}_p} \quad (30)$$

y entonces la ecuación 29 puede escribirse:

$$(D_c/k_c)_{100^\circ C} = \lim_{(\phi_s \sqrt{D_c}) \rightarrow \infty} \left[\frac{f(\bar{t})_p (t_c - t_s)}{(-\Delta H)(c_s)_{O_2}} \right] \quad (31)$$

Los valores de la expresión entre corchetes de la ecuación 31 han sido representados versus $(\phi_s \sqrt{D_c})$ en la figura 14, obteniéndose el valor límite:

$$(D_c/k_c)_{100^\circ C} = 272 \text{ cm}^3 \text{C/cal}$$

que, combinado con el valor de k_c obtenido en la sección 7-a :

$$(k_c)_{100^\circ\text{C}} = 6,1 \times 10^{-4} \text{ cal}/(\text{cm s } ^\circ\text{C})$$

conduce a un valor de D_c de:

$$(D_c)_{100^\circ\text{C}} = 272 (\text{cm}^3\text{C}/\text{cal}) \times 6,1 \times 10^{-4} (\text{cal}/\text{cm s } ^\circ\text{C}) = 0,166 \text{ cm}^2/\text{s} \quad (32)$$

En la evaluación de la función $f(\bar{t}_p)$ se consideró que el efecto de la temperatura sobre D_c es similar al efecto de la temperatura sobre el valor de la difusividad en la fase gaseosa, lo cual resulta una buena aproximación dado que en nuestro caso la contribución Knudsen a la difusividad es pequeña. El efecto de la temperatura sobre k_c fué estimado en la forma mencionada en la pag. 29.

El valor $(D_c)_{100^\circ\text{C}} = 0,166 \text{ cm}^2/\text{s}$ fué tomado como base de partida para el posterior cómputo teórico de los factores de efectividad, previa corrección por efecto de temperatura.

Es de hacer notar que el método propuesto en este trabajo para la evaluación de D_c permite medir la difusividad efectiva directamente bajo condiciones de reacción, contrariamente a lo que ocurre con otros métodos experimentales de medición de D_c .

Pueden presentarse ciertas dudas en cuanto a la validez del límite tomado en la figura 14 (dado que no tenemos datos experimentales a valores muy altos de $(\phi_s \sqrt{D_c})$). No obstante los cálculos teóricos que permiten computar la concentración de O_2 en el centro de la pastilla indican que esta es prácticamente cero (ver figura 13) a valores de ϕ_s del orden de 4., esto es, a valores de $(\phi_s \sqrt{D_c})$ de aproximadamente 1,7.

3.- FACTORES DE EFECTIVIDAD.

a) Valores experimentales, $(F.E.)_{exp}$

El $(F.E.)_{exp}$ es la relación entre la velocidad de reacción observada en la pastilla y aquella que tendría lugar si toda la superficie activa del catalizador se encontrara bajo condiciones de concentración y temperatura similares a las existentes sobre la superficie externa de la pastilla.

Bajo el supuesto de que no se producen alteraciones importantes de la actividad catalítica intrínseca del catalizador durante el proceso de pastillado, esta relación puede evaluarse con el auxilio de la ecuación 5 que correlaciona los datos de velocidad de reacción observados sobre catalizador en forma de partículas, puesto que, como se ha mencionado previamente, en este caso los efectos difusionales y térmicos fueron prácticamente nulos.

$$(F.E.)_{exp} = \frac{\bar{r}}{r_s} = \frac{\bar{r}}{0,655 (p_s)_{O_2}^{0,804} \exp(-5229/R \bar{T}_s)} \quad (33)$$

En la aplicación de la ecuación 33 los valores de \bar{r} y r_s deben ser dados en unidades consistentes (v.g. moles de $F_2O/(s \text{ g de cat. no diluido})$), puesto que podría surgir cierta ambigüedad por haber diluido el catalizador con alúmina inerte en la fabricación de pastillas.

Los valores del $(F.E.)_{exp}$ calculados acorde con la ecuación 33 se presentan en la tabla VII.

b) Valores computados del factor de efectividad, $(F.E.)_{pr}$

La evaluación del $(F.E.)_{pr}$ por vía teórica se efectuó bajo las siguientes suposiciones simplificadoras:

- 1) k_e y D_e son constantes en toda la pastilla (su variación con la temperatura fué compensada, en cierto grado, empleando los valores de D_e y k_e evaluados a la temperatura media de la pastilla, \bar{t}_p).
- 2) El transporte de masa y calor por flujo, y el transporte de calor por radiación son despreciables.

- 3) La presión parcial de O_2 y la temperatura sobre la superficie externa de la pastilla son uniformes, conduciendo, junto con la suposición 1) al modelo de flujo radial de calor y masa.
- 4) La pastilla opera bajo estado estacionario.
- 5) La actividad catalítica no fué alterada por el proceso de prensado, y entonces la velocidad de reacción en cada punto de la pastilla podrá ser evaluada acorde con la ecuación 5.

El $(F.T.)_{pr}$ puede expresarse en términos del gradiente de concentración de O_2 en el interior de la pastilla en la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 (F.T.)_{pr} &= \frac{2 A_p D_e (dc_{O_2}/dR)_{r=R_0}}{m_c r_s} = \frac{2 \times 4 R_o^2 D_e (dc_{O_2}/dR)_{r=R_0}}{(4/3) R_o^3 \rho_A r_s} = \\
 &= \frac{6 D_e (dc_{O_2}/dR)_{r=R_0}}{R_o \rho_A r_s} \qquad (34)
 \end{aligned}$$

El término $A_p D_e (dc_{O_2}/dR)_{r=R_0}$ es el flujo total de O_2 que entra a la pastilla, que multiplicado por el factor estequiométrico 2 y dividido por la masa de catalizador no diluido contenido en la pastilla, m_c , da el valor de la velocidad media de reacción en la pastilla, \bar{r} .

Definiendo las siguientes variables adimensionales:

$$\phi_s = R_o \sqrt{\frac{r_s \rho_A}{2 D_e (c_s)_{O_2}}} = \text{modulo de Thiele} \qquad (35)$$

$$y = c_{O_2} / (c_s)_{O_2} \qquad (36)$$

$$X = R/R_o$$

la ecuación 34 puede escribirse de la siguiente forma:

$$(F.T.)_{pr} = \frac{3 (dy/dX)_{X=1}}{\phi_s^2} \qquad (37)$$

Para evaluar el valor de $(dy/dx)_{x=1}$ -o sea el gradiente adimensional de concentración de O_2 sobre la superficie de la pastilla es necesario integrar previamente la ecuación 38, que representa el balance de masa del componente O_2 en un elemento diferencial de volumen de pastilla:

$$(d^2c_{O_2}/dR^2) + (2/R)(dc_{O_2}/dR) - (P_A r/2 D_e) = 0 \quad (38)$$

que, expresada en función de las variables adimensionales ya definida queda:

$$(d^2y/dX^2) + (2/X)(dy/dX) - \phi_s^2 (r/r_s) = 0 \quad (39)$$

La relación r/r_s puede evaluarse mediante el uso de la ecuación 5.

$$(r/r_s) = \frac{0,655 (p_{O_2})^{0,804} \exp(-5229/R_g T)}{0,655 (p_s)_{O_2}^{0,804} \exp(-5229/R_g T_s)} \quad (40)$$

y, suponiendo comportamiento ideal de la mezcla gaseosa

$$\frac{(p_{O_2})^{0,804}}{(p_s)_{O_2}^{0,804}} = \left[\frac{c_{O_2} T}{(c_s)_{O_2} T_s} \right]^{0,804} = (y T/T_s)^{0,804} \quad (41)$$

reemplazando las expresiones 40 y 41 en la ecuación 39, esta se transforma en:

$$(d^2y/dX^2) + (2/X)(dy/dX) - \phi_s^2 (y T/T_s)^{0,804} \exp\left(\frac{\gamma(T-T_s)}{T}\right) = 0 \quad (42)$$

siendo

$$\gamma = 7/R_g T_s = 5229/R_g T_s \quad (43)$$

La integración -por métodos numéricos- de la ecuación diferencial 42 requiere el conocimiento previo de $T = T(X)$. El problema podría resolverse por integración simultánea del sistema de ecuaciones diferenciales constituido por la ecuación 42 y la ecuación diferencial que resultaría del planteo del balance diferencial calórico en un elemento de volumen de pastilla.

No obstante -y en virtud de las suposiciones simplificadoras apuntadas previamente- existe un camino más sencillo. Efectivamente, bajo tales condiciones, los flujos de masa y calor dentro de la pastilla están relacionados en cualquier punto por la siguiente ecuación:

$$-D_e (-\Delta H)(dc_{O_2}/dR) = k_e (dT/dR) \quad (44)$$

que, integrada entre un punto arbitrario dentro de la pastilla y la superficie externa de la misma conduce a la siguiente relación entre concentración y temperatura:

$$(c - c_s)_{O_2} = k_e (T_s - T)/(-\Delta H D_e) \quad (45)$$

que, definiendo la variable adimensional

$$\beta = (-\Delta H) D_e (c_s)_{O_2} / k_e T_s \quad (46)$$

puede ser escrita en forma adimensional:

$$(T/T_s) = 1 + \beta - \beta y \quad (47)$$

Reemplazando la expresión 47 en la ecuación 42 queda finalmente:

$$(d^2 y/dX^2) + (2/X)(dy/dX) - \phi_s^2 \left[y(1+\beta-\beta y) \right]^{0,304} \exp \left[\gamma \left(\frac{\beta - \beta y}{1 + \beta - \beta y} \right) \right] = 0 \quad (48)$$

cuyas condiciones de contorno son:

C.C. 1 en $X=1$ $y=1$

C.C. 2 en $X=0$ $dy/dX = 0$

La integración de la ecuación diferencial 48 se llevó a cabo numéricamente en una computadora IBM 7040, empleando serie de Taylor a error de h^4 (16). El número de incrementos tomado fué variado entre 50 y 300, dependiendo del rango de valores de los parámetros ϕ_s , γ y β .

La integración fué llevada a cabo desde la superficie ($X=1$) ha-

cia el centro de la pastilla ($X=0$).

Al iniciar la integración es necesario suponer un valor para $(dy/dX)_{X=1}$. Terminada la integración a partir de este valor supuesto, se verifica si $(dy/dX)_{X=0} = 0$ (segunda condición de contorno). Si esto no ocurre, se corrige el valor de $(dy/dX)_{X=1}$ (aplicación de la regla-falsi) y se vuelve a repetir la integración. El proceso fué continuado hasta obtener un valor de $(dy/dX)_{X=1}$ con error relativo inferior al 0,01 %. Este valor final es el que se emplea en la ecuación 37 para la evaluación del factor de efectividad $(F.E.)_{pr}$.

Como primera aproximación para el valor supuesto de $(dy/dX)_{X=1}$ se tomó el valor correspondiente a cinética de primer orden, isotérmica, cuya solución analítica indica:

$$(dy/dX)_{X=1} = (\phi_s / \tanh \phi_s) - 1 \quad (49)$$

Sabemos que este valor debe ser forzosamente una cota inferior del valor verdadero puesto que ambos factores: orden inferior a la unidad y exotermia de la reacción incrementan el valor del $(F.E.)$. Este punto inicial permite ahorrar notablemente el tiempo de máquina.

El programa de computación fué verificado poniendo orden 1 (en lugar de 0,904) y $\beta = 0,0$ para varios valores de ϕ_s . Los valores así obtenidos de $(F.E.)$ fueron comparados con las solución analítica correspondiente a primer orden isotérmico, siendo la coincidencia entre valores computados y calculados analíticamente superior al 0,1 % en todos los casos ensayados.

El valor de γ para todas las corridas experimentales fué muy próximo a 7,0. En la figura 12 se representan los valores computados de $(F.E.)_{pr}$ versus ϕ_s para diversos valores de β y $\gamma=7,0$. El efecto de la exotermia de la reacción sobre el $(F.E.)_{pr}$ puede observarse comparando curvas de distintos valores de β con aquella correspondiente a $\beta = 0$, que representa el caso isotérmico.

De la integración de la ecuación 48 puede también obtenerse el valor de la concentración de oxígeno en cualquier punto de la pastilla. Los valores de la concentración adimensional de O_2 , y_c , en el centro de la pastilla se representan en la figura 13 versus ϕ_s para distintos valores de β .

9.- DISCUSION DE RESULTADOS.

a) Comparación de factores de efectividad experimentales y teóricos.

A efectos de evaluar $(\eta')_{pr}$ para cada corrida es necesario calcular los parámetros ϕ_s , β y γ para las mismas. Este cálculo requiere el conocimiento de D_o y k_o a la temperatura media de la pastilla.

En la estimación de la temperatura media de la pastilla, \bar{t}_p , la temperatura media de superficie, tanto para pastillas con termocuplas como sin ellas fué calculada acorde con la ecuación 16. La temperatura en el centro de la pastilla fué estimada por inter o extrapolación de los datos correspondientes a corridas con pastillas provistas de termocuplas.

El valor de k_o fué corregido por efecto de temperatura en la forma ya indicada en la pag. 29, para referirla a la temperatura media de pastilla \bar{t}_p .

La corrección del valor de D_o estimado a 100°C en la sección 7-c por efecto de la temperatura (mucho más importante que la corrección de k_o) se realizó teniendo en cuenta que la D_o es aproximadamente proporcional a la difusividad gaseosa.

$$(D_o)_{\bar{t}_p} \approx (D_o)_{100^\circ C} \frac{(D_{O_2})_{\bar{t}_p}}{(D_{O_2})_{100^\circ C}} \approx (D_o)_{100^\circ C} \frac{(D_{O_2-H_2})_{\bar{t}_p}}{(D_{O_2-H_2})_{100^\circ C}} \quad (50)$$

El efecto de la temperatura sobre la difusividad gaseosa puede ser evaluado fácilmente mediante aplicación de la ecuación de Wilke y Lee (22), resultando

$$(D_o)_{\bar{t}_p} = (D_o)_{100^\circ C} \left[\frac{\bar{t}_p}{373,2^\circ F} \right]^{3/2} \frac{(I_D)_{373,2^\circ F}}{(I_D)_{\bar{t}_p}} \quad (51)$$

donde (I_D) es la integral de colisión para el sistema F_2-O_2 , función de la temperatura absoluta.

En la tabla VII se representan los valores de los parámetros

ϕ_s , β y γ para todas las corridas sobre pastillas. En las últimas columnas de la misma tabla aparecen los valores de $(F.E.)_{exp}$ y $(F.E.)_{pr}$ para cada caso, así como también los valores experimentalmente observados de diferencia de temperatura entre centro y superficie de la pastilla, $(t_c - \bar{t}_s)$.

La concordancia entre los valores hallados de $(F.E.)_{exp}$ y los computados de $(F.E.)_{pr}$ es razonablemente buena, excepto para las pastillas 21, 24 y 7. Existen razones para pensar que las dos primeras fueron envenenadas parcialmente, probablemente por vapores orgánicos provenientes del tubo plástico Tygon de la línea de reciclo (con estas pastillas se realizaron las corridas a temperatura más elevada). Para las corridas realizadas sobre la pastilla 7 (en rango de explosión), el cálculo de $(F.E.)$ involucra la extrapolación de la ecuación 5 fuera del rango en que se efectuaron las mediciones cinéticas sobre partículas. Además, la alta concentración de H_2O en la fase gaseosa contenida en los poros de la pastilla pudo reducir en grado apreciable el valor de D_c .

La figura 15 representa $(F.E.)_{exp}$ versus $(F.E.)_{pr}$ para todas las corridas excepto aquellas sobre pastillas 21 y 24., por las razones antedichas. Puede observarse en este gráfico que $(F.E.)_{exp}$ es sistemáticamente inferior en cierta medida al valor computado $(F.E.)_{pr}$. Pueden darse varias razones que explicarían este hecho:

- 1) La actividad catalítica de las partículas fué alterada en cierto grado (7-8%) durante el prensado de las pastillas.
- 2) El valor estimado de D_c es demasiado alto.
- 3) Los valores estimados de \bar{t}_s son demasiado altos, debido a posibles errores en la medición experimental de t_s y traducidos en una falsa estimación de \bar{h}_g .

Pensamos que la primera de las razones mencionadas es la más probable. En efecto, una estimación errónea de D_c hubiera introducido error apreciable en los valores de $(F.E.)_{pr}$ en aquellos casos en que la resistencia difusional juega un rol importante, pero esta diferencia debería disminuir en aquellos casos en que $(F.E.)_{exp}$ es próximo a la unidad, dado que en este caso los efectos difusionales no juegan papel importante. Un comportamiento similar debería esperarse de existir un error grueso en la estimación de \bar{h}_g .

puesto que en la ecuación 16 el término $(-\Delta H)\bar{r}_p/\bar{h}_g A_p$ es, en general, más importante a mayores valores de ϕ_s , es decir, a menores valores de $(F.E.)$. No obstante, la figura 15 muestra que la diferencia relativa entre $(F.E.)_{exp}$ y $(F.E.)_{pr}$ no disminuye sensiblemente en la proximidad de $(F.E.)=1$. Queda como más probable la primera suposición.

No es difícil concebir cierta disminución de la actividad catalítica asociada al prensado de pastillas. El empleo de cierta cantidad de ácido esteárico -aunque muy pequeña- y la alteración de la distribución de tamaño de poros en la zona de macroporos observada experimentalmente podrían ser dos fuentes de probable variación de la actividad catalítica.

La recta de trazos en la figura 15 corresponde a una reducción de la actividad en un 7% con respecto a la actividad del catalizador en partículas. La misma correlaciona los datos experimentales con una desviación media del mismo orden que aquella resultante de la correlación de datos de velocidad de reacción sobre catalizador en partículas.

- b) Consistencia de los datos experimentales de diferencia de temperatura entre centro y superficie de las pastillas, $(t_c - \bar{t}_s)$.

La ecuación 28 puede ser escrita en la siguiente forma.

$$(t_c - \bar{t}_s) = \beta T_s(1-y_c) \quad (52)$$

donde y_c es el valor de la concentración adimensional de O_2 en el centro de la pastilla. Este valor fué computado durante el cálculo de $(F.E.)_{pr}$ y ha sido representado en la figura 13.

El valor de y_c depende del valor de ϕ_s , de β y de γ . Considerando que para la mayoría de las corridas γ fué próximo a 7,0 y que el valor de β osciló entre los límites 0,03 y 0,17, puede delimitarse en la figura 14 la zona en que teóricamente deben encontrarse los valores de la función representada: $f(\bar{t}_p)(t_c - \bar{t}_s)/(-\Delta H)(c_s)_{O_2} = (D_e/k_e)_{100^\circ C}(1-y_c)$ que se ha sombreado en la figura mencionada.

Los datos experimentales se corresponden satisfactoriamente con la zona predicha teóricamente. Si se... en la zona asintótica

de la figura 14, dado que los datos en esta zona fueron utilizados para la evaluación de $(D_e/k_e)_{100^\circ\text{C}}$, pero esto no es cierto para el resto de los datos experimentales para los cuales el valor de y_c no fué próximo a 0, y por lo tanto en este caso la comparación de puntos experimentales y teórico están relacionada por la cinética de la reacción., que no estuvo implícita en la evaluación de $(D_e/k_e)_{100^\circ\text{C}}$.

Por otro lado, la dispersión relativamente pequeña de los puntos experimentales con la zona sombreada en la figura mencionada revela una excelente consistencia interna de los datos, dado que ellos involucran los errores derivados de la estimación de la concentración de C_2 sobre la superficie externa de la pastilla (incluyendo el error posible en la estimación de la caída de concentración en el film laminar gaseoso), errores derivados de la medición experimental de temperaturas, especialmente de t_s , errores resultantes de la aplicación del concepto de coeficiente medio de transferencia de calor \bar{h}_g , error derivado de considerar un mismo valor de D_c y k_c para todas las pastillas, errores en la corrección de los valores de D_c y k_c por efecto de la temperatura, etc.

10.- CONCLUSIONES.

- 1) Se ha confirmado experimentalmente la posibilidad de existencia de grandes diferencias de temperatura dentro de pastillas catalíticas. El valor máximo observado de $(t_c - \bar{t}_s)$ fué 300 °C, casi 10 veces superior al máximo valor observado en trabajos experimentales previos al presente.
- 2) Se observaron importantes diferencias locales de la temperatura de superficie de la pastilla, especialmente en corridas a alta velocidad de reacción. Las mismas han sido explicadas como resultantes de la variación del coeficiente local de transferencia de calor pastilla-gas debida a la asimetría del flujo gaseoso.

A pesar de estas variaciones, el modelo de flujo radial de transferencia de masa y calor condujo a una predicción satisfactoria del factor de efectividad, empleando el valor promedio de temperatura de superficie tal como se define por la ecuación 16. Puede esperarse que estas variaciones de t_s con la posición sobre la superficie de la pastilla catalítica sean aún mayores en aquellos casos en que -como para lechos rellenos- la asimetría del flujo es aún mayor.

- 3) Los valores predichos del factor de efectividad y diferencias de temperatura centro-superficie concuerdan razonablemente con los datos registrados experimentalmente, pero existe cierta evidencia de que la actividad catalítica disminuyó en un 7-8% durante el prensado de pastillas.
- 4) Se propuso un método que permitió la evaluación de D_g bajo condiciones de reacción a partir del valor experimental de k_g y los datos de diferencias de temperatura observadas entre centro y superficie de las pastillas, mediante uso de la analogía de Damköhler.
- 5) Finalmente debemos hacer notar que, desde el punto de vista de la medición correcta de la temperatura de superficie de la pastilla es de fundamental importancia la selección de un correcto rango de condiciones operativas.

Si estas son tales que ϕ_s es inferior a 0,5 la diferencia de temperatura existente entre centro y superficie de la pastilla será nula o pequeña. Por otro lado, si ϕ_s es superior a 5, se tiene el máximo incremento de temperatura posible, pero el incremento de ϕ_s no conduce a

un aumento significativo de la diferencia $(t_c - t_s)$, pues estamos en la zona asintótica de la figura 14, pero si aumenta el valor de $(dt/dR)_{R=R_0}$, o sea que el salto de temperatura se produce más próximo a la superficie externa de la pastilla, dificultando enormemente su medición.

Así, por ejemplo, para $\phi_s = 10$, $\gamma = 7,0$ y $\beta = 0,2$, más del 99% de la diferencia de temperatura entre centro y superficie se tiene entre $R/R_0 = 0,8$ y $R/R_0 = 1,0$ con el consiguiente incremento en el error de medición de t_s dado las dimensiones físicas del punto sensible de las termocuplas.

11.- NO MINCIATURA

a	radio de poro, μ
A_p	area externa de la pastilla, cm^2
c	concentración en la fase gaseosa, mol/cm^3
D_{O_2}	difusividad del O_2 en la fase gaseosa, cm^2/s
D_e	difusividad efectiva del O_2 en la pastilla, cm^2/s
E	energía de activación, cal/mol
e	espesor efectivo de la película laminar gaseosa para la transferencia de calor, cm
$f(\bar{t}_p)$	función correctora, definida por la ecuación 30
F	caudal total alimentado (no incluye H_2O), mol/s
(F.E.)	factor de efectividad
(F.E.) _{exp}	valor experimental del factor de efectividad
(F.E.) _{pr}	valor computado del factor de efectividad
H	calor de reacción, cal/mol
h_g	coeficiente de transferencia calórica pastilla-gas, $\text{cal}/(\text{cm}^2 \text{s } ^\circ\text{C})$
k_e	conductividad térmica efectiva de la pastilla, $\text{cal}/(\text{cm s } ^\circ\text{C})$
k_g	conductividad térmica de la fase gaseosa, $\text{cal}/(\text{cm s } ^\circ\text{C})$
k_s	conductividad térmica del sólido microporoso, $\text{cal}/(\text{cm s } ^\circ\text{C})$
L_e, M_s	relación molar O_2/H_2 a la entrada y salida del reactor
L_c	masa de catalizador no diluido, g
p_e, p_s	presión total a la entrada y salida del reactor, at
p_i	presión parcial del componente i, at
Q_p	velocidad de disipación de calor por pastilla, cal/s
r	velocidad de reacción, (moles de H_2O)/(s)(g catalizador no diluido)
\bar{r}	velocidad de reacción media en el lecho catalítico, $\text{mol}/\text{s g}$
\bar{r}_p	velocidad de reacción media en la pastilla, $\text{mol}/\text{s g}$
R_g	constante de los gases, $\text{cal}/\text{mol } ^\circ\text{F}$
R	coordenada radial, cm
R_o	radio de la pastilla, cm
S_g	superficie específica, m^2/g
t	temperatura, $^\circ\text{C}$
T	temperatura absoluta, $^\circ\text{F}$
V	volumen de poros, $\text{cm}^3/(\text{g de pastilla})$
x	conversión, referida al componente O_2

x_i fracción molar del componente i
 x coordenada radial adimensional, ecuación 36
 y concentración adimensional de O_2 , ecuación 36

Símbolos griegos

β grupo adimensional, ecuación 46
 ϵ porosidad, (cm^3 poros/ cm^3 pastilla)
 δ grupo adimensional, ecuación 43
 ρ_p densidad aparente de la pastilla, g/cm^3
 ρ_h densidad aparente de catalizador no diluido en la pastilla, g/cm^3
 ϕ_s grupo adimensional (módulo de Thiele), ecuación 35

Subscriptos

a referente a macroporos
 b baño termostático
 c referente al centro de la pastilla
 g referente al gas (bulk)
 i referente a microporos
 l referente al lecho catalítico
 $part$ referente a la partícula
 p referente a la pastilla
 s referente a la superficie externa de la pastilla ($X=1$)
- valor medio
 i referente al componente i

12.- BIBLIOGRAFIA CITADA.

- (1) "American Institute of Physics Handbook", 2a. ed., Mc Graw-Hill, 1963.
- (2) Bird, R., Stewart, E., Lightfoot, E., "Transport Phenomena", pag. 270., John Wiley, N.Y., 1960.
- (3) *loc. cit.*, pag. 646.
- (4) Bryant, E.C., "Statistical Analysis", cap. 10, Mc. Graw-Hill, N.Y., 1960.
- (5) Carberry, J.J., A.I.Ch.E. Journal 7, 350 (1961).
- (6) Chu, C., Hougou, O.A., Chem. Eng. Sci., 17, 167 (1962).
- (7) Cunningham, R.E., Carberry, J.J., Smith, J.L., A.I.Ch.E. Journal, 11, 636 (1965).
- (8) Danköbler, G., Z. Electrochem., 42, 846 (1936).
- (9) Masamune, S., Smith, J.L., Journal of Chem. Eng. Data, 8, 54 (1963).
- (10) Miller, D.M., Deans, F.A., "An experimental study of temperature rise in a porous cylinder catalyzing the hydrogen-oxygen reaction", presentado en la conferencia del A.I.Ch.E. en San Francisco, Calif., U.S.A., mayo 1965.
- (11) Otani, S., Takao, N., Smith, J.L., A.I.Ch.E. Journal 11, 439 (1965).
- (12) Perry, John H., "Chemical Engineers' Handbook", 4a. ed., 2-59, Mc. Graw-Hill, N.Y.
- (13) Peterson, E.E., Chem. Eng. Sci. 17, 987 (1962).
- (14) Roberts, G.V., Satterfield, C.N., I.E.C. Fundamentals 4, 288 (1965).
- (15) Satterfield, C.N., Sherwood, T.F., "The role of diffusion in catalysis", cap. 3., Addison Wesley Publ. Co., Reading, Mass., U.S.A., 1963.
- (16) Scarborough, J. B., "Numerical Mathematical Analysis", cap. XIII, 5a. ed., Oxford University Press, 1960.
- (17) Thiele, E., Ind. Eng. Chem. 31, 916 (1939).

- (18) Tinker, J.D., Metzner, A.B., I.E.C. 53, 563 (1961).
- (19) Wakao, N., Smith, J.M., Chem. Eng. Sci. 17, 825 (1962).
- (20) Weisz, P.B., Hicks, J.S., Chem. Eng. Sci. 17, 255 (1962).
- (21) Wheeler, A., "Catalysis", vol. 2., P.E. Emmet ed., Reinhold Pub. Co. N.Y., 1955.
- (22) Filke, C.R., Ise, C.Y., Ind. Eng. Chem. 47, 1253 (1955).
- (23) Zeldowitsch, J.B., Acta Physicochim. U.R.S.S., 10, 583 (1939).

Tabla I. Características de las pastillas catalíticas.

pastilla N°	(a) relación de dilución	(b) masa de la pastilla g	termocuplas de centro y superficie
7	1/10	2,158	si
8	1/10	2,135	si
9	3/10	2,136	si
10	3/10	2,133	si
11	1/10	2,021	si
12	1/10	2,131	si
13	1/5	2,180	solo de superficie
14	1/5	2,162	si
16	1/20	2,083	no
17	1/20	2,082	no
19	1/2,5	2,073	no
20	1/10	2,019	no
21	1/10	2,079	no
22	1/5	2,080	no
23	1/2,5	2,078	no
24	1/10	2,125	si
25	1/10	2,149	si

(a) (masa de catalizador)/(masa de catalizador + alúmina).

(b) las masas indicadas están referidas a condiciones de almacenamiento.

Tabla II. Datos de velocidad de reacción para corridas sobre catalizador en partículas.

corrida n.º	masa de cat. m _c	temp. baño t _b	temp. lecho t _l	flujo (a) total F x 10 ⁵	L _e s x 10 ⁵	P _{O₂} entrada salida	F _{H₂O} entrada salida	P _{F₂} entrada salida	corr. ver- sión s ₁	F x 10 ⁶ error %	(b)
1	0,0350	82,3	82,7	6,07	2859 2234	0,0284 0,0216	0,0060 0,0190	0,990 0,958	0,232	22,4	7,9
2	"	100,0	100,5	8,66	2873 2249	0,0287 0,0216	0,0060 0,0184	1,000 0,960	0,227	31,4	5,7
3	0,0302	100,0	100,4	6,73	3428 2569	0,0340 0,0255	0,0060 0,0214	0,991 0,953	0,234	34,5	2,0
4	"	100,0	100,6	6,11	6758 5370	0,0650 0,0459	0,0060 0,0332	0,560 0,920	0,231	59,2	5,4
5	"	100,1	100,4	7,09	4209 3357	0,0415 0,0317	0,0060 0,0235	0,986 0,944	0,211	41,7	2,7
6	"	100,1	100,3	7,71	1893 1475	0,0191 0,0143	0,0060 0,0143	1,009 0,971	0,223	21,6	1,6
7	"	100,0	100,2	7,99	935 799	0,0095 0,0079	0,0060 0,0094	1,013 0,983	0,243	11,9	- 1,6
8	"	30,0	80,1	7,02	975 799	0,0099 0,0079	0,0060 0,0094	1,011 0,983	0,165	3,2	- 4,3

(a) el flujo total no incluye el agua incorporada a la alimentación.

(b) llamamos error % a la desviación % del dato experimental F respecto a la correlación encontrada.

//////

Tabla II. continuación

9	0,0302	79,8	80,1	6,30	4041 3444	0,0396 0,0327	0,0060 0,0183	0,980 0,943	0,159	25,6	- 3,3
10	"	79,7	80,1	5,53	5152 5255	0,0590 0,0437	0,0060 0,0246	0,960 0,926	0,151	34,8	- 4,5
11	0,0400	100,1	100,5	6,99	3780 2714	0,0357 0,0252	0,0253 0,0462	0,971 0,929	0,298	38,0	8,3
12	"	100,1	101,0	5,11	8528 6299	0,0792 0,0550	0,0255 0,0722	0,923 0,374	0,299	71,8	8,9
13	"	100,0	101,0	5,29	9519 6286	0,0806 0,0560	0,0060 0,0539	0,946 0,390	0,300	74,1	10,8
14	"	79,8	80,4	6,62	8508 7181	0,0805 0,0647	0,0060 0,0347	0,946 0,300	0,162	47,3	1,5
15	"	79,8	80,1	7,48	3695 3014	0,0366 0,0287	0,0060 0,0199	0,990 0,952	0,155	26,1	7,0
16	"	80,0	80,2	7,04	3694 3034	0,0358 0,0283	0,0277 0,0403	0,969 0,931	0,190	23,8	- 1,2
17	0,0361	100,1	100,0	7,56	699 457	0,0070 0,0044	0,0259 0,0299	1,000 0,965	0,349	10,2	14,5
18	"	100,1	100,2	7,31	1723 1181	0,0171 0,0113	0,0261 0,0361	0,990 0,952	0,322	22,1	18,7
19	"	100,0	100,4	5,75	4134 2957	0,0400 0,0273	0,0261 0,0493	0,967 0,923	0,303	44,9	20,2
20	"	100,0	100,2	7,86	1250 846	0,0127 0,0083	0,0060 0,0140	1,014 0,978	0,329	17,7	21,1
21	"	80,6	80,7	8,53	1254 995	0,0127 0,0097	0,0060 0,0111	1,014 0,980	0,211	12,3	17,8

////

Tabla II. continuación.

22	0,0361	79,3	79,5	8,24	2201 1794	0,0221 0,0174	0,0060 0,0141	1,005 0,969	0,152	18,8	17,3
23	"	79,8	80,0	7,73	2201 1784	0,0216 0,0169	0,0285 0,0361	0,983 0,947	0,197	18,1	13,6
24	"	79,2	79,6	6,77	7068 6105	0,0663 0,0548	0,0281 0,0475	0,939 0,897	0,157	38,4	- 3,1
25	0,0402	100,0	100,3	7,09	3644 2678	0,0361 0,0254	0,0060 0,0256	0,990 0,948	0,280	33,3	- 4,4
26	"	100,0	100,8	6,24	8116 6145	0,0770 0,0551	0,0060 0,0482	0,949 0,897	0,277	64,5	- -0,6
27	"	100,0	100,8	6,25	8116 6135	0,0770 0,0550	0,0060 0,0482	0,949 0,897	0,278	65,0	0,3
28	0,0202	122,1	142,5	5,69	3571 2435	0,0357 0,0225	0,0225 0,0470	0,974 0,930	0,354	70,7	3,5
29	"	122,1	122,5	5,18	3589 2834	0,0359 0,0255	0,0231 0,0399	0,973 0,933	0,247	53,5	2,7
30	"	100,5	100,8	3,71	3711 2788	0,0355 0,0250	0,0231 0,0415	0,955 0,933	0,253	34,7	- 1,2
31	"	80,4	90,5	2,49	3733 2842	0,0357 0,0225	0,0225 0,0470	0,974 0,930	0,273	22,5	- 4,5
32	0,0159	100,4	100,6	3,51	3699 2825	0,0353 0,0264	0,0218 0,0394	0,953 0,935	0,250	35,8	2,4
33	"	80,6	80,7	2,25	3705 2857	0,0353 0,0268	0,0218 0,0386	0,953 0,935	0,240	22,0	- 7,3

Table II. continuación.

34	0,0159	120,7	121,0	5,25	3595 2826	0,0357 0,0254	0,0224 0,0394	0,959 0,934	0,27	52,6	3,9
35	"	141,3	141,7	5,73	3594 2703	0,0359 0,0252	0,0228 0,0424	0,971 0,935	0,284	55,0	- 5,5
36	0,0191	99,3	99,4	3,90	1137 811	0,0112 0,0078	0,0228 0,0290	0,932 0,952	0,251	13,4	0,9
37	"	80,0	80,0	2,30	1173 855	0,0114 0,0083	0,0228 0,0288	0,974 0,954	0,255	7,4	-20,5
38	"	120,6	120,7	7,10	1151 872	0,0115 0,0084	0,0231 0,0281	0,995 0,953	0,247	20,9	3,5
39	"	142,1	142,3	6,50	1151 792	0,0115 0,0076	0,0234 0,0350	0,995 0,957	0,317	24,5	-11,0
40	0,0184	141,5	141,8	5,82	2222 1542	0,0218 0,0145	0,0245 0,0375	0,992 0,948	0,315	43,3	- 5,0
41	"	120,6	120,8	6,24	2234 1739	0,0219 0,0165	0,0251 0,0345	0,981 0,949	0,230	34,0	- 0,9
42	"	120,6	120,8	3,00	2246 1324	0,0217 0,0125	0,0251 0,0441	0,956 0,942	0,22	30,2	- 3,4
43	"	100,0	100,2	4,79	2245 1795	0,0218 0,0174	0,0251 0,0351	0,972 0,948	0,213	24,3	0,7
44	"	79,2	79,3	3,66	2251 1900	0,0217 0,0130	0,0251 0,0327	0,955 0,950	0,222	14,2	-11,7
45	"	390 ± 20	400 ± 20	2,61	3852 38				mayor que 0,95		

////

Tabla II. continuación

45	0,0180	141,4	142,0	4,84	6933 4908	0,0551 0,0437	0,0236 0,0554	0,939 0,851	0,324	112,8	1,2
47	"	120,7	121,3	5,22	5934 5541	0,0652 0,0498	0,0232 0,0520	0,940 0,898	0,257	34,9	1,6
48	"	100,1	100,5	5,67	6945 6062	0,0553 0,0548	0,0232 0,0414	0,940 0,904	0,145	59,2	- 0,8
49	"	30,5	80,7	2,81	6944 5951	0,0542 0,0538	0,0226 0,0434	0,925 0,933	0,162	32,9	-17,1
50	"	60,0	60,1	1,71	6972 6304	0,0642 0,0571	0,0217 0,0357	0,922 0,936	0,110	13,6	
51	0,0098	194,0	195,4	8,73	5263 4129	0,0507 0,0377	0,0253 0,0479	0,952 0,914	0,236	209,5	7,9
52	"	177,5	178,7	6,98	5276 4179	0,0504 0,0382	0,0254 0,0414	0,954 0,914	0,227	151,5	2,2
53	"	157,0	157,8	5,05	5272 4209	0,0498 0,0385	0,0250 0,0454	0,945 0,915	0,220	113,6	- 4,5
54	"	141,9	142,5	3,42	5285 4047	0,0495 0,0359	0,0251 0,0505	0,937 0,913	0,255	99,2	- 4,4
55	"	120,7	121,1	2,81	5295 4155	0,0495 0,0380	0,0243 0,0477	0,935 0,914	0,235	57,5	1,0
56	"	100,5	100,8	1,74	5288 4053	0,0493 0,0371	0,0235 0,0490	0,933 0,915	0,254	45,2	- 1,9
57	"	90,0	80,2	2,81	5258 4825	0,0492 0,0445	0,0230 0,0318	0,935 0,924	0,092	26,0	-20,4

//////

Tabla II. continuación.

58	0,0133	193,4	193,9	9,55	1532 978	0,0156 0,0095	0,0060 0,0170	1,016 0,974	0,367	53,9	- 0,9
59	"	171,6	172,0	9,29	1549 1159	0,0157 0,0113	0,0060 0,0136	1,015 0,974	0,258	52,9	- 5,1
60	"	152,5	152,8	7,66	1539 1183	0,0155 0,0115	0,0060 0,0130	1,010 0,975	0,237	39,8	- 6,3
61	"	130,5	130,7	5,31	1548 1151	0,0155 0,0162	0,0060 0,0132	0,998 0,976	0,237	27,8	- 9,0
62	"	110,9	111,0	3,72	1543 1181	0,0153 0,0115	0,0060 0,0132	0,992 0,976	0,240	19,7	- 9,1
63	"	89,3	89,4	2,45	1553 1136	0,0154 0,0116	0,0060 0,0134	0,989 0,975	0,242	13,1	- 9,5
64	"	78,8	78,9	2,47	1557 1255	0,0154 0,0122	0,0060 0,0120	0,997 0,975	0,199	10,9	- 8,3
65	"	67,4	67,5	1,79	1530 1265	0,0156 0,0124	0,0060 0,0124	0,983 0,975	0,204	3,2	
66	0,0350	60,5	60,7	3,52	2880 2380	0,0282 0,0229	0,0060 0,0162	0,980 0,962	0,132	10,3	
67	"	70,3	70,6	4,60	2875 2277	0,0283 0,0219	0,0060 0,0181	0,984 0,960	0,213	16,0	
68	"	60,0	60,2	3,41	2885 2308	0,0233 0,0222	0,0060 0,0178	0,980 0,960	0,210	11,5	

Tabla III. Datos de velocidad de reacción para corridas sobre catalizador en pastillas.

corrida i.º	temperaturas experimentales		temp. media superf. t_s (c)	flujo (d) total $F \times 10^5$	L_e $\times 10^5$	L_s $\times 10^5$	presión parcial (2)		$\bar{r}_p \times 10^6$
	baño t_b	superf. (b) t_s					centro (b) t_c	at	
16-1	97,2	-	100,2	10,57	4447	3017	0,0251	0,0297	29,5
16-2	98,7	-	100,0	11,58	1625	1127	0,0111	0,0109	11,1
16-3	95,0	-	102,1	11,90	8688	6110	0,0573	0,0554	51,5
17-1	95,9	-	99,1	8,75	4690	3052	0,0205	0,0291	28,0
17-2	97,7	-	99,0	10,04	1755	1127	0,0117	0,0115	11,0
17-3	95,5	-	102,4	7,89	10122	6304	0,0590	0,0532	50,1
7-1	100,0	102,4	102,5	12,21	2053	1136	0,0110	0,0107	10,4
7-2	100,0	104,8	104,1	11,49	3544	1912	0,0182	0,0176	17,5
7-3	100,0	106,8	106,6	10,53	6047	3223	0,0295	0,0287	27,7
7-4	100,0	110,1	108,9	15,81	6557	4072	0,0373	0,0352	37,3
7-5	100,0	113,9	111,9	17,00	8351	5267	0,0470	0,0455	50,1

- (a) el primer n.º corresponde al número de pastilla en tabla I.
 (b) promedio de lecturas correspondientes a 6 rotaciones de 30 grados sexagesimales.
 (c) definida por ecuación 16.
 (d) no incluye agua en la alimentación.

//////

Tabla III (continuación)

8-1	100,0	101,9	106,3	101,4	16,85	829	452	0,0045	0,0043	5,95
8-2	100,0	105,3	116,6	103,7	15,65	2526	1466	0,0142	0,0138	15,6
8-3	100,0	111,0	134,4	108,0	16,49	5492	3329	0,0309	0,0299	33,9
8-4	100,0	119,7	154,6	113,1	20,75	7957	5186	0,0468	0,0452	55,6
8-5	80,0	87,7	106,9	85,4	18,55	4445	3159	0,0307	0,0294	22,8
8-6	80,0	84,6	97,7	83,3	20,86	2711	1993	0,0194	0,0190	14,2
8-7	80,0	93,2	125,4	88,5	20,39	5344	5018	0,0464	0,0453	36,3
11-1	95,0	100,7	124,1	101,3	11,65	5487	3016	0,0291	0,0283	28,5
11-2	99,9	100,8	147,7	101,0	8,67	11546	5749	0,0541	0,0527	49,8
11-3	97,5	99,5	107,2	99,6	10,52	1870	954	0,0094	0,0091	9,54
12-1	98,0	100,2	108,1	100,3	11,04	2029	1022	0,0101	0,0098	10,4
12-2	96,1	101,8	123,0	101,9	9,69	5609	2881	0,0279	0,0271	24,9
12-3	90,3	101,5	150,1	101,9	11,74	10731	6363	0,0567	0,0579	49,8
20-1	90,8	-	-	104,2	22,66	16742	6174	0,0579	0,0562	59,1
20-2	95,4	-	-	101,4	12,31	5151	2940	0,0234	0,0277	26,4
20-3	97,8	-	-	100,0	8,39	2177	988	0,0097	0,0095	9,58
21-1	193,8	-	-	209,5	10,60	10644	2929	0,0283	0,0262	75,5
21-2	168,3	-	-	179,5	11,24	7913	2927	0,0286	0,0268	53,1
21-3	147,6	-	-	156,8	11,69	6606	2802	0,0271	0,0269	42,5
21-4	125,3	-	-	133,3	10,46	6587	2940	0,0284	0,0274	36,6
21-5	100,3	-	-	106,9	8,47	5588	3052	0,0296	0,0286	28,8
24-1	190,6	205,8	254,6	207,7	14,68	14290	4840	0,0469	0,0463	125,6

Tabla III (continuación)

24-2	155,5	171,5	218,3	172,2	13,61	10690	4790	0,0455	0,0433	75,5
24-3	119,1	130,3	171,6	131,0	14,27	3596	4807	0,0456	0,0441	51,8
24-4	82,4	91,6	127,4	91,9	10,55	3176	5014	0,0475	0,0466	32,3
E-1	83,6	117,6	219,2	116,7	20,39	19170	12600	0,1113	0,1072	140,5
E-2	82,5	155,0	338,5	-	-	-	-	-	-	-
E-3	65,0	180,2	480,2	-	-	-	-	-	-	-
13-1	95,9	108,1	-	118,7	12,26	7520	3088	0,0298	0,0283	24,7
14-1	90,8	101,0	128,6	101,6	13,12	6747	2992	0,0235	0,0276	22,7
14-2	81,7	104,1	159,4	104,8	15,11	13131	6258	0,0285	0,0557	48,5
14-3	92,4	95,1	105,7	95,2	6,41	3794	1037	0,0162	0,0097	8,04
22-1	95,3	-	-	99,3	11,79	2583	1072	0,0206	0,0201	8,53
22-2	95,2	-	-	105,6	12,05	5870	2928	0,0233	0,0270	22,7
22-3	80,3	-	-	99,6	10,44	14259	6038	0,0267	0,0243	41,1
9-1	100,0	135,1	154,2	124,9	21,81	9458	4273	0,0358	0,0336	35,3
9-2	100,0	147,0	182,1	134,6	20,02	13350	5533	0,0457	0,0396	49,1
9-3	100,0	108,3	120,5	107,0	19,52	3001	1350	0,0131	0,0122	9,98
9-4	90,4	98,4	100,5	86,3	19,17	2985	1578	0,0252	0,0145	8,44
9-5	80,9	99,2	124,4	93,9	17,68	6528	3201	0,0291	0,0275	18,4
10-1	100,0	109,3	119,8	106,8	19,73	2367	1292	0,0128	0,0119	9,74
10-2	99,9	123,7	168,1	126,2	17,01	11754	4634	0,0243	0,0410	37,5
10-3	80,0	89,2	116,8	91,2	18,74	5429	2726	0,0265	0,0251	15,0

////

Tabla III (continuación)

10-4	90,0	105,0	155,0	105,8	20,05	11250	5455	0,7518	0,0486	35,8
10-5	50,0	70,4	101,5	70,2	18,92	5782	3373	0,0326	0,0314	14,5
10-6	50,2	73,5	123,9	75,7	11,72	11460	5053	0,0482	0,0461	23,5
19-1	90,3	-	-	107,1	7,31	14245	2992	0,0298	0,0267	18,5
19-2	82,8	-	-	117,3	13,84	17325	5424	0,0412	0,0469	38,0
19-3	95,6	-	-	101,4	11,48	3373	1029	0,0101	0,0094	5,41
23-1	97,5	-	-	103,1	9,59	3749	1072	0,0106	0,0099	6,08
23-2	75,1	-	-	113,7	15,48	17995	6333	0,0593	0,0544	42,2
23-3	83,1	-	-	99,2	10,92	10015	3110	0,0300	0,0280	17,5

nota: los datos consignados de temperatura de centro y superficie (columnas 4 y 3 respectivamente) para las pastillas

Nº 7, 8 y 9 son lecturas de una única posición rotacional, y por lo tanto el valor de t_f (no así el de t_c) es poco representativo. Ello coincide con las importantes discrepancias observadas para estas pastillas entre el valor medido de t_s (columna 3) y el valor de \bar{t}_s calculado mediante la ecuación 16 (columna 5).

Tabla IV. EFECTOS DE LA ROTACION DE LA PASTILLA SOBRE LA TEMPERATURA MEDIDA DE SUPERFICIE (SOBRE EL ECUADOR) Y CENTRO DE LA MISMA.

corrida k	temperatura baño °C	lecturas temperatura por rotaciones de la pastilla ¹		velocidad de reacción por pastilla: $r_p = \frac{m}{c \cdot t}$ moles/(s pastilla)	
		superficie °C	centro °C		
11-1	95,0		101,6	124,2	$5,8 \times 10^{-6}$
			100,7	124,2	
			100,1	124,0	
			100,7	124,2	
			98,6	124,2	
			102,7	124,2	
11-2	89,9		101,9	143,0	$10,1 \times 10^{-6}$
			100,4	143,0	
			93,9	147,6	
			103,9	147,6	
			95,4	147,6	
			104,9	147,8	
14-2	81,7		103,3	158,2	$21,0 \times 10^{-6}$
			99,7	158,2	
			104,2	158,2	
			114,5	153,4	
			94,9	153,6	
			107,5	153,6	
14-3	92,4		96,3	105,7	$3,5 \times 10^{-6}$
			95,6	105,7	
			95,6	105,7	
			97,3	105,7	
			95,4	105,7	
			96,3	105,9	
E-1	83,6		109,3	219,2	$30,0 \times 10^{-6}$
			111,0		
			123,5	218,7	
			121,3		
			114,0		
			126,4	219,6	
E-3	65,0		151,9	474,2	$98, \times 10^{-6}$ [±]
			157,0	476,6	
			187,8	478,6	
			166,4	486,1	
			169,5	477,3	
			248,8	488,4	

± No medido, valor estimado a partir de los datos de $(t_c - \bar{t}_s)$.

Tabla V. VALORES LOCALES DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA CALORICA h_g .
(DATOS PASTILLA 12).

punto Nº	posición	t_s	t_b	velocidad de reacción por pastilla	coeficiente local de trans- ferencia calor
				$r_p \times 10^5$	$h_g \times 10^2$
		°C	°C	mol/(s pastilla)	cal/(cm ² s · °C)
1	ecuatorial	101,6	90,6	10,6	1,03
2	ecuatorial	98,5	90,6	"	1,42
3	ecuatorial	103,9	90,6	"	0,85
4	ecuatorial	107,8	90,6	"	0,66
5	ecuatorial	101,2	90,6	"	1,06
6	ecuatorial	100,0	90,6	"	1,20
7	hemisf. sup.	107,2	97,6	9,55	1,06
8	hemisf. sup.	109,1	97,6	"	0,88
9	hemisf. sup.	109,7	97,6	"	0,84
10	hemisf. sup.	105,9	97,6	"	1,22
11	hemisf. inf.	98,8	90,3	7,90	0,99
12	hemisf. inf.	99,2	90,3	"	0,94
13	hemisf. inf.	99,2	90,3	"	0,94
14	hemisf. inf.	102,1	90,3	"	0,71

Valor promedio , $\bar{h}_g = 0,99 \times 10^{-2}$ cal/(cm² s °C)

Tabla VI. MEDICIÓN DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EFECTIVA DE PASTILLAS, k_e.

Pastillas de densidad aparente $\rho_p = 0,57 \text{ g/cm}^3$
 (temperatura media de la pastilla, 63,5 °C)

pastilla	k_e en H ₂	k_e en aire
	cal/(cm s °C)	cal/(cm s °C)
A	$6,26 \times 10^{-4}$	$3,80 \times 10^{-4}$
B	$6,11 \times 10^{-4}$	$3,61 \times 10^{-4}$
promedio	$6,18 \times 10^{-4}$	$3,70 \times 10^{-4}$

Pastillas de densidad aparente $\rho_p = 0,44 \text{ g/cm}^3$
 (temperatura media de la pastilla, 63,5 °C)

pastilla	k_e en H ₂	k_e en aire
	cal/(cm s °C)	cal/(cm s °C)
C	$5,89 \times 10^{-4}$	$2,97 \times 10^{-4}$
D	$5,95 \times 10^{-4}$	$2,93 \times 10^{-4}$
promedio	$5,92 \times 10^{-4}$	$2,95 \times 10^{-4}$

Los valores tabulados de k_e fueron medidos en el gas correspondiente a la presión de 1,00 at.

Tabla VII. MICRO Y MACROPOROSIDAD DE PASTILLAS CATALITICAS. [£]

pastilla N.	volumen de microporos V_i cm^3/g	volumen de macroporos V_a cm^3/g	volumen de sólido V_s cm^3/g	densi- dad apa- rente ρ_p g/cm^3	micro poro- sidad ϵ_i	macro poro- sidad ϵ_a
8	0,400	0,987	0,373	0,568	0,227	0,561
14	0,400	0,933	0,373	0,586	0,234	0,547
16	0,400	0,997	0,373	0,564	0,226	0,563
23	0,400	0,997	0,373	0,564	0,226	0,563
Valores promedio				0,57	0,228	0,558

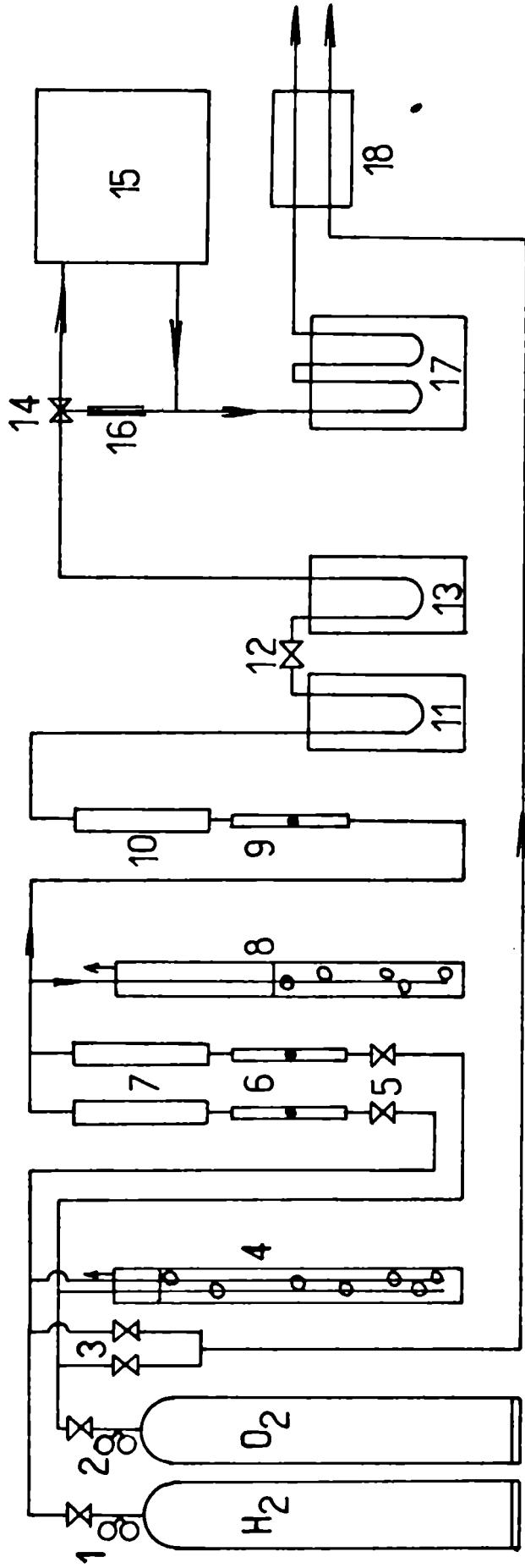
£ Los datos consignados se refieren a la unidad de masa de pastilla en el estado en que ellas se encuentran luego de su uso en corridas cinéticas.

Tabla VIII. FACTORES DE EFECTIVIDAD COMPUTADOS Y EXPERIMENTALES. DIFERENCIAS DE TEMPERATURA EXPERIMENTALMENTE MEDIDAS CENTRO-SUPERFICIE.

corrida N°	ϕ_s	β	γ	(F.E.) _{pr}	(F.E.) _{exp}	$(t_c - \bar{t}_s)_{exp}$ °C
15-1	1,58	0,032	7,04	0,95	0,89	-
15-2	1,38	0,030	7,05	0,88	0,74	-
15-3	1,56	0,168	7,01	1,06	1,05	-
17-1	1,68	0,032	7,06	0,95	0,36	-
17-2	1,85	0,032	7,07	0,38	0,72	-
17-3	1,55	0,173	7,00	1,07	1,00	-
7-1	2,57	0,030	7,00	0,78	0,67	8,4
7-2	2,57	0,050	6,97	0,81	0,73	14,7
7-3	2,47	0,082	6,92	0,86	0,75	22,8
7-4	2,45	0,103	6,88	0,90	0,81	30,2
7-5	2,42	0,132	6,83	0,94	0,85	39,9
8-1	2,92	0,012	7,02	0,72	0,31	4,9
8-2	2,52	0,038	6,99	0,79	0,81	12,9
8-3	2,47	0,085	6,90	0,87	0,87	26,4
8-4	2,44	0,131	6,81	0,94	0,93	41,5
8-5	2,05	0,086	7,33	0,93	0,91	22,9
8-6	2,12	0,055	7,38	0,88	0,84	14,4
8-7	2,00	0,136	7,27	1,01	0,96	36,9
11-1	2,37	0,081	7,02	0,38	0,86	22,8
11-2	2,17	0,116	7,03	0,95	0,92	46,7
11-3	2,67	0,025	7,06	0,77	0,74	7,6
12-1	2,64	0,027	7,04	0,78	0,76	7,8
12-2	2,40	0,078	7,01	0,37	0,77	21,1
12-3	2,12	0,173	7,01	1,06	0,34	48,2
20,1	2,20	0,157	6,97	1,04	0,97	-
20-2	2,37	0,079	7,02	0,88	0,81	-
20-3	2,64	0,026	7,05	0,78	0,72	-
21-1	4,81	0,052	5,45	0,56	0,50	-
21-2	4,10	0,058	5,81	0,64	0,50	-

//////

corrida N°	ϕ_s	β	γ	(F.E.) _{pr}	(F.E.) _{exp}	$(t_c - \bar{t}_s)_{exp}$ °C
21-3	3,51	0,067	6,12	0,69	0,56	-
21-4	3,04	0,074	6,47	0,77	0,66	-
21-5	2,47	0,081	6,92	0,86	0,78	-
24-1	4,47	0,105	5,47	0,62	0,58	46,9
24-2	3,68	0,114	5,90	0,73	0,53	46,1
24-3	2,92	0,123	6,51	0,37	0,55	40,6
24-4	2,05	0,139	7,20	1,01	0,78	35,5
E-1	2,17	0,339	6,75	1,42	1,10	102,5
T-2						184,5
T-3						300,0
13-1	3,06	0,080	6,89	0,78	0,55	-
14-1	3,36	0,079	7,02	0,75	0,70	-
14-2	3,14	0,151	6,96	0,89	0,80	53,6
14-3	3,60	0,027	7,12	0,66	0,63	9,5
22-1	3,70	0,028	7,06	0,55	0,52	-
22-2	3,48	0,077	6,94	0,73	0,56	-
22-3	3,04	0,164	7,06	0,91	0,76	-
9-1	4,81	0,095	6,61	0,60	0,61	39,2
9-2	5,04	0,109	6,45	0,59	0,64	47,0
9-3	4,72	0,034	6,92	0,55	0,53	13,5
9-4	3,85	0,042	7,32	0,65	0,59	14,2
9-5	3,83	0,081	7,16	0,59	0,66	30,5
10-1	4,74	0,033	6,92	0,55	0,53	13,0
10-2	4,53	0,116	6,58	0,64	0,60	41,9
10-3	3,80	0,074	7,22	0,69	0,64	25,6
10-4	3,94	0,144	6,94	0,75	0,66	49,2
10-5	3,02	0,096	7,66	0,82	0,76	31,3
10-6	3,04	0,144	7,52	0,89	0,79	47,2
19-1	5,00	0,076	6,92	0,57	0,53	-
19-2	5,05	0,136	6,74	0,61	0,57	-
19-3	5,40	0,026	7,02	0,49	0,47	-
23-1	5,43	0,026	7,00	0,49	0,42	-
23-2	4,79	0,160	6,30	0,56	0,60	-
23-3	4,67	0,081	7,06	0,60	0,56	-



1 - 2 manorreductores de H₂ y O₂

3 - 5 - 12 válvulas de aguja

14 llave de 3 vías

6 - 9 caudalímetros de bolita

4 - 8 columnas hidráulicas

7 -10 caudalímetros de burbuja

11 - 17 trampas (-78 °C)

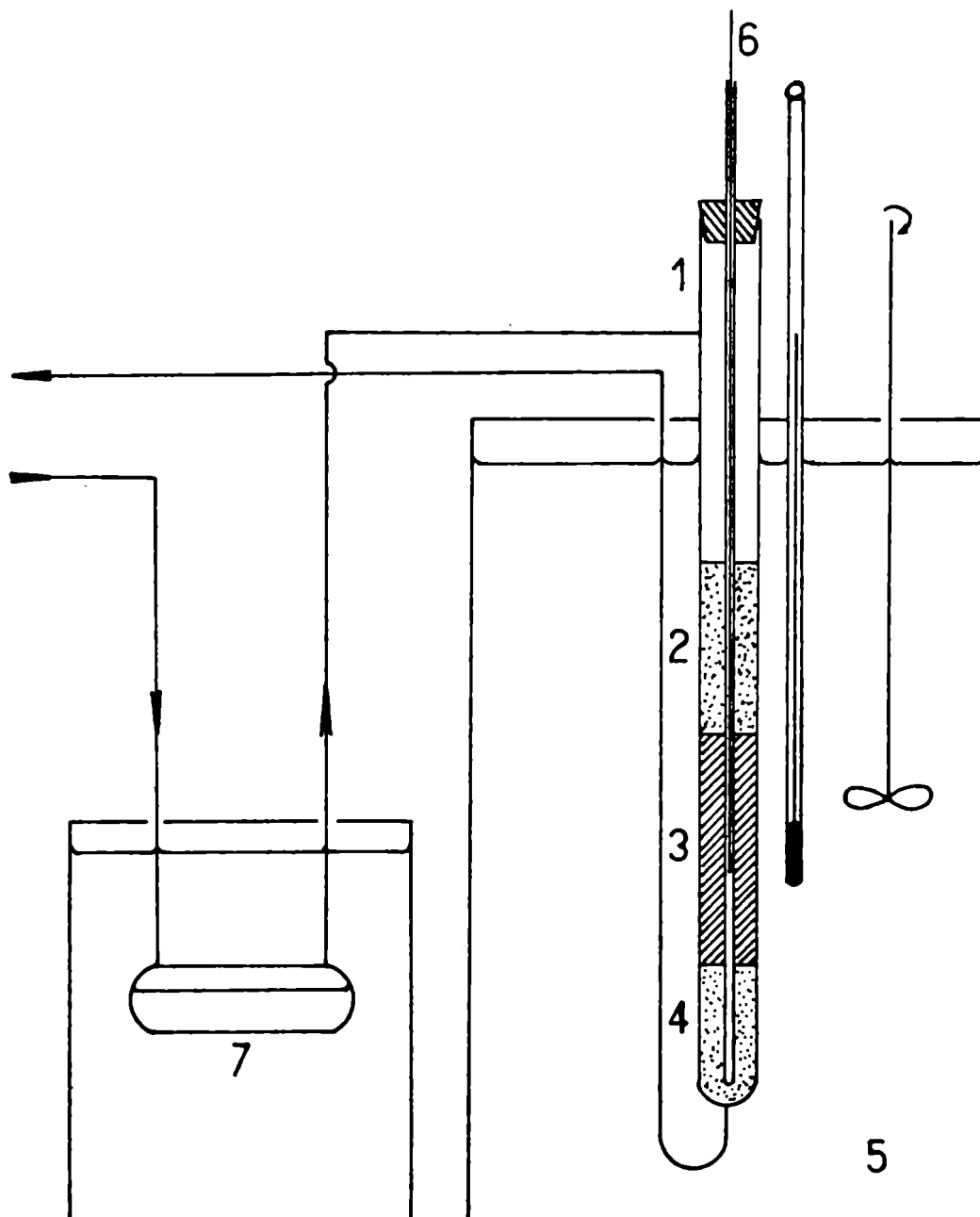
13 lecho de sílica gel-carbón activado

15 reactor

16 restricción capilar

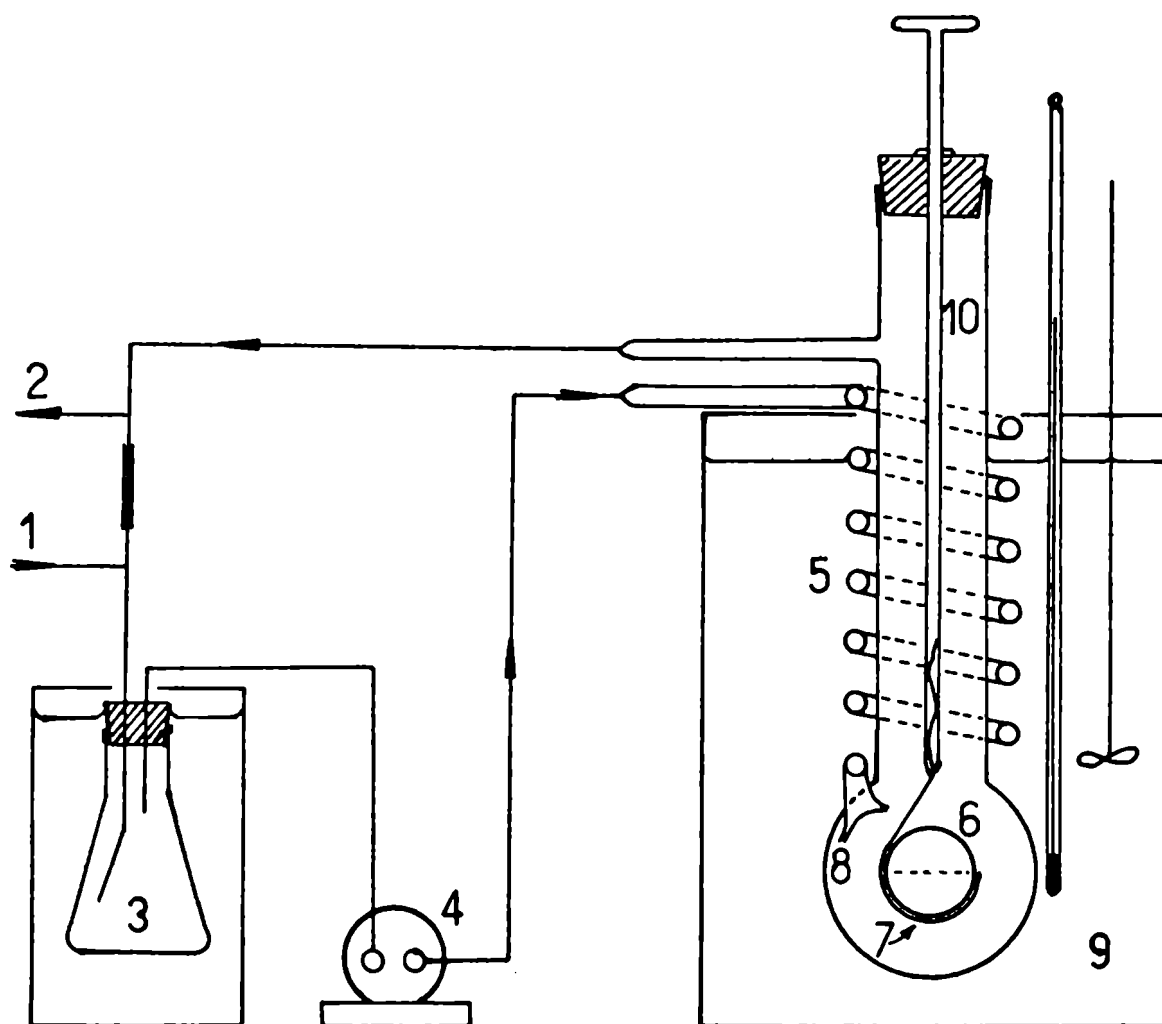
18 calorímetro

Fig. 1. DIAGRAMA DE FLUJOS.



- 1 reactor
- 2-4 lechos de perlitas de vidrio
- 3 lecho de catalizador diluido
- 5 baño termostático
- 6 termocupla deslizable
- 7 saturador

Fig. 2. REACTOR PARA CATALIZADOR EN PARTICULAS.



1 alimentación
 2 salida
 3 trampa de agua (0 °C)
 4 bomba de diafragma
 5 precalentador

6 pastilla catalítica
 7 soporte de la pastilla
 8 toberas
 9 baño termostático
 10 varilla de vidrio

Fig. 3. REACTOR PARA CATALIZADOR EN PASTILLAS.

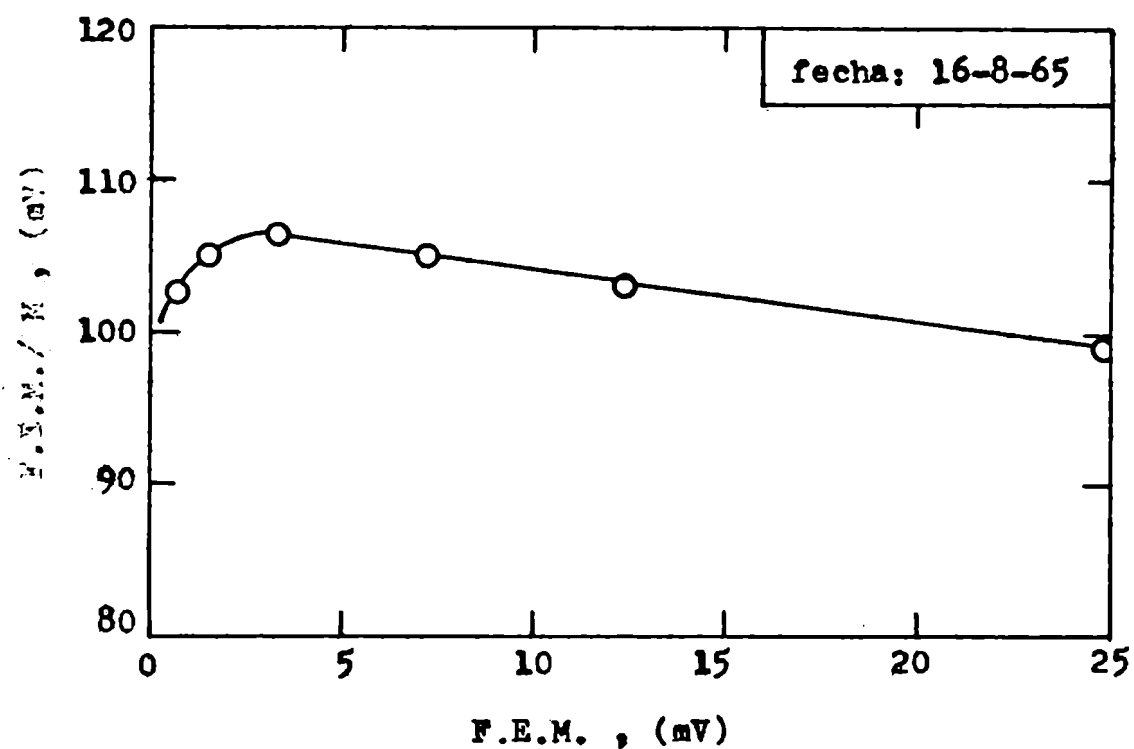


Fig. 4. CURVA DE CALIBRACION DE LA CELDA DE CONDUCTIVIDAD TERMICA.

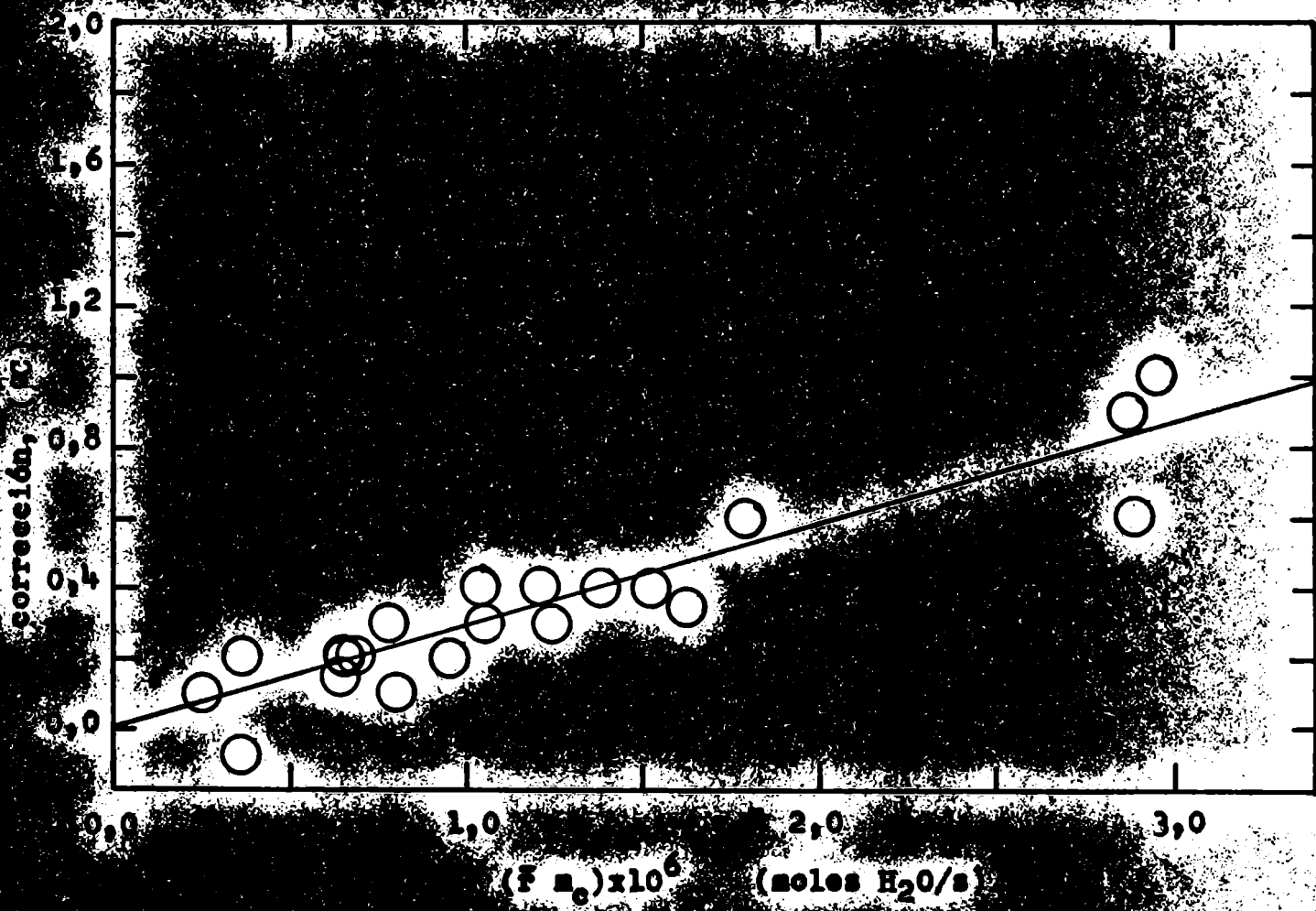


Fig. 5. CORRECCION POR GRADIENTES RADIALES DE TEMPERATURA EN REACTOR PARA PARTICULAS

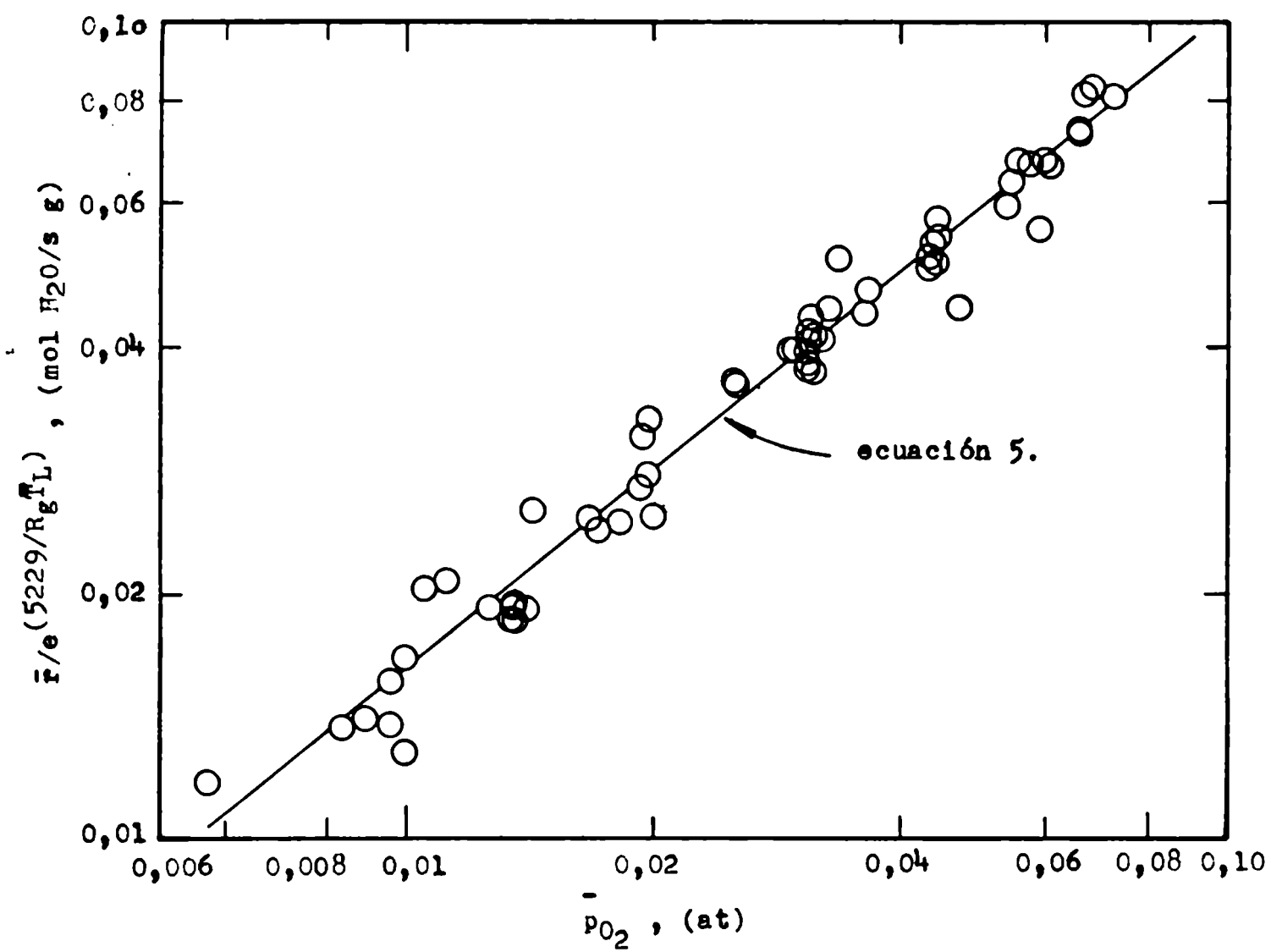


Fig. 6. Efecto de la presión parcial del oxígeno sobre la velocidad de reacción para catalizador en partículas.

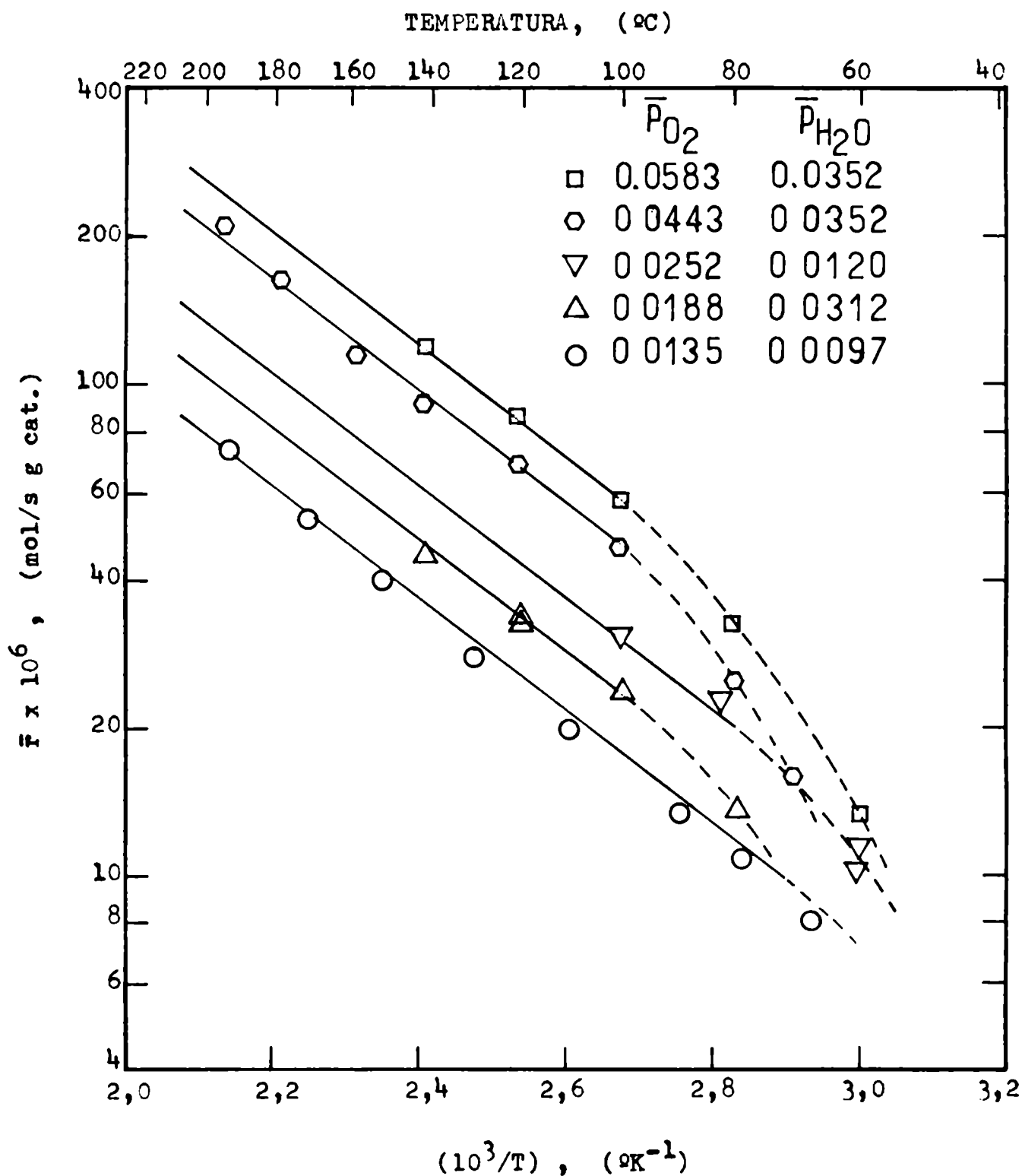
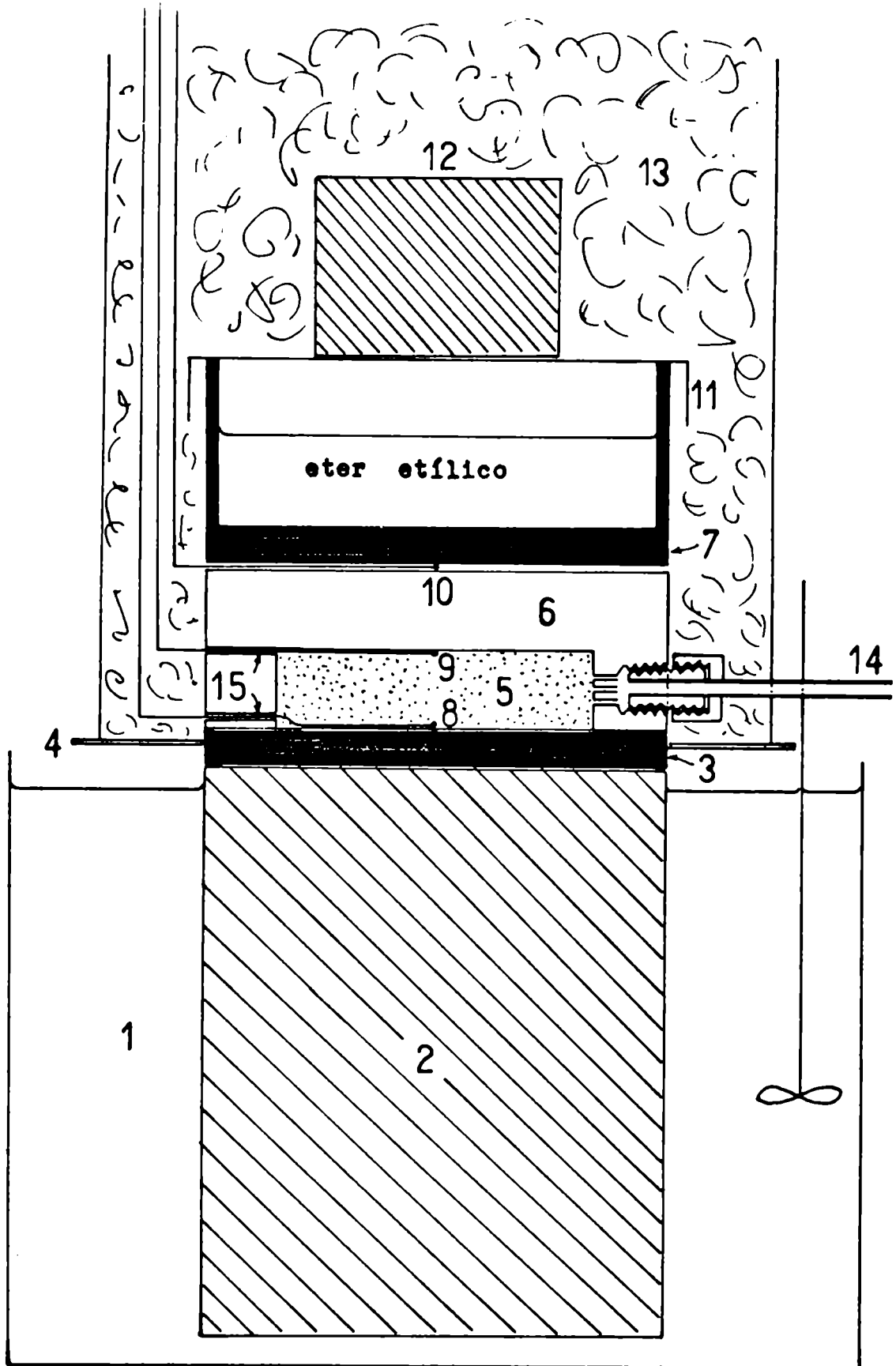


Fig. 7. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCION PARA CATALIZADOR EN PARTICULAS. (Las líneas sólidas representan la ecuación 5 para los correspondientes valores de \bar{p}_{O_2}).



- | | | | |
|-----|--------------------|--------|----------------------------------|
| 1 | baño termostático | 8-9-10 | termocuplas |
| 2 | barra de hierro | 11 | cristalizador invertido |
| 3-7 | placas de aluminio | 12 | pesa |
| 4 | anillo de cartón | 13 | aislación de lana de vidrio |
| 5 | pastilla | 14 | conducto de evacuación y llenado |
| 6 | caja de lucite | 15 | orificios entrada termocuplas |

Fig. 8. EQUIPO PARA MEDICION DE CONDUCTIVIDAD TERMICA EFECTIVA

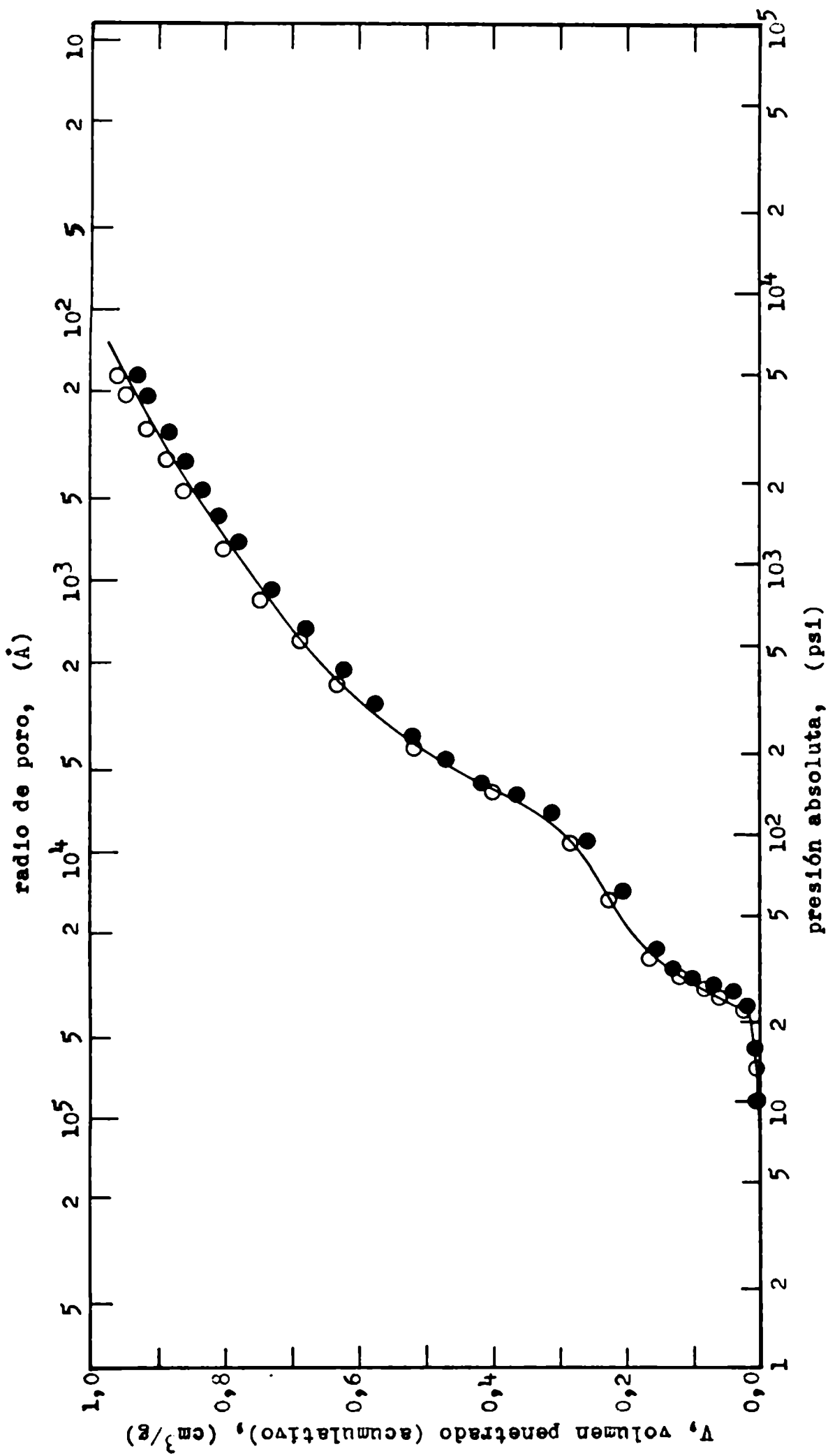


Fig. 9. Volumen de Hg penetrado versus presión absoluta - datos pastilla No 23. Círculos blancos y llenos corresponden a muestras provenientes de hemisferios opuestos.

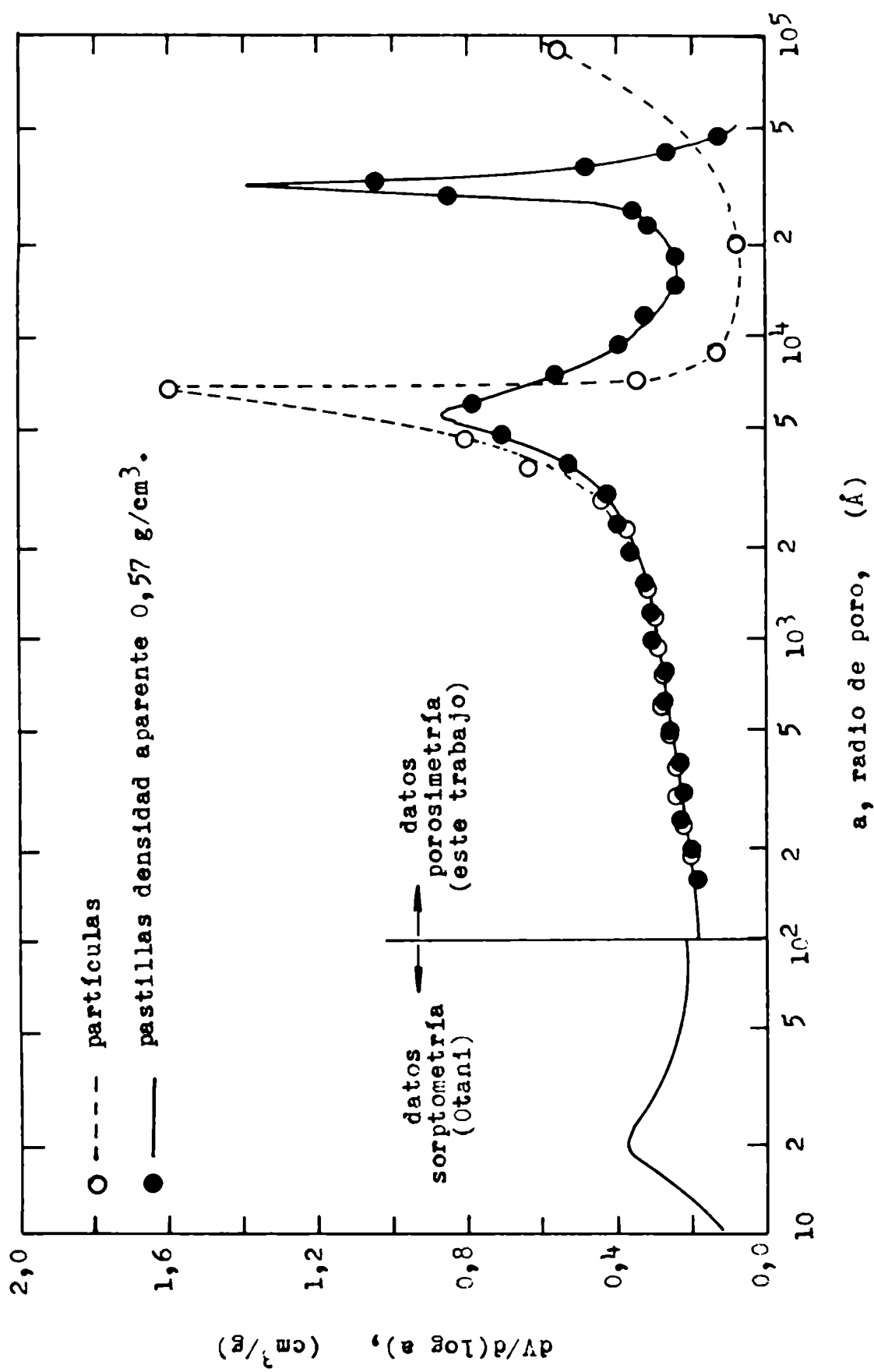


FIG. 10. DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE POROS PARA PARTICULAS Y PARA PASTILLAS DE DENSIDAD APARENTE 0,57 g/cm³.

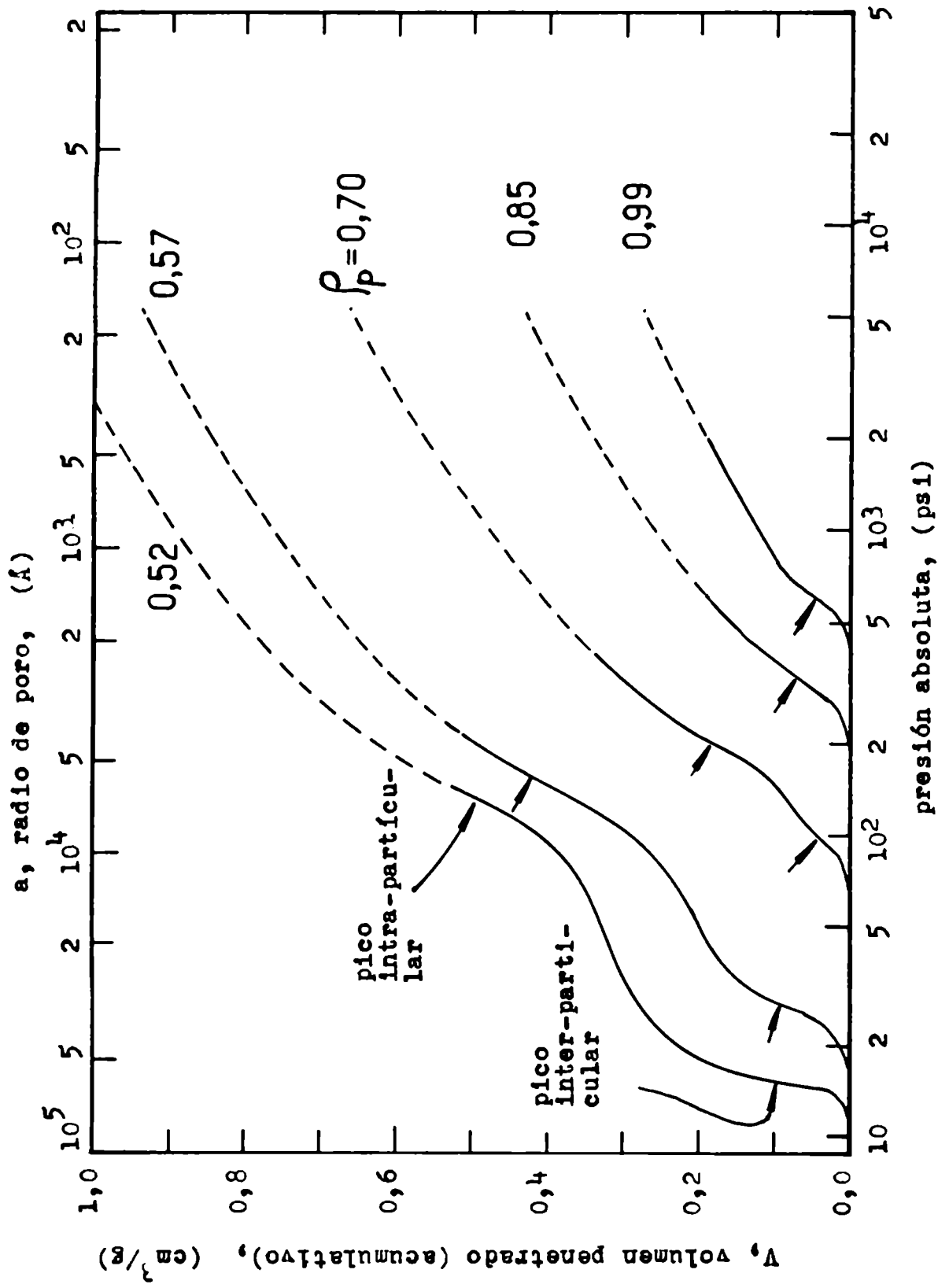


Fig. 11. VOLUMEN DE HG PENETRADO (ACUMULATIVO) vs. PRESION ABSOLUTA PARA PASTILLAS DE DISTINTA DENSIDAD.

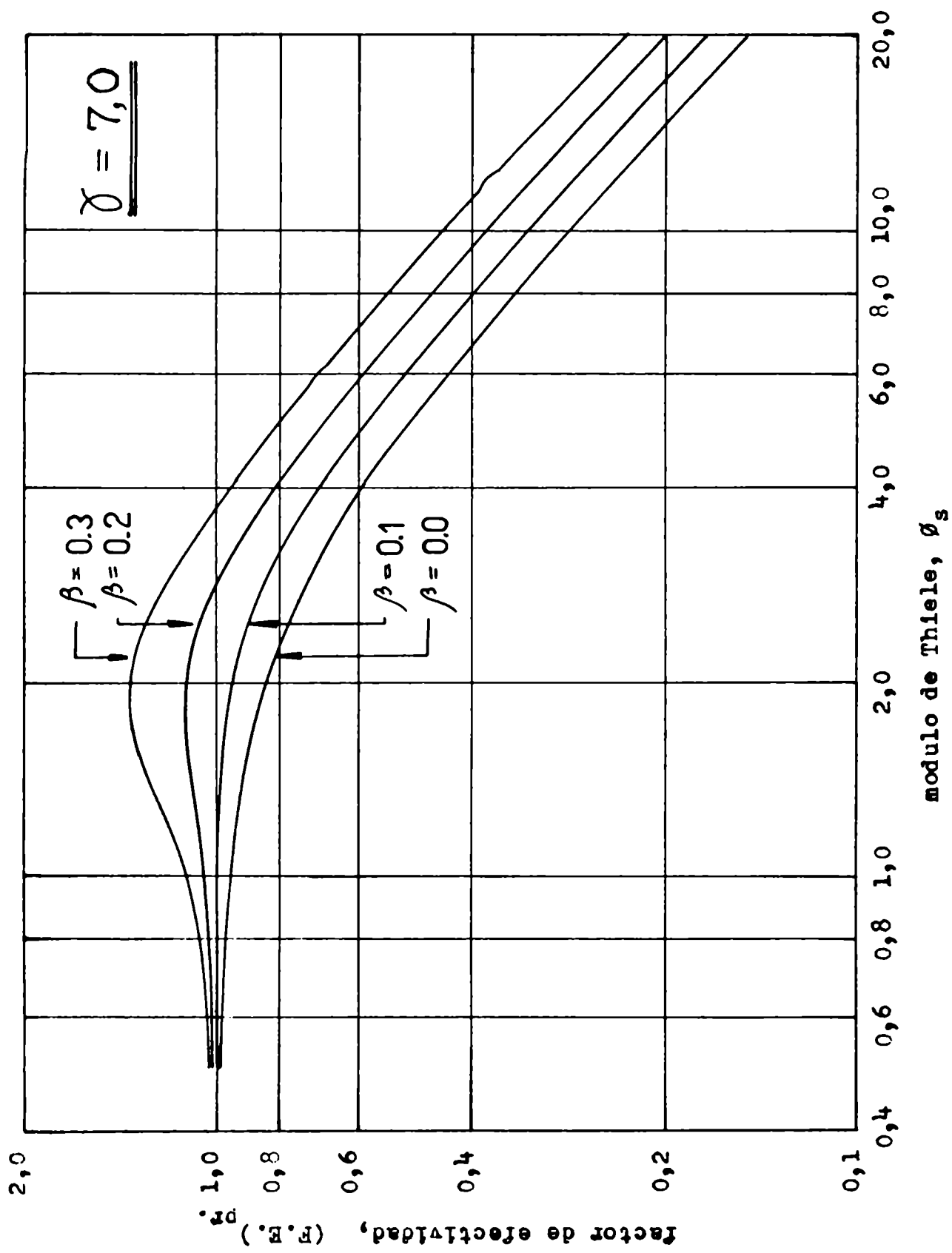


Fig. 12. FACTORES DE EFECTIVIDAD COMPUTADOS.

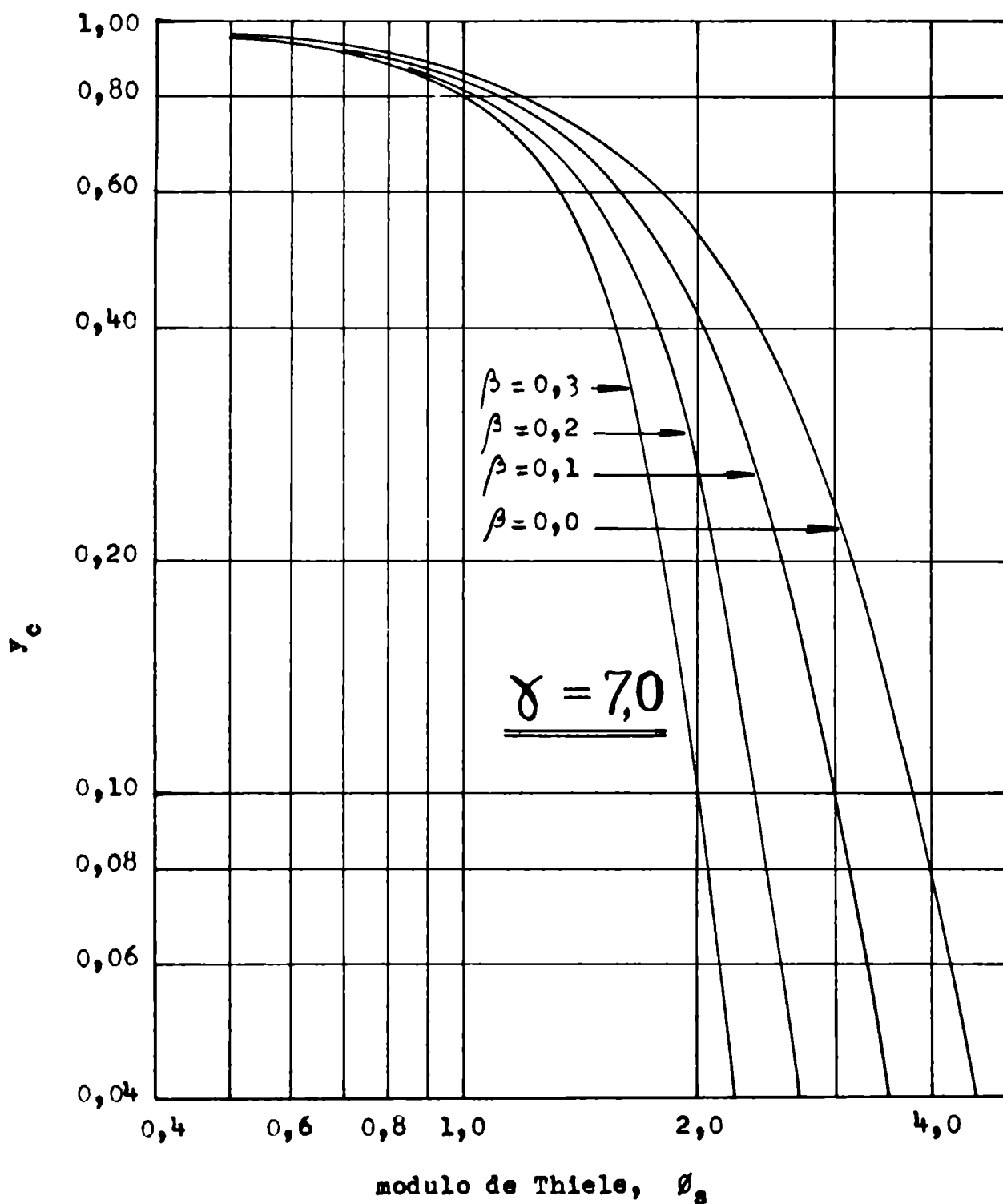


Fig. 13. CONCENTRACION ADIMENSIONAL DE O_2 EN EL CENTRO DE LA PASTILLA vs. MODULO DE THIELE PARA $\gamma = 7,0$.

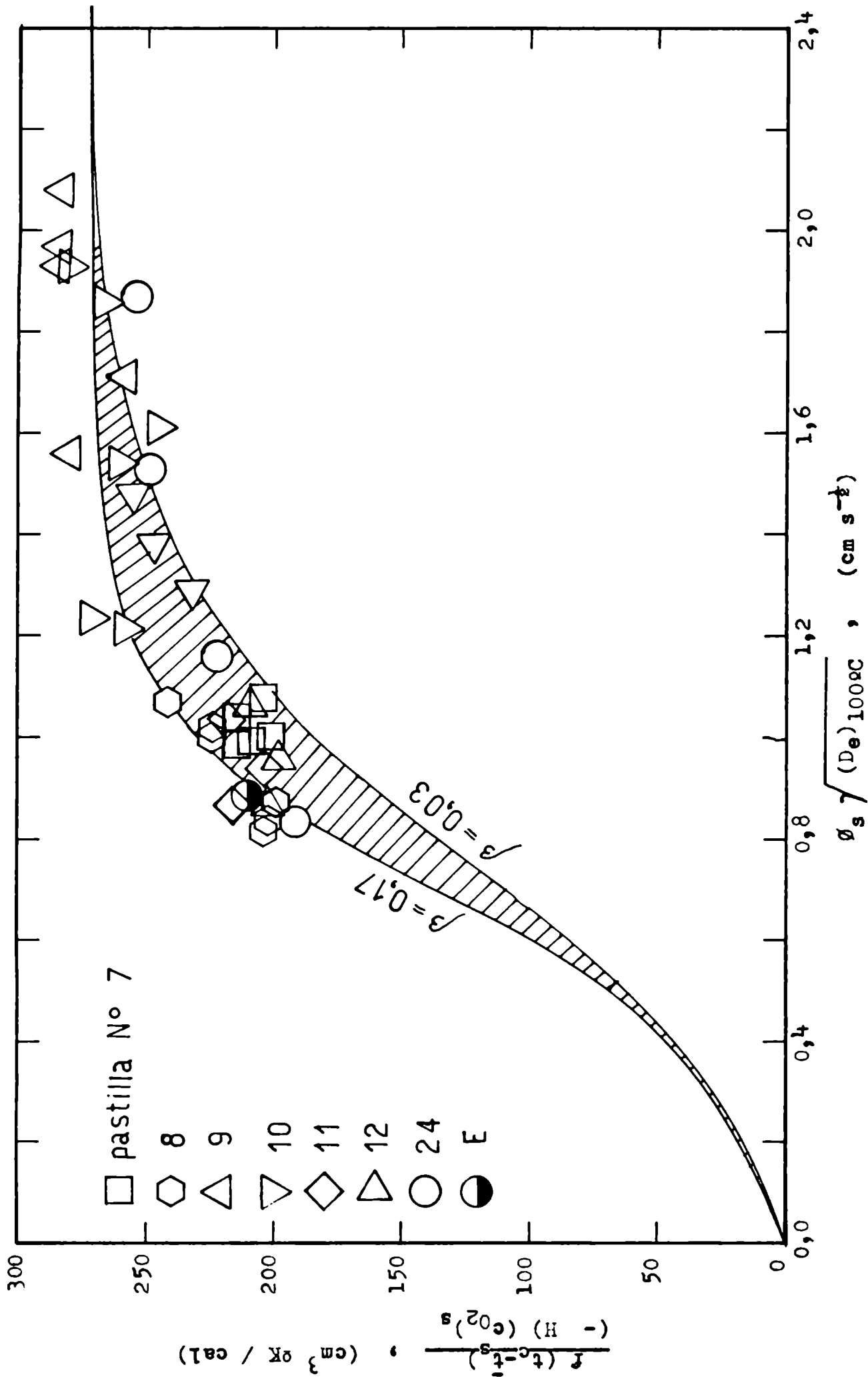


Fig. 14. ESTIMACION DE (D_e/k_e) .

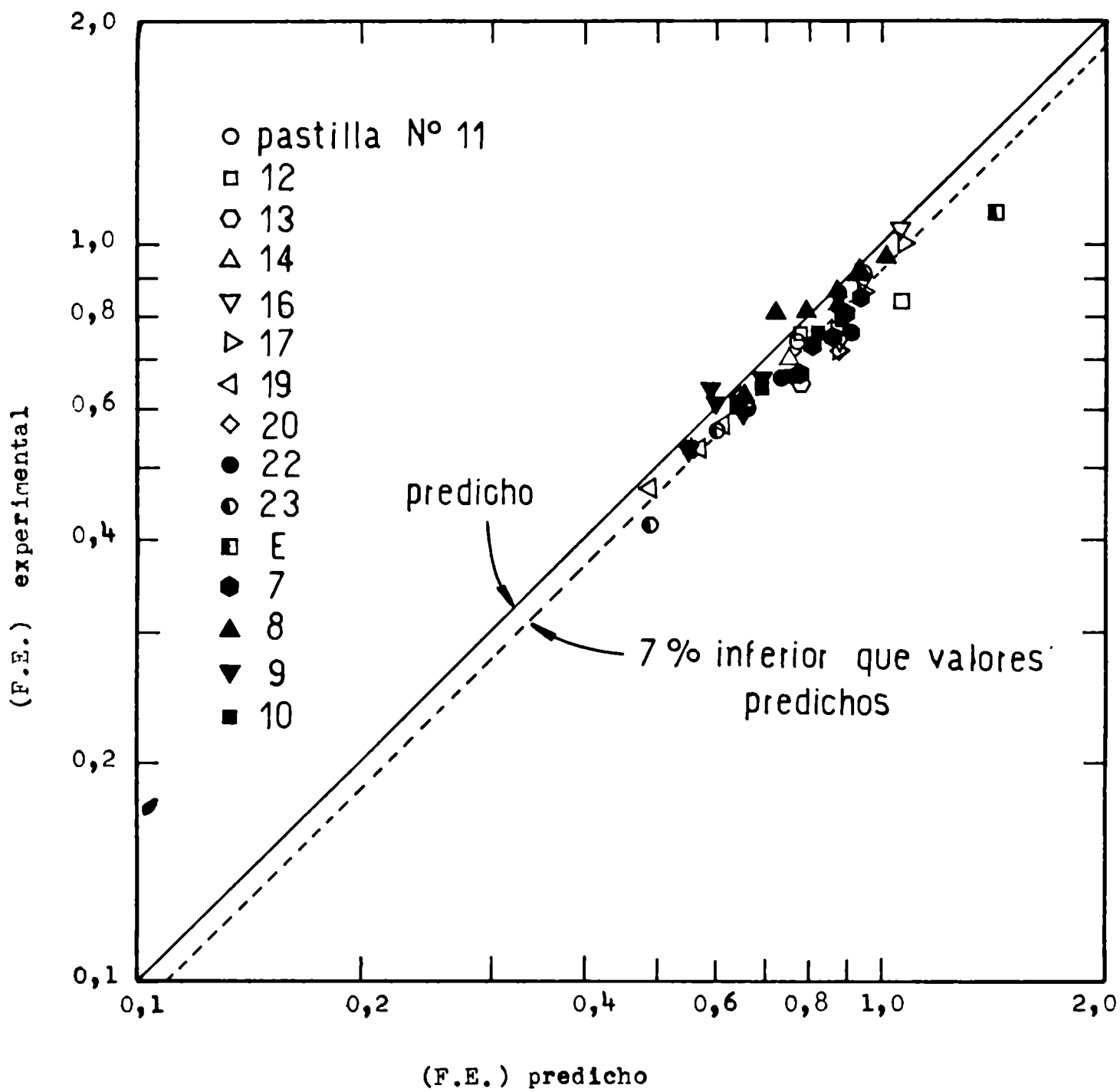


Fig. 15. VALORES EXPERIMENTALES Vs. VALORES PREDICHOS DEL FACTOR DE EFEC TIVIDAD.

A P E N D I C E I

Tabla A-I. DATOS DE VELOCIDAD DE REACCION SOBRE CATALIZADOR EN FORMA DE PARTICULAS TRABAJO CON MEZCLO DE OXIGENO.

Condiciones operativas:

Gas de referencia empleado en el caterómetro: O₂ puro.

Masa de catalizador, m_c = 0,2992 g

Temperatura media del lecho catalítico, $\bar{t}_L = 140,0$ °C

Presión total, entrada al reactor, p_e = 1,036 at

salida del reactor, p_s = 1,000 at

N ^o corri- da	F x 10 ⁵ mol/s	presión. parcial H ₂ x 10 ²			presión. parcial H ₂ O x 10 ²			$\bar{r} \times 10^8$ mol/g s	$\frac{\bar{r} \times 10^8}{p_{r_2}^{0,43}}$ $\frac{\text{mol}}{\text{g s at}^{0,43}}$
		entr.	salida	media	entr.	salida	media		
A-1	2,82	3,97	2,85	3,41	2,09	3,03	2,56	96,4	19,9
A-2	2,82	2,01	1,59	1,85	2,17	2,35	2,26	24,5	4,80
A-3	2,78	2,02	1,59	1,85	2,30	2,49	2,40	25,0	5,03
A-4	2,75	1,03	0,92	0,98	2,30	2,29	2,30	6,9	1,37
A-5	2,74	0,48	0,45	0,47	2,30	2,24	2,27	1,9	0,37
A-6	2,73	0,98	0,86	0,92	0,60	0,67	0,64	8,0	0,91
A-7	2,77	1,96	1,50	1,73	0,60	0,97	0,79	36,6	4,57
A-8	2,78	3,99	2,52	3,30	0,60	2,21	1,42	116,	18,6
A-9	2,76	2,50	1,82	2,16	0,60	1,18	0,89	55,6	7,35
A-10	2,72	0,53	0,47	0,50	0,60	0,62	0,61	3,5	0,39
A-11	2,70	1,09	0,91	1,00	0,60	0,72	0,66	12,8	1,48
A-12	2,70	1,07	0,89	0,98	0,60	0,72	0,66	12,6	1,46
A-13	2,62	1,91	1,60	1,75	2,45	2,62	2,54	22,1	4,55

Esta serie de datos de velocidad de reacción indicó un marcado efecto del agua sobre la velocidad de reacción. Fue correlacionada acorde a la expresión empírica

$$\bar{r} = k \frac{p_{r_2}^n}{p_{r_2O}^m}$$

Los exponentes n y m fueron obtenidos por regresión lineal de los

datos tabulados, previa eliminación de la corrida A-6. Los resultados obtenidos fueron $n = 2,01$ y $m = -0,43$, valores que indicarían segundo orden con respecto a F_2 y un marcado efecto represivo del F_2O sobre la velocidad de reacción.

Los datos experimentales de velocidad de reacción, previa corrección por efecto del agua son representados en función de la presión parcial de F_2 en escala log-log en la figura 16 (en ordenadas se representan los valores experimentales: $\bar{r}/(\bar{p}_{F_2O})^{-0,43}$ y en abscisas \bar{p}_{F_2} . La recta de trazo lleno en la mencionada figura corresponde a cinética de 2.º orden con respecto a F_2 .

Debe notarse que la pequeña dispersión de los datos experimentales en la figura 16 (excepto la corrida A-6, con probable error accidental) se debe en gran medida a que todas las corridas consideradas fueron realizadas sobre una misma muestra de catalizador. Se observan diferencias mucho más importantes, del orden de 10 a 20 % al tratar de reproducir datos cinéticos sobre distintas muestras de catalizador.

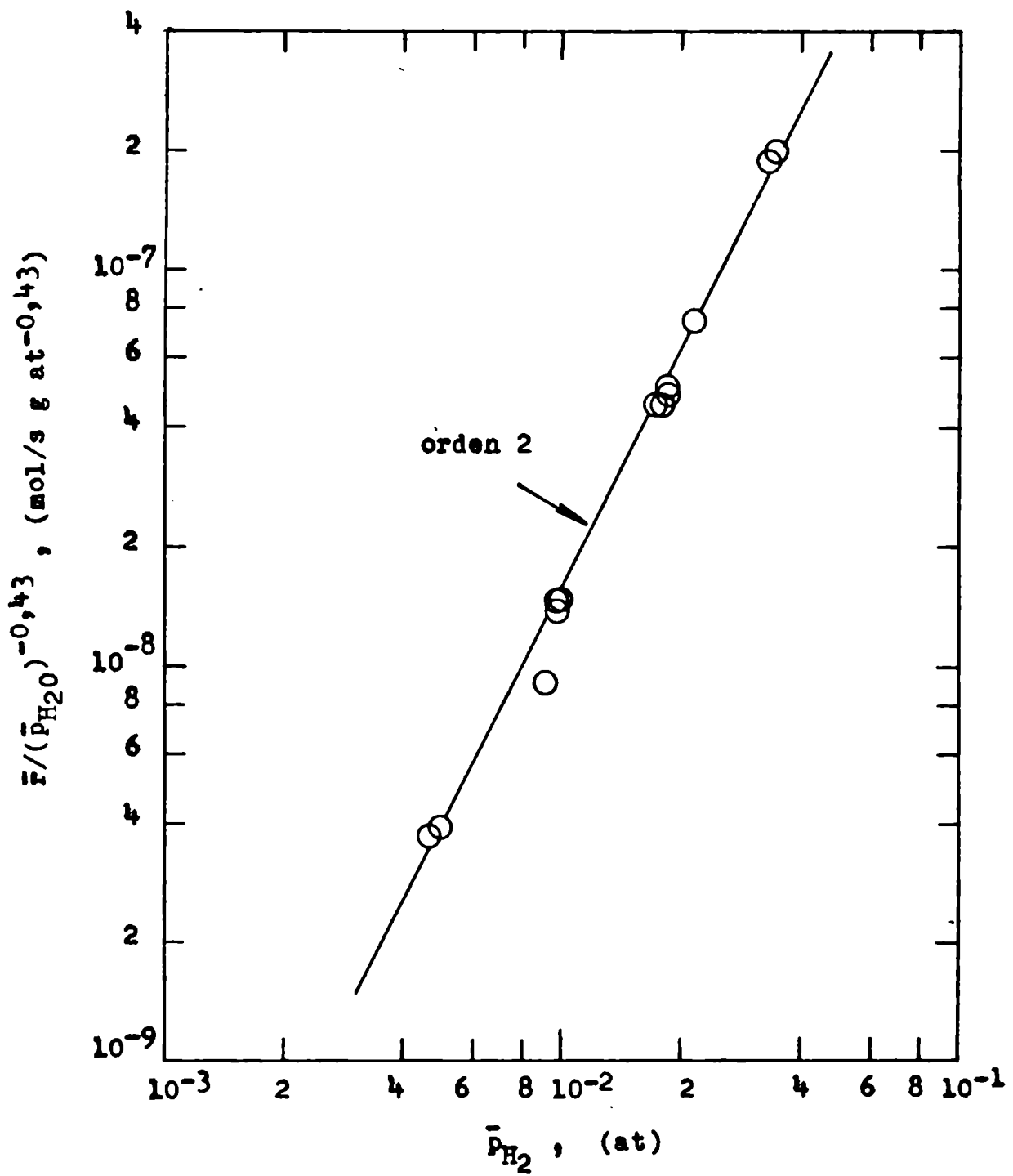
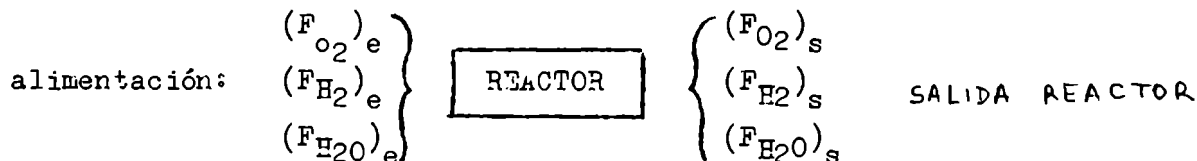


Fig. 16. EFECTO DE LA PRESION PARCIAL DE HIDROGENO SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCION (corridas con exceso de O₂).

A P E N D I C E II

a) CONVERSION, x Y VELOCIDAD MEDIA DE REACCION \bar{r} PARA CATALIZADOR EN PARTICULAS O PASTILLAS.



Dado que la conversión x fué definida con respecto a O_2 alimentado, tenemos:

$$(F_{O_2})_s = (F_{O_2})_e (1-x) \quad (1) \quad (F_{H_2})_s = (F_{H_2})_e - 2x (F_{O_2})_e \quad (2)$$

Por otro lado, definimos:

$$M_e = (F_{O_2})_e / (F_{H_2})_e \quad (3) \quad M_s = (F_{O_2})_s / (F_{H_2})_s \quad (4)$$

reemplazando ecuaciones 4 y 3 en la 2 tenemos

$$(F_{O_2})_s / M_s = (F_{O_2})_e / M_e - 2(F_{O_2})_e x \quad (5)$$

combinando ecuaciones 1 y 5

$$(F_{O_2})_e (1-x) / M_s = (F_{O_2})_e / M_e - 2(F_{O_2})_e x \quad (6)$$

$$(1-x) / M_s = 1 / M_e - 2x \quad (7)$$

de donde obtenemos la siguiente expresión para la conversión:

$$x = \frac{(M_e - M_s)}{M_e (1 - 2M_s)} \quad (7)$$

La velocidad de reacción puede obtenerse, referida al producto, F_2O , en la siguiente forma:

$$\bar{r} = 2 (F_{O_2})_e x / m_c \quad (8)$$

reemplazando x por la expresión 7, y considerando que conocemos el flujo total base seca, $F = (F_{O_2})_e + (F_{H_2})_e = (F_{O_2})_e (1 + 1/M_e)$, tenemos que

$$(F_{O_2})_e = F / (1 + 1/M_e) \quad (9)$$

con lo cual la ecuación 8 puede escribirse:

$$\bar{r} = \frac{2 F (M_e - M_s)}{m_c (1 + M_e) (1 - 2M_s)} \quad (9)$$

Evaluación de \bar{p}_{O_2} , \bar{p}_{F_2} y \bar{p}_{H_2O} en el reactor para catalizador en partículas.

Necesitamos evaluar los valores de las presiones parciales de los mencionados componentes a la entrada y salida del reactor. Los valores medios son

obtenidos como promedios aritméticos de estos.

A la entrada del reactor P_{H_2O} será la presión de vapor de equilibrio obtenida en el saturador 7, figura 2, que puede obtenerse fácilmente conociendo la temperatura de dicho saturador. Esta presión será la misma a la entrada del reactor (e independiente de la temperatura del mismo) puesto que prácticamente no hubo pérdida de carga en el equipo entre el saturador mencionado y la entrada del reactor. Luego:

$$(P_{H_2O})_e = \text{conocido a partir de la temperatura del saturador.}$$

Por otro lado, siendo p_e la presión total a la entrada del reactor, conocida,

$$(P_{O_2})_e + (P_{H_2})_e + (P_{H_2O})_e = p_e \quad (10)$$

por otro lado, la relación entre $(P_{O_2})_e$ y $(P_{H_2})_e$ puede obtenerse del valor K_e

$$(P_{O_2})_e / (P_{H_2})_e = (F_{O_2})_e / (F_{H_2})_e = K_e, \text{ conocido} \quad (11)$$

combinando 10 y 11 obtenemos:

$$(P_{O_2})_e = \frac{K_e [p_e - (P_{H_2O})_e]}{1 + K_e} \quad (12)$$

La presión parcial de H_2 a la entrada del reactor puede evaluarse por diferencia:

$$(P_{H_2})_e = p_e - (P_{O_2})_e - (P_{H_2O})_e \quad (13)$$

A la salida del reactor, conocemos los flujos de O_2 (ecuación 1), y de H_2 (ecuación 2). El flujo de agua a la salida puede obtenerse en la siguiente forma:

$$(F_{H_2O})_e = (F_{O_2})_e (P_{H_2O})_e / (P_{O_2})_e$$

$$(F_{H_2O})_s = (F_{H_2O})_e + 2 (F_{O_2})_e x = (F_{O_2})_e \left[2x + (P_{H_2O})_e / (P_{O_2})_e \right] \quad (14)$$

Conocidos los flujos de todos los componentes a la salida del reactor (ecuaciones 1, 2 y 14), puede calcularse fácilmente el flujo total (base húmeda) como suma de aquellos, $(F_T)_s$. La presión parcial de c/componento a la salida del reactor puede obtenerse a partir de la siguiente ecuación, en que p_s es la presión total a la salida del reactor:

$$(P_i)_s = \left[(F_i)_s / (F_T)_s \right] p_s \quad (15)$$

Reactor tanque agitado para pastillas:

En este caso la composición del gas en el reactor es igual a la del gas de salida., y puede calcularse facilmente conociendo la presión total en el reactor, p_s , la relación entre flujos de O_2 e F_2 a la salida, M_s y la presión parcial del H_2O a la salida, que es igual a la tensión de vapor de agua a la temperatura del saturador-condensador 3, figura 3, que puede obtenerse facilmente conocida la temperatura del mencionado saturador.

$$\frac{(p_{H_2O})_s}{(p_{H_2O})_s} = \text{conocida} \tag{16}$$

$$(p_{O_2})_s / (p_{F_2})_s = M_s \tag{17}$$

$$(p_{O_2})_s + (p_{F_2})_s + (p_{H_2O})_s = p_s \tag{18}$$

Combinando 16 y 17 obtenemos:

$$(p_{O_2})_s = \frac{p_s - (p_{H_2O})_s}{(1 + 1/M_s)} \tag{19}$$

La presión parcial de F_2 puede obtenerse por diferencia

$$(p_{F_2})_s = p_s - (p_{O_2})_s - (p_{H_2O})_s \tag{20}$$

J. A. Mayo