

Título de la Tesis: "Comportamiento oscilatorio de reacciones heteróneas"

Magister en Ingeniería Química

Autor: Chialvo, Ariel Augusto

Director: Dr. Raúl Caretta

Resumen

Una gran variedad de conductas en sistemas reactivos abiertos han sido reportados por la investigación en distintas áreas durante las últimas seis décadas.

Sistemas que presentan estados estacionarios múltiples, acompañados o no de fenómenos oscilatorios, son habituales en ingeniería tanto o más que en biología.

En ingeniería química, la aparición de fenómenos de histéresis, conductas periódicas y/o caóticas pueden llegar a ser más que una curiosidad académica, para transformarse en un grave problema para el racional diseño, p.e., de sistemas de control de procesos.

Las auto-oscilaciones de la velocidad de reacción, puestas de manifiesto como variaciones cíclicas de la temperatura de reacción y/o conversión son frecuentes en los reactores industriales produciendo inconvenientes de variada gama.

Basta con citar la "corrosión catalítica" en las mallas catalíticas de los reactores de síntesis de CNH y oxidación de NH_3 , que provocan una incidencia del 85% en el costo de operación⁽¹⁰⁵⁾, para captar la importancia que adquiere el análisis de tal "patología".

Los primeros trabajos sobre conductas periódicas en Ing. Química se trataron de reacciones exotérmicas en reactores tanques agitados continuos. Matemáticamente, el problema se reduce a un par de ecuaciones diferenciales no lineales, y su análisis permitió luego extender el estudio a otros tipos de sistemas químicos como las reacciones catalíticas heterogéneas.

Este caso es particularmente importante por dos razones:

- a) Las reacciones catalíticas sobre sólidos son de importancia industrial

Título de la Tesis: "Comportamiento oscilatorio de reacciones heteróneas"

Magister en Ingeniería Química

Autor: Chialvo, Ariel Augusto

Director: Dr. Raúl Caretta

cesos catalíticos, no permiten explicar las conductas oscilatorias.

Así es que la interacción entre modelos y observaciones experimentales pueden dar la información necesaria para esclarecer los verdaderos mecanismos de reacción.

En tal sentido, la bibliografía muestra que los trabajos encarados al respecto se basan en el acoplamiento de fenómenos cinéticos y de transporte, confluyendo en el análisis de multiplicidad y estabilidad de estados estacionarios (ver Cap. N° 2).

A Frank-Kamenetskii, pionero en el tema, le sucedieron Guben, Aris, Luss, Schmitz, etc quienes analizaron el tema suponiendo actividad catalítica constante y sin tener en cuenta los cambios morfológicos que se operan sobre el catalizador.

A la luz de los trabajos experimentales publicados (12, 20, 47, 75, 77) y de los propios, se puede asegurar que las dos variables antes mencionadas no pueden ignorarse en el análisis.

Por tal razón, algunos autores⁽⁴⁸⁾ llegaron a conclusiones equivocadas, como ser, el afirmar la imposibilidad de tener conductas oscilatorias por simple acople de fenómenos de transporte en reacciones exotérmicas de primer orden.

En el presente trabajo, se estudia entonces el fenómeno de multiplicidad y estabilidad cuando la actividad catalítica es variable con la temperatura. Como consecuencia, surge una nueva técnica de determinación de parámetros cinéticos.

En cuanto a la estabilidad, se hace un análisis de la influencia de los cambios morfológicos, por intermedio del N° de Lewis, en la génesis de autooscilaciones periódicas y aperiódicas.

Título de la Tesis: "Comportamiento oscilatorio de reacciones heteróneas"

Magister en Ingeniería Química

Autor: Chialvo, Ariel Augusto

Director: Dr. Raúl Caretta

En el Cap. N° 2 se presenta una adecuada revisión bibliográfica para ubicar al lector en el problema a tratar.

El análisis de multiplicidad y estabilidad generalizado, para reacciones exotérmicas irreversibles de orden m y actividad variable es propuesto en el Cap. N° 3. Este es posteriormente utilizado en el Cap. N° 6 para la interpretación de datos cinéticos en la oxidación de NH_3 sobre Pt.

En el Cap. N° 4 se hace una revisión crítica de las técnicas anteriormente propuestas, poniendo énfasis en las inconsistencias de los resultados, derivados de las hipótesis manejadas en su análisis.

La bifurcación de soluciones periódicas del sistema estudiado en el Cap. N° 3, se presenta en el Cap. N° 5, en función del N° de Lewis, definido convenientemente sobre la base de la relación volumen-área real (rugosidad) del filamento.

En este capítulo también se presentan los elementos básicos de la teoría de bifurcación de Hopf para ecuaciones diferenciales ordinarias, aplicadas al fenómeno en estudio.

Por último, en el Cap. N° 7 se hace una exposición final a modo de composición de lugar, para que el lector pueda tener una clara idea de la complejidad que puede adquirir el estudio teórico-empírico de la multiplicidad y estabilidad en este tipo de sistemas reactivos.