

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN DE INGENIERÍA QUÍMICA



INFORME FINAL DE INVESTIGACIÓN

**“ESTIMACIÓN DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD DE
CATALIZADORES HETEROGÉNEOS”**

LUÍS AMERICO CARRASCO VENEGAS

CALLAO - 2021

PERÚ

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Luís Carrasco Venegas".

DEDICATORIA

A mi amada familia:
Mi esposa y mis hijos
quienes son la fuerza
impulsora para seguir
esforzándome en mi desarrollo
personal y contribución a la ciencia.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'César', located at the bottom right of the page.

AGRADECIMIENTO

A la Facultad de Ingeniería Química
de la Universidad Nacional del Callao
por darme la oportunidad de desarrollarme
profesionalmente y descubrir mi afición
a la ciencia.

Al Vicerrectorado de Investigación por su
gran preocupación en mejorar los índices de
investigación de nuestra universidad brindando
el apoyo necesario a todos aquellos docentes
que desean destacarse en este campo de la
investigación.

A Rosa Vasquez Condor y David Valencia Pacheco
por su decidido apoyo en el desarrollo de la
presente investigación



INDICE

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCCIÓN | 11 |
| I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA | 12 |
| 1.1. Descripción de la realidad problemática | 12 |
| 1.2. Formulación del problema | 13 |
| 1.2.1. Problema general | 13 |
| 1.2.2. Problemas específicos | 13 |
| 1.3. Objetivos | 13 |
| 1.3.1. Objetivo general | 13 |
| 1.3.2. Objetivos específicos | 13 |
| 1.4. Limitaciones de la investigación | 13 |
| II. MARCO TEORICO | 14 |
| 2.1. Antecedentes | 14 |
| 2.1.1. Antecedentes nacionales | 14 |
| 2.1.2. Antecedentes Internacionales | 15 |
| 2.2. Bases teoricas | 16 |
| 2.2.1. Coeficiente de difusión efectiva | 16 |
| 2.2.2. Catálisis | 19 |
| 2.2.3. Catalizadores | 21 |
| 2.2.4. Ecuación de velocidad | 23 |
| 2.2.5. Etapas en el mecanismo de la reacción catalítica heterogénea | 25 |
| 2.3. Conceptual | 28 |
| 2.3.1. Preparación de catalizadores | 28 |
| 2.3.2. Tipos de catalizadores | 29 |
| 2.3.3. Catalizadores de Importancia comercial | 32 |
| 2.3.4. Módulo de Thiele | 32 |
| 2.4. Definición de términos básicos | 35 |
| III. HIPOTESIS Y VARIABLES | 37 |
| 3.1. Hipótesis | 37 |
| 3.1.1. Hipótesis general | 37 |
| 3.1.2. Hipótesis específica | 37 |
| 3.2. Definición conceptual de variables | 37 |
| 3.2.1. Operacionalización de variables | 38 |
| IV. DISEÑO METODOLÓGICO | 39 |
| 4.1. Tipo y diseño de investigación | 39 |



| | |
|--|------------|
| 4.2. Método de investigación..... | 39 |
| 4.3. Población y muestra..... | 40 |
| 4.4. Lugar de estudio y periodo desarrollado | 40 |
| 4.5. Técnicas e instrumentos de recolección de datos | 40 |
| 4.6. Análisis y procesamiento de datos | 41 |
| V. RESULTADOS | 42 |
| 5.1. Resultados descriptivos | 42 |
| 5.2. Resultados inferenciales | 43 |
| 5.3. Otros resultados..... | 43 |
| 5.3.1. Análisis del factor de efectividad isotérmico en régimen estacionario..... | 43 |
| 5.3.2. Reacciones simples | 47 |
| 5.3.3. Análisis del factor de efectividad en régimen estacionario y condiciones isotérmicas: reacciones complejas..... | 100 |
| 5.3.4. Factor de efectividad no isotérmico en régimen estacionario. | 125 |
| 5.3.5. Análisis del factor de efectividad no isotérmico usando el método simplificado... | 128 |
| 5.3.6. Análisis del factor de efectividad no isotérmico usando el método general | 152 |
| 5.3.7. Análisis del factor de efectividad no isotérmico en régimen estacionario de reacciones complejas..... | 184 |
| 5.3.8. Esquema general de aplicación | 187 |
| 5.3.9. Proceso de deshidrogenación del ciclohexanol..... | 193 |
| 5.3.10. Proceso de oxidación del dióxido de azufre | 207 |
| 5.3.11. Análisis del factor de efectividad en régimen no estacionario..... | 223 |
| 5.3.12. Análisis de factor de efectividad de régimen no estacionario aplicada a reacciones sencillas..... | 223 |
| 5.3.13. Análisis de factor de efectividad en régimen no estacionario: aplicado a reacciones complejas..... | 246 |
| 5.3.14. Factor de efectividad no estacionario y no isotérmico | 253 |
| VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS | 268 |
| 6.1. Contrastación y demostración de la hipótesis con los resultados | 268 |
| 6.2. Contrastación de los resultados con otros estudios similares..... | 268 |
| 6.3. Responsabilidad ética de acuerdo con los reglamentos vigentes..... | 269 |
| CONCLUSIONES | 270 |
| RECOMENDACIONES | 271 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 272 |



ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Tipos de difusión en procesos catalíticos gas - sólido | 18 |
| Figura 2. Proceso de obtención del polietileno a partir de etileno usando un catalizador Ziegler – Nasta..... | 22 |
| Figura 3. Tipos de reactores ideales | 23 |
| Figura 4. Etapas de reacción..... | 25 |
| Figura 5. Etapas del mecanismo de reacción | 26 |
| Figura 6. Etapas de un proceso heterogéneo..... | 27 |
| Figura 7. Principales pasos que ocurren en la transformación dentro de un catalizador heterogéneo poroso fluido – sólido para la transformación de $A_1 \rightarrow A_2$ | 27 |
| Figura 8. Clasificación de catalizadores según las fases y según sus propiedades..... | 29 |
| Figura 9. Factor de efectividad con respecto al Módulo de Thiele para partículas de geometría diferente | 35 |
| Figura 10. Análisis del factor de efectividad isotérmico en régimen estacionario..... | 44 |
| Figura 11. Esquema del modelo matemático, las condiciones de frontera y las herramientas matemáticas a utilizar en el cálculo del factor de efectividad | 46 |
| Figura 12. Catalizador sobre un soporte monolítico (a) y catalizador tipo pastilla con difusión en la dirección axial (b) | 47 |
| Figura 13. Dispositivo que contiene soporte monolítico con catalizador para la transformación de monóxido de carbono a dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno en nitrógeno | 48 |
| Figura 14. Esquema para la aplicación del balance de materia con las condiciones (a) y del tipo (b) respectivamente | 49 |
| Figura 15. Perfil de concentración en función a la longitud de la capa de catalizador para las condiciones (a) y (b) respectivamente. | 56 |
| Figura 16. Factor de efectividad en función al módulo de Thiele en un rango de 0.01 a 0.0015 y de 0.01 a 10..... | 56 |
| Figura 17. Esquema para el planeamiento del balance de materia y la dirección para los puntos de discretización..... | 57 |
| Figura 18. Perfil de concentración (mol/L) y densidad de flujo molar ($K/\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$)..... | 59 |
| Figura 19. Perfil de concentración del componente A..... | 63 |
| Figura 20. Perfil de concentración y densidad de flujo molar del componente A | 68 |
| Figura 21. Catalizador cilíndrico: a) Catalizador comercial, b) Esquema para el cálculo del factor de efectividad | 69 |
| Figura 22. Factor de efectividad en función al módulo de Thiele | 75 |
| Figura 23. Perfil de concentración en función al radio | 80 |
| Figura 24. Perfil de concentración y densidad de flujo molar en función al radio | 82 |
| Figura 25. Perfil de concentración y densidad de flujo molar en función al radio | 86 |
| Figura 26. Catalizador cilíndrico: a) Catalizador comercial, b) Esquema para el cálculo del factor de efectividad | 87 |
| Figura 27. Perfil de factor de efectividad de un catalizador esférico en función al módulo de Thiele | 92 |
| Figura 28. Perfil de concentración y densidad de flujo molar de un catalizador esférico en función al radio..... | 94 |
| Figura 29. Perfil de concentración de un catalizador esférico en función al radio | 97 |

| | |
|---|-----|
| Figura 30. Perfil de concentración y densidad de flujo en función al radio..... | 100 |
| Figura 31. Perfil de conversión, concentración y densidad de flujo molar de un catalizador planar en función a la longitud..... | 106 |
| Figura 32. Perfil de conversión y densidad de flujo molar en función a Z | 107 |
| Figura 33. Perfil de concentración y densidad de flujo molar en función a Z | 109 |
| Figura 34. Perfil de concentración y densidad de flujo molar de un catalizador planar en función a Z | 111 |
| Figura 35. Perfil de concentración y densidad de flujo molar A y B de un catalizador planar en función a Z..... | 113 |
| Figura 36. Perfil de conversión y densidad de flujo molar de un catalizador cilíndrico en función al radio..... | 117 |
| Figura 37. Perfil de concentración y densidad flujo molar A y B en función al radio .. | 120 |
| Figura 38. Perfil de conversión y densidad de flujo molar de A en función al radio.... | 122 |
| Figura 39. Perfil de concentración y densidad de flujo molar de un catalizador esférico en función al radio..... | 125 |
| Figura 40. Análisis del factor de efectividad no isotérmico en régimen estacionario para reacciones sencillas | 126 |
| Figura 41. Perfil de concentración y temperatura para un proceso exotérmico y endotérmico en un catalizador planar..... | 133 |
| Figura 42. Perfil de concentración y temperatura de un catalizador planar en condiciones exotérmicas y endotérmicas..... | 136 |
| Figura 43. Perfil de concentración y temperatura en condiciones endotérmicas y exotérmicas para un catalizador cilíndrico | 141 |
| Figura 44. Perfil de concentración, temperatura y densidad de flujo molar para un proceso en condiciones exotérmicas y endotérmicas, para un catalizador cilíndrico | 143 |
| Figura 45. Perfil de concentración y temperatura para un sistema endotérmico y exotérmico | 149 |
| Figura 46. Perfil de concentración, temperatura y densidad de flujo molar para un sistema endotérmico y exotérmico | 151 |
| Figura 47. Perfil de conversión y temperatura para un sistema endotérmico y exotérmico de un catalizador planar | 159 |
| Figura 48. Perfil de conversión y densidad de flujo molar para un sistema endotérmico y exotérmico de un catalizador planar..... | 162 |
| Figura 49. Perfil de temperatura y densidad de flujo de calor para un sistema endotérmico y exotérmico de un catalizador planar..... | 162 |
| Figura 50. Perfil de conversión y temperatura para un sistema exotérmico y endotérmico en un catalizador cilíndrico | 170 |
| Figura 51. Perfil de concentración y densidad de flujo molar para un sistema exotérmico y endotérmico de un catalizador cilíndrico | 172 |
| Figura 52. Perfil de temperatura y densidad de flujo de calor para un catalizador cilíndrico de un sistema exotérmico y endotérmico | 173 |
| Figura 53. Perfil de conversión y temperatura para un sistema exotérmico y endotérmico de un catalizador esférico..... | 180 |
| Figura 54. Perfil de concentración y densidad de flujo molar para un sistema exotérmico y endotérmico de un catalizador esférico | 183 |

| | |
|--|-----|
| Figura 55. Perfil de temperatura y densidad de flujo de calor para un sistema exotérmico y endotérmico de un catalizador esférico | 183 |
| Figura 56. Perfil de conversión y de densidad de flujo molar de un catalizador planar en el proceso de deshidrogenación del ciclohexanol..... | 197 |
| Figura 57. Perfiles de temperatura y de densidad de flujo de calor de un catalizador planar en el proceso de deshidrogenación del ciclohexanol | 198 |
| Figura 58. Perfil de conversión y densidad de flujo molar de un proceso no isotérmico de la deshidrogenación del ciclohexanol en un catalizador cilíndrico | 201 |
| Figura 59. Perfiles de temperatura y densidad de flujo de calor de catalizador cilíndrico en condiciones no isotérmicas | 201 |
| Figura 60. Perfil de conversión y densidad de flujo molar de la deshidrogenación del ciclohexanol en un catalizador esférico | 206 |
| Figura 61. Perfiles de temperatura y densidad de flujo de calor del proceso de deshidrogenación del ciclohexanol en un catalizador esférico..... | 206 |
| Figura 62. Perfil de conversión y la densidad del flujo molar del proceso de oxidación del dióxido de azufre en un catalizador esférico..... | 212 |
| Figura 63. Perfil de temperatura y densidad del flujo de calor del proceso de oxidación del dióxido de azufre en un catalizador esférico | 212 |
| Figura 64. Perfil de conversión y densidad de flujo de calor del proceso de oxidación del dióxido de azufre en un catalizador cilíndrico | 216 |
| Figura 65. Perfil de temperatura y de densidad de flujo de calor del proceso de oxidación del dióxido de azufre en un catalizador cilíndrico | 217 |
| Figura 66. Perfil de conversión y flux molar de la oxidación del dióxido de azufre en un catalizador esférico | 221 |
| Figura 67. Perfil de temperatura y densidad de flujo de calor de la oxidación del dióxido de azufre en un catalizador esférico..... | 222 |
| Figura 68. Esquema para el cálculo del factor de efectividad no estacionario de reacciones sencillas y complejas..... | 223 |
| Figura 69. Evolucion temporal del factor de efectividad..... | 230 |
| Figura 70. Esquema para el balance de materia del componente A..... | 232 |
| Figura 71. Esquema para el balance de materia del componente A..... | 236 |
| Figura 72. Esquema para el balance de materia del componente A..... | 239 |
| Figura 73. Esquema para el balance de materia | 241 |
| Figura 74. Esquema para el balance de materia del componente A..... | 243 |
| Figura 75. Esquema para la resolución del balance de materia..... | 245 |
| Figura 76. Esquema para la solución del balance de materia..... | 249 |
| Figura 77. Esquema para el cálculo del factor de efectividad no isotérmico no estacionario para reacciones sencillas y complejas..... | 253 |
| Figura 78. Esquema para la aplicación del método de líneas (Método VI) | 256 |
| Figura 79. Esquema para la aplicación del Método VII..... | 258 |
| Figura 80. Esquema para la aplicación del Método VI..... | 260 |
| Figura 81. Esquema para la aplicación del Método VII..... | 262 |
| Figura 82. Esquema para la aplicación del Método VI..... | 264 |
| Figura 83. Esquema para la aplicación del Metodo VII..... | 266 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|-----|
| Tabla 1. Propiedades físicas de catalizadores y soportes comerciales..... | 31 |
| Tabla 2. Algunos procesos comerciales importantes y sus respectivos catalizadores . | 32 |
| Tabla 3. Módulo de Thiele y factor de efectividad de una reacción de primer orden.... | 33 |
| Tabla 4. Módulo de Thiele y factor de efectividad modificados para una reacción de primer orden..... | 34 |
| Tabla 5. Operacionalización de variables | 38 |
| Tabla 6. Información general para el cálculo del factor de efectividad de una cinética de pseudo primer orden en condiciones isotérmica..... | 45 |
| Tabla 7 Datos para la simulación de los programas de difusión y reacción en coordenadas rectangulares | 55 |
| Tabla 8. Factor de efectividad de catalizador planar obtenida mediante el Método A.. | 55 |
| Tabla 9. Factor de efectividad de un catalizador planar obtenido mediante los Métodos B y D | 59 |
| Tabla 10. Esquema para el cálculo de la derivada de la concentración en la superficie del catalizador | 62 |
| Tabla 11. Factor de efectividad de un catalizador planar obtenido mediante el PROGRAMA_4 | 63 |
| Tabla 12. Factor de efectividad de un catalizador planar obtenido mediante los Métodos B, C y D..... | 68 |
| Tabla 13. Datos para el cálculo del factor de efectividad en coordenadas cilíndricas .. | 70 |
| Tabla 14. Factor de efectividad de un catalizador cilíndrico obtenido mediante el Método B | 74 |
| Tabla 15. Esquema para el cálculo de la derivada de la concentración en la interfase sólido- gas..... | 78 |
| Tabla 16. Esquema para el cálculo de la integral de la función | 79 |
| Tabla 17. Factor de efectividad de un catalizador cilíndrico obtenido mediante los Métodos B y C..... | 79 |
| Tabla 18. Factor de efectividad de un catalizador cilíndrico obtenido mediante los Métodos B y D..... | 81 |
| Tabla 19. Factor de efectividad obtenido mediante los Métodos B, C y D | 86 |
| Tabla 20. Datos para el cálculo del factor de efectividad | 92 |
| Tabla 21. Factor de efectividad de un catalizador esférico obtenido mediante el Método A | 92 |
| Tabla 22. Factor de efectividad de un catalizador esférico obtenido mediante los Métodos A, B y D | 94 |
| Tabla 23. Factor de efectividad obtenido mediante los Métodos A, B y C | 97 |
| Tabla 24. Factor de efectividad de un catalizador esférico obtenido mediante los Métodos A, B y D | 99 |
| Tabla 25. Información general para el cálculo del factor de efectividad de una cinética de pseudo primer en condiciones isotérmicas. | 100 |
| Tabla 26. Modelo de transferencia de masa y la ley de Fick, condiciones de frontera para el cálculo de los perfiles de concentración, densidad de flujo molar y el factor de efectividad..... | 101 |
| Tabla 27. Datos para cálculo del factor efectividad en coordenadas rectangulares ... | 103 |



| | |
|--|-----|
| Tabla 28. Factor de efectividad de un catalizador planar obtenida mediante los Métodos B y D | 106 |
| Tabla 29. Factor de efectividad obtenido mediante los Métodos B y D..... | 107 |
| Tabla 30. Factor de efectividad de un catalizador planar obtenido mediante los Métodos B y D | 109 |
| Tabla 31. Factor de efectividad obtenido mediante los Métodos B y C..... | 110 |
| Tabla 32. Factor de efectividad de un catalizador planar obtenido mediante los Métodos B y C | 113 |
| Tabla 33. Datos para el cálculo del factor de efectividad en sistemas de coordenadas cilíndricas | 116 |
| Tabla 34. Factor de efectividad de un catalizador cilíndrico obtenido mediante los Métodos B y D..... | 117 |
| Tabla 35. Factor de efectividad de un catalizador planar obtenido mediante el PROGRAMA_20 | 119 |
| Tabla 36. Datos para el cálculo del factor de efectividad | 120 |
| Tabla 37. Factor de efectividad de un catalizador esférico obtenido mediante los Métodos B y D..... | 122 |
| Tabla 38. Factor de efectividad obtenido mediante los Métodos B y D..... | 125 |
| Tabla 39. Información general para el cálculo del factor de efectividad de una cinética de pseudo primer orden en condiciones no isotérmicas | 126 |
| Tabla 40. Modelo físico asociado al cálculo del factor de efectividad no isotérmico de reacciones sencillas | 127 |
| Tabla 41. Datos para la ejecución del programa en coordenadas rectangulares..... | 132 |
| Tabla 42. Factor de efectividad endotérmico y exotérmico de un catalizador planar obtenido mediante los Métodos C y D..... | 132 |
| Tabla 43. Factor de efectividad obtenida mediante los Métodos B, C y D | 136 |
| Tabla 44. Datos para la ejecución del programa en coordenadas cilíndricas..... | 140 |
| Tabla 45. Factor de efectividad de un catalizador cilíndrico para un proceso endotérmico y exotérmico obtenido mediante los Métodos C y D | 141 |
| Tabla 46. Factor de efectividad en coordenadas cilíndricas para un proceso endotérmico y exotérmico obtenido mediante los Métodos B, C y D..... | 143 |
| Tabla 47. Datos para la ejecución del programa en coordenadas cilíndricas..... | 148 |
| Tabla 48. Factor de efectividad de un catalizador esférico para un proceso endotérmico y exotérmico obtenido mediante los Métodos B y C | 148 |
| Tabla 49. Factor de efectividad de un catalizador esférico en condiciones endotérmicas y exotérmicas obtenidas mediante los Métodos B, C y D | 151 |
| Tabla 50. Datos para la ejecución del programa en coordenadas rectangulares..... | 152 |
| Tabla 51. Factor de efectividad de un catalizador planar de un proceso endotérmico y exotérmico obtenido mediante los Métodos C y D..... | 158 |
| Tabla 52. Factor de efectividad de un catalizador planar para un proceso endotérmico y exotérmico obtenido mediante los Métodos B y D..... | 161 |
| Tabla 53. Datos para la ejecución del programa en coordenadas cilíndricas..... | 163 |
| Tabla 54. Factor de efectividad de un catalizador cilíndrico para un proceso endotérmico y exotérmico obtenido mediante los Métodos C y D | 169 |
| Tabla 55. Factor de efectividad de un catalizador cilíndrico de un proceso endotérmico y exotérmico obtenido mediante los Métodos B y D | 172 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 56. Datos para la ejecución del programa | 173 |
| Tabla 57. Factor de efectividad de un catalizador esférico para un proceso endotérmico y exotérmico obtenido mediante los Métodos C y D..... | 180 |
| Tabla 58. Factor de efectividad de un catalizador esférico para un proceso endotérmico y exotérmico obtenido mediante los Métodos B y C | 182 |
| Tabla 59. Información general para el cálculo del factor de efectividad de una cinética de pseudo primero orden en condiciones no isotérmicas | 185 |
| Tabla 60. Modelo físico asociado al cálculo del factor de efectividad no isotérmico .. | 186 |
| Tabla 61. Propiedades físicas y condiciones de operación del proceso de deshidrogenación del ciclohexanol..... | 193 |
| Tabla 62. Factor de efectividad no isotérmico de la deshidrogenación del ciclohexanol en un catalizador planar obtenido mediante el Método D | 197 |
| Tabla 63. Factor de efectividad no isotérmico de un catalizador cilíndrico obtenido mediante el Método D | 201 |
| Tabla 64. Factor de efectividad obtenido mediante el Método D | 205 |
| Tabla 65. Propiedades físicas y condiciones de operación del proceso de oxidación del dióxido de azufre..... | 207 |
| Tabla 66. Factor de efectividad de la oxidación del dióxido de azufre en un catalizador esférico obtenido mediante el Método D | 211 |
| Tabla 67. Factor de efectividad de la oxidación del dióxido de azufre en un catalizador cilíndrico obtenido mediante el Método D..... | 216 |
| Tabla 68. Factor de efectividad obtenido mediante el Método D | 221 |
| Tabla 69. Información general para el cálculo del factor de efectividad de una cinética de pseudo primer orden en condiciones no isotérmicas | 223 |
| Tabla 70. Modelo físico asociado al cálculo del factor de efectividad no isotérmico .. | 224 |
| Tabla 71. Esquema para el cálculo de la derivada de la concentración en la superficie del catalizador planar | 226 |
| Tabla 72. Reporte de datos de perfil de concentración en función al tiempo para cada longitud de la pastilla de catalizador..... | 228 |
| Tabla 73. Modificación de la Tabla 72 que muestra los datos de concentración en función a la longitud del catalizador para cada tiempo. Estos datos son llevados al programa auxiliar antes indicado para el cálculo de la derivada | 229 |
| Tabla 74. Derivada de la concentración y factor de efectividad en función al tiempo en la superficie del catalizador | 230 |
| Tabla 75. Información general para el cálculo del factor de efectividad de una cinética de pseudo primer orden en condiciones no isotérmicas..... | 246 |
| Tabla 76. Modelo físico asociado al cálculo del factor de efectividad no isotérmico .. | 247 |
| Tabla 77. Información general para el cálculo del factor de efectividad de una cinética de pseudo primer orden en condiciones no isotérmicas | 253 |
| Tabla 78. Modelo físico asociado al cálculo del factor de efectividad no isotérmico .. | 254 |

RESUMEN

El presente trabajo consiste en el modelamiento matemático para la determinación del factor de efectividad interno de catalizadores heterogéneos. Se aborda reacciones denominadas sencillas que básicamente son de primer orden irreversibles y reacciones complejas considerando aquellas de tipo académico y las que se utilizan en procesos industriales tales como la deshidrogenación del ciclohexanol, la oxidación del ortoxileno y la oxidación del dióxido de azufre. Los diferentes cálculos se han realizado en condiciones isotérmicas y no isotérmicas (endotérmicas y exotérmicas) y en régimen estacionario. Para el caso o estacionario se presentan los modelos matemáticos respectivos. Para la solución de las ecuaciones diferenciales, según el caso se ha utilizado el método analítico, el método de Bessel, el método de diferencias finitas y el método de líneas.

Se han considerado catalizadores planos, cilíndricos y esféricos. Como resultado de la simulación se obtiene los perfiles de concentración, de densidad de flujo molar, de conversión, de temperatura, de la densidad de flujo de calor los cuales han sido usados para el cálculo del factor de efectividad. Si bien, el factor de efectividad obtenido es para cada partícula, estos mismos cálculos pueden ser realizados para obtener el perfil de factor de efectividad dentro del lecho del catalizador y observar los puntos de mayor efectividad del reactor en conjunto.

El éxito de la simulación radica en la disponibilidad de datos de proceso, así como las propiedades físicas de los materiales que muchas veces no es fácil obtener, para los requerimientos del cálculo del factor de efectividad, por lo que alguno de los datos se tendrá que aproximar.

Finalmente, se ha logrado obtener un método general para el cálculo del factor de efectividad de cualquier reacción química, siempre que se dispongan de las condiciones de operación y los parámetros físico-químicos.

Palabras claves: modelamiento, simulación, catalizadores heterogéneos, factor de efectividad interno, difusión reacción.



ABSTRACT

The present work consists of the mathematical modeling for the determination of the internal effectiveness factor of heterogeneous catalysts. It deals with so-called simple reactions that are basically irreversible first order and complex reactions considering those of an academic nature and those used in industrial processes such as the dehydrogenation of cyclohexanol, the oxidation of orthoxylene and the oxidation of sulfur dioxide. The different calculations have been carried out under isothermal and non-isothermal conditions (endothermic and exothermic) and in steady state. For the case or stationary, the respective mathematical models are presented. For the solution of the differential equations, depending on the case, the analytical method, the Bessel method, the finite difference method and the lines method have been used.

Flat, cylindrical, and spherical catalysts have been considered. As a result of the simulation, the concentration, molar flux density, conversion, temperature, and heat flux density profiles are obtained, which have been used to calculate the effectiveness factor. Although the effectiveness factor obtained is for each particle, these same calculations can be performed to obtain the effectiveness factor profile within the catalyst bed and observe the points of greatest effectiveness of the reactor as a whole.

The success of the simulation lies in the availability of process data, as well as the physical properties of the materials that are often not easy to obtain, for the requirements of the calculation of the effectiveness factor, so some of the data will have to be approximate.

Finally, it has been possible to obtain a general method for calculating the effectiveness factor of any chemical reaction, provided that the operating conditions and physicochemical parameters are available.

Keywords: modeling, simulation, heterogeneous catalysts, internal effectiveness factor, reaction diffusion.



INTRODUCCIÓN

La ingeniería química, así como sus ramas afines como la metalurgia, la ingeniería de alimentos, la industria química farmacéutica, la ingeniería ambiental, entre otros, requiere en primer lugar que los procesos sean muy lentos en cuyo caso los catalizadores se denominan inhibidores o muy rápidos los cuales son los propiamente denominados catalizadores; y en segundo lugar, que sean muy selectivos con la finalidad de obtener menores proporciones de productos secundarios. Para lograr este propósito se utilizan los denominados catalizadores que son sustancias de naturaleza compleja, cuyo funcionamiento en el proceso aún no ha podido ser explicado completamente. Dependiendo del tipo de proceso, se utilizan los denominados catalizadores homogéneos que son sustancias en fase líquida y el proceso también se lleva en fase líquida; también están los denominados catalizadores heterogéneos, pues, estos se encuentran en fase sólida y las sustancias químicas a transformar se encuentran en fase fluida (líquido o gas). Existe una familia de catalizadores sólidos desde los denominados catalizadores máscicos, hasta los catalizadores soportados; este último conformado por el soporte, el principio activo y el promotor, cuyo comportamiento en el proceso, es aún más complejo debido a una serie de mecanismos que operan en su desarrollo.

Los requisitos que deben cumplir los catalizadores son bastante exigentes (deben tener un área superficial grande, un tipo y tamaño de poro, una resistencia mecánica, una alta actividad y selectividad, etc.), lo que hace complicado su producción y su caracterización, pues se requiere un equipamiento especial y de costos muy elevados para su aplicación a escala piloto antes de su uso comercial. Sin embargo, es posible realizar estudios predictivos del funcionamiento de un catalizador comercial, cuyas características son conocidas; estos estudios predictivos están referidos a obtener los perfiles de concentración, temperatura, densidad de flujo molar, densidad de flujo de calor, así como predecir, la performance de un catalizador mediante el cálculo del denominado *factor de efectividad* interno para diversas condiciones de operación de un reactor y considerando la geometría más común de los distintos catalizadores comerciales.



I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Descripción de la realidad problemática

En la actualidad, casi no hay procesos industriales que no utilicen los catalizadores ya sea para acelerar o desacelerar las reacciones químicas. En base a las fases de los procesos hay dos tipos de catalizadores: los homogéneos que están en una misma fase con los reactantes, principalmente en la fase líquida; los heterogéneos que se encuentran formando más de una fase conjuntamente con los reactantes y productos; este segundo tipo de catalizadores se utiliza con mucha frecuencia en diferentes procesos industriales tales como: industria petroquímica, industria de refinación de petróleo, manufactura de productos químicos, tratamiento de efluentes, etc. Uno de los modos de operación de estos catalizadores es en los denominados reactores de lecho fijo; que consiste en un tubo provisto de catalizadores de geometría determinada (esférica, cilíndrica, tipo pastilla), etc. Estos catalizadores físicamente están compuestos de un soporte no metálico (sílice, alúmina u otro) y de un principio activo como un metal u óxido metálico. Durante la operación estos catalizadores tienen una performance, la cual se mide en términos de un factor denominado, factor de efectividad.

El factor de efectividad es una relación entre la velocidad de reacción observada y la velocidad de reacción prescindiendo de los procesos difusionales. Este factor de efectividad depende del tipo de catalizador (soporte y principio activo), condiciones de operación (temperatura, presión y concentración). Para un tipo de catalizador fijo y un proceso determinado, el factor de efectividad de los catalizadores depende fundamentalmente de la temperatura y presión del fluido, de la porosidad del catalizador, de la geometría y las dimensiones geométricas. En la literatura está bien desarrollada el método de cálculo analítico del factor de efectividad para una cinética de primer orden, isotérmico y para una geometría esférica; sin embargo, para procesos químicos de cinética compleja y geometría de catalizador no esférico, no han sido desarrolladas adecuadamente, de una



forma generalizada. Se requiere desarrollar métodos generalizados para estimar el factor de efectividad interna de un catalizador considerando geometrías plana, cilíndrica, esférica y para reacciones complejas.

1.2. Formulación del problema

1.2.1. Problema general

¿Cómo debe determinarse el factor de efectividad interno de catalizadores heterogéneos?

1.2.2. Problemas específicos

¿Cuáles son las consideraciones físicas y las condiciones de operación que debe tomarse en cuenta para estimar el factor de efectividad?

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Determinar el factor de efectividad de catalizadores comerciales.

1.3.2. Objetivos específicos

Determinar las condiciones físicas y las condiciones de operación requeridas para el cálculo del factor de efectividad interno de los catalizadores comerciales.

1.4. Limitaciones de la investigación

Dado que el aporte es de tipo académico, la limitación principal es la disponibilidad de datos experimentales de procesos industriales y/o académicos para la contrastación de los resultados; sin embargo, el parámetro principal de verificación de un resultado adecuado, es el propio factor de efectividad interno, cuyo valor es inferior a la unidad en condiciones isotérmicas y puede ser mayor a la unidad en condiciones no isotérmicas.



II. MARCO TEORICO

2.1. Antecedentes

2.1.1. Antecedentes nacionales

En lo que respecta a antecedentes nacionales e internacionales solo se reporta la preparación de catalizadores y sus respectivas modificaciones. En variada información en internet se muestra cálculos de factor de efectividad; sin embargo, no se ha podido encontrar la referencia; aun así, solo se muestran los cálculos para cinética de primer orden e isotérmica; no se dispone de una metodología general para aplicar métodos de cálculo a cualquier modelo cinético.

Picasso, G., Sun, R. (2016), en su trabajo “Síntesis de catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni-Ti para la producción de etileno a partir de la deshidrogenación catalítica del etano” prepararon catalizadores a base de óxidos de níquel dopados con titanio que tuvo efectos notables sobre las propiedades de óxido simple de níquel, aumentando la superficie BET. Indican que las pruebas catalíticas revelaron un efecto positivo de dopaje de Ti en el rendimiento de las muestras, mejorando los niveles de conversión y de selectividad de etano al etileno, en comparación con el NiO puro.

Picasso, G., y Sun R. (2008), en su trabajo “Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas” recopila las investigaciones realizadas en los últimos años y muestra las principales aplicaciones tecnológicas de las arcillas pilaradas, tanto en adsorción como en catálisis. Este artículo pretende difundir las variadas aplicaciones de las arcillas modificadas en catálisis heterogénea, especialmente en reacciones de hidrogenación y combustión catalítica. Señalan que las bentonitas, en particular, constituyen materiales de interés en Perú por su fácil disponibilidad y abundancia.



2.1.2 Antecedentes Internacionales

Machorro, J. (2015) desarrolló un catalizador heterogéneo con óxidos metálicos tales como ZnO, CaO, y una sal de KNO₃ preparadas cada una de ellas junto con TiO₂ y posteriormente soportadas sobre una malla de acero inoxidable para la generación de biodiesel por catálisis heterogénea. Señalan que los resultados muestran presencia de zincita (forma mineral del ZnO), K₂O, y CaTiO₃ en los catalizadores, que, de acuerdo a distintas investigaciones, son estos cristales los portadores de sitios altamente activos y confieren el carácter metálico de un material.

Vela, C. et al. (2016) en su trabajo “Catalizadores homogéneos y heterogéneos de Fe³⁺, Co²⁺ y Cu²⁺ para la degradación de metilparatión en medio acuoso diluido”, Refiere que la degradación de pesticidas (plaguicidas, herbicidas, fungicidas, entre otros) en medio acuoso constituye un tema de enorme importancia que contribuye a asegurar la calidad del agua de numerosas fuentes hídricas. En el presente trabajo realizó la evaluación de sistemas catalíticos homogéneos (iones metálicos en solución) y heterogéneos (óxidos soportados en alúmina), basados en Fe³⁺, Co²⁺ y Cu²⁺, en la oxidación (degradación) del plaguicida metilparatión en medio acuoso, empleando peróxido de hidrógeno como oxidante bajo condiciones suaves de reacción (25 °C y presión atmosférica).

En el trabajo de Caro, Villa y Montes (2005) titulado “Hidroxilación de fenol con catalizadores ZSM-5 modificado con cobre”, sintetizaron varios catalizadores Cu-ZSM-5 con diferentes relaciones Si/Al y Si/Cu. Indican que el contenido de cobre no fue un factor determinante para la conversión ni para la selectividad en la hidroxilación de fenol. La producción de la p-benzoquinona (PBQ), producto de oxidación de la hidroquinona, fue mínimo cuando se usaron diferentes condiciones de operación.

Alzate, J. y. Carballo, L. (1999), en su trabajo “Cálculo del factor de efectividad utilizando colocación ortogonal sobre elementos finitos”, resuelve el problema del cálculo del factor de efectividad para la transferencia de



masa y calor con reacción química en un pellet catalítico utilizando una técnica adecuada especialmente para módulos de Thiele elevados en donde la solución se restringe a una pequeña zona muy cercana a la superficie. La técnica aprovecha la rapidez de convergencia de la colocación ortogonal y la facilidad de ubicación de elementos en zonas en donde se presentan gradientes elevadas al aplicar el método de diferencias finitas.

2.2. Bases teoricas

2.2.1. Coeficiente de difusión efectiva

El coeficiente de difusión molecular es una propiedad física, que mide la movilidad de las moléculas; en el caso específico de la difusión de fluidos en el interior de un sólido se utiliza el concepto de difusividad efectiva, que es una contribución de la difusión de Knudsen, la difusión binaria o de Fick, parámetros como la porosidad, la tortuosidad y el factor de constricción. (Carrasco, 2018; Raweewan, 2011).

La transferencia de materia, en un catalizador sólido, se da a través de poros de tamaño muy variado, desde valores muy pequeños, hasta valores bastante elevados referidos a la escala molecular, los cuales se describen brevemente, tomando en consideración el esquema de la Figura 1.

- A través de poros muy pequeños, el tamaño de las moléculas es del orden del tamaño de los poros, por lo que unas podrán pasar y otras no, y a la vez las que pasan quizás solo pueden hacerlo longitudinalmente y no transversalmente. Por tanto, en este caso la difusividad puede variar entre cero hasta algunos valores finitos, pero muy bajos. Esta difusividad se le conoce con el nombre de difusividad configuracional. (Conesa, 2010; Fogler, 2006; Raweewan, 2011)
- Para tamaños de poro del orden de 2 a 100 nm, el tamaño es del orden del recorrido libre medio de las moléculas y el choque pared-molécula tiene mayor incidencia respecto a los choques molécula-molécula. Este fenómeno es frecuente para gases, y se conoce con el nombre de



difusividad de Knudsen D_K , que se calcula mediante la expresión:
(Conesa, 2010; Fogler, 2006; Raweewan, 2011)

$$D_K = \frac{4}{3} \bar{r} \left[\frac{2}{\pi} \times \frac{R \times T}{M_A} \right]^{0.5} \quad (1)$$

Donde:

\bar{r} es el radio promedio de los poros

R: Es la constante universal de los gases

T: Es la temperatura absoluta

M_A : Es la masa molecular del gas A

- A tamaños superiores a 100 nm, predomina la *difusión molecular* o la *difusión ordinaria* o *difusión de Fick* (choque molécula-molécula).

Para tamaños intermedios de poros (entre los correspondientes a la difusión de Knudsen y la difusión ordinaria), se aplica la difusividad en estado de transición, D_M , para el caso de difusión binaria o para sistemas con una gran proporción de inerte (Conesa, 2010; Fogler, 2006; Raweewan, 2011), cuyo procedimiento de cálculo es el siguiente:

$$\frac{1}{D_M} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K} \quad (2)$$

Donde

D_M : es el coeficiente de difusión en el estado de transición

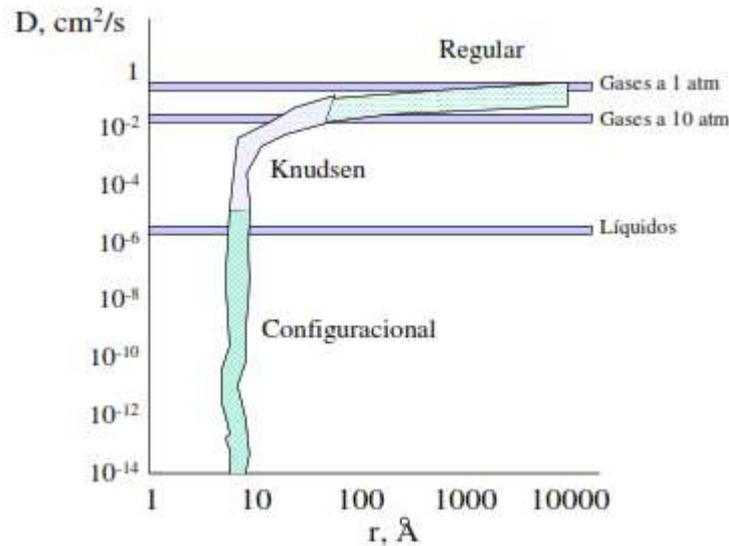
D_{AB} : es el coeficiente de difusión de Fick

D_K : es el coeficiente de difusión de Knudsen



Figura 1.

Tipos de difusión en procesos catalíticos gas - sólido



Fuente: Adaptado de Conesa, 2010

En los catalizadores porosos, y para un proceso de difusión binaria o con una gran proporción de inerte, la densidad de flujo molar dada por la ley de difusión de Fick, está dada por:

$$J_{Ax} = -D_e \frac{dC_A}{dx} \quad (3)$$

J_{Ax} : Densidad de flujo molar en la dirección x

D_e : Coeficiente de difusión efectiva que se obtiene a partir del coeficiente de difusión en estado de transición

$\frac{dC_A}{dx}$: Gradiente de concentración o potencial de transferencia de masa.

Por tanto, el coeficiente de difusión efectiva es directamente proporcional al coeficiente de difusión en el estado de transición y a la porosidad del lecho e inversamente proporcional al recorrido total de la molécula, cuya relación es la siguiente:

$$D_e = \frac{D_M \varepsilon}{\tau} \quad (4)$$

Donde:

τ : es la tortuosidad, que representa una relación entre la medida de la distancia recorrida por el gas y la distancia más corta entre dos puntos (cuyo valor frecuente es 3 ó 4 ó $1/\varepsilon$)

ε : es la porosidad de la partícula (fracción de espacios vacíos)

Fogler (2006), amplía y modifica la expresión anterior, incorporando el término de factor de constricción, σ , que es una medida del promedio de ensanchamiento y contracción de los poros, y para los catalizadores comerciales se encuentran reportados, $\sigma = f(\beta)$ y $\beta = (A_2/A_1)$

$$D_e = \frac{D_M \times \varepsilon \times \sigma}{\tau} \quad (5)$$

Con A_1 y A_2 , las áreas de la sección media del poro

Este concepto de difusividad efectiva, es la que se utiliza en los procesos de difusión interna dentro de los poros de un catalizador y es uno de los factores influyentes en el proceso global de transferencia de masa, y es el que se utiliza en el desarrollo del presente trabajo.

2.2.2. Catálisis

Se denomina catálisis al fenómeno que transcurre cuando en la formación del complejo activado de alguna de las etapas en que se lleva a cabo la reacción participa una sustancia que no toma parte estequiométrica del proceso total, pero que cambia las propiedades energéticas y cinéticas del sistema reaccionante. Este compuesto se denomina catalizador.

En catálisis heterogénea, el catalizador tiene un estado de agregación diferente a la de los reactivos y productos. Generalmente, el catalizador es sólido, los reactivos y productos están en una o más fases fluidas (gas o líquida) y la reacción catalítica se lleva a cabo en todos los centros activos

del catalizador. O sea, el catalizador provee un camino alternativo para la reacción, no presente en su ausencia. (Gonzo, 2011)

Según Frost & Pearson (1953); el catalizador es una sustancia que altera la velocidad de una reacción dada; no se toma en cuenta los cambios que podría ocurrir al catalizador. El rol principal del catalizador es reducir la energía de activación de una sustancia y orientar el sentido de la reacción.

Según Coria-Aguilar, (2013), la catálisis ha impulsado el desarrollo de la industria química, cuyos inicios se remontan la última mitad del siglo XIX y principios del XX, comenzando por la conversión de amoníaco a ácido nítrico o la hidrogenación de hidrocarburos, los cuales se llevaron a cabo mediante el empleo de catalizadores; desarrollos posteriores fueron aplicados a la industria petroquímica; en 1936 se dio uno de los mayores avances en la catálisis con el uso de catalizadores en base a arcillas para el craqueo catalítico de las fracciones pesadas de petróleo permitiendo obtener gasolina de mayor octanaje y calidad y cantidad a partir de un barril de petróleo crudo.

Krstic, V. (s., f.), menciona que el diseño y caracterización de catalizadores es en la actualidad un área de gran interés puesto que entre el 80 y 90% de los procesos que se llevan a cabo en la industria química utilizan catalizadores; y su elección está basada en la necesidad de selectividad y reuso del catalizador. Por lo que características como: área superficial activa alta, tamaño adecuado, estructura definida y tamaño de poro, resistencia mecánica, resistencia a las altas temperaturas, son básicos para aumentar la actividad del catalizador.

En este sentido se define a la catálisis como el proceso por el cual se modifica la velocidad de reacción química a través de una sustancia conocida como catalizador (Berzelius, 1835).



2.2.3. Catalizadores

En 1981, la Unión Internacional de Química Aplicada y Pura (IUPAC) definió catalizador como aquella sustancia que incrementa la velocidad de reacción, sin alterar la energía libre estándar de Gibbs de la misma. Al mismo tiempo, los catalizadores, no solamente alteran la velocidad de reacción, si no también influyen en la selectividad. Los catalizadores se clasifican en homogéneos, heterogéneos y enzimáticos.

Los *catalizadores homogéneos* se encuentran en la misma fase que todas las especies, lo que implica que el catalizador sea soluble en el medio de reacción. Aquí también, se puede considerar el caso en que uno de los reactivos esté en fase gaseosa mientras el catalizador y los demás reactivos permanecen en la fase líquida y debido a la solubilidad del gas la reacción se lleva a cabo en fase líquida. (Coria-Aguilar, 2011).

Los catalizadores homogéneos actúan cambiando el mecanismo de reacción combinándose con alguno de los reactivos para formar un intermedio inestable denominado complejo activado, que se combina a la vez con los reactivos para dar lugar a la formación de productos, al mismo tiempo que es regenerado el catalizador. Uno de los inconvenientes de los catalizadores homogéneos es la dificultad de separar el catalizador de la mezcla de reactantes y productos. Algunos ejemplos de catalizadores homogéneos utilizados en procesos industriales son los siguientes: (Coria-Aguilar, 2011).

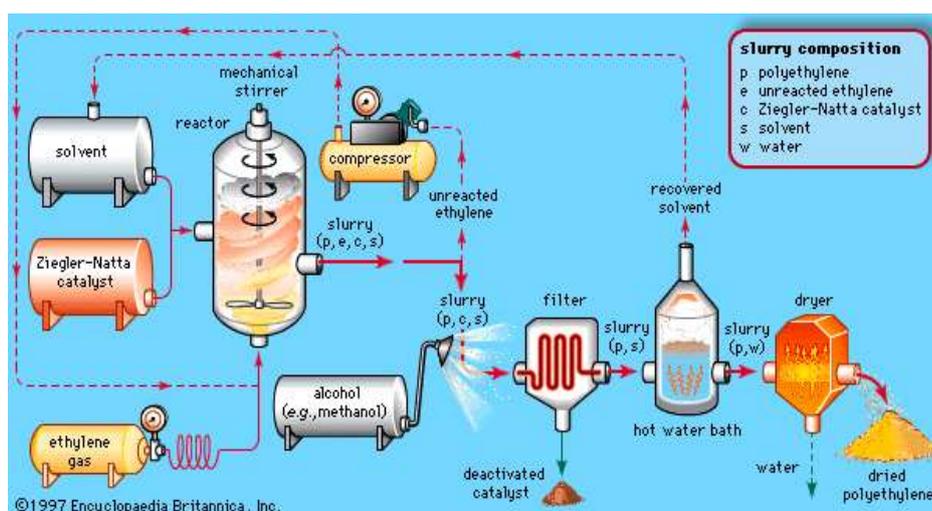
- Monóxido de nitrógeno para catalizar la reacción entre dióxido de azufre y oxígeno teniendo como producto trióxido de azufre
- Proceso oxo, utilizando octacarbonildicobalto $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, en obtención de alcoholes primarios.
- Obtención de baquelita a partir de resorcinol y formaldehído utilizando ácido clorhídrico como catalizador.



Los *catalizadores heterogéneos* se caracterizan por ser insoluble con respecto a los reactivos, es decir, existen al menos dos fases. La reacción se lleva a cabo en esta superficie activa del catalizado. Los catalizadores heterogéneos son capaces de adsorber moléculas de reactivo en su superficie, consiguiendo mayor concentración y superficie de contacto entre reactivos o bien debilitando sus enlaces disminuyendo la energía de activación, los productos abandonan la superficie del catalizador y este sitio queda libre para seguir actuando. En la figura 2 se observa un proceso catalítico heterogéneo correspondiente a la polimerización del etanol, usando un catalizado Ziegler-Nata.

Figura 2.

Proceso de obtención del polietileno a partir de etileno usando un catalizador Ziegler – Nasta



Fuente: Modificada de “Enciclopedia Británica Online”

(<http://www.britannica.com/EBchecked/media/17972/The-Ziegler-Natta-polymerization-of-ethylene-Ethylene-gas-is-pumped>)

Un *catalizador enzimático* se define como una molécula orgánica la cual contiene una proteína que forma un coloide liofílico (Bender, et al., 1977). Todas las enzimas desde el punto de vista químico son proteínas, pero pueden asociarse con sustancias no proteicas, llamadas coenzimas que son esenciales para la acción de la enzima. A veces las enzimas son inactivas catalíticamente si no se encuentran en presencia de iones metálicos (Bender, et al., 1977). En las reacciones enzimáticas, los

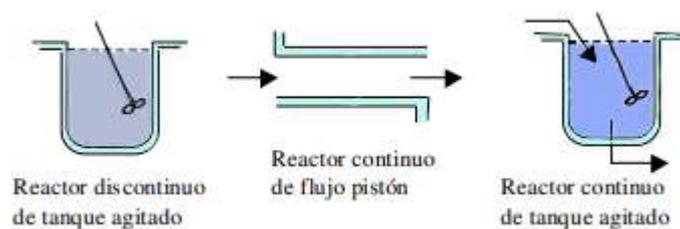
mecanismos se ven afectados debido a cambio en la concentración, pH y temperatura. Las proteínas son moléculas grandes con un sitio activo similar a una hendidura, donde se produce la reacción. El sustrato, la molécula donde actúa la enzima, encaja en la hendidura similar a como lo hace una llave en una cerradura, sin embargo, a diferencia de la cerradura común, la molécula de proteína se deforma ligeramente a medida que la molécula del sustrato se aproxima y su capacidad para sufrir la distorsión correcta también determina si la enzima encajara, este modelo es conocido como el mecanismo de ajuste inducido de acción enzimática (Atkins, et al. 2005). Una vez en el sitio activo, el sustrato reacciona y se libera el producto para utilizarlo en la siguiente fase, la que es controlada por otra enzima y la molécula de enzima original queda libre para recibir la siguiente molécula de sustrato.

2.2.4. Ecuación de velocidad

Según Conesa (2010) en la figura 2, se muestra un esquema de los tipos de reactores ideales. Un balance en unidades de flujo (kmol/s) del componente A, y considerando "*flujo de salida - flujo de entrada + flujo de acumulación = flujo de generación*", conduce a las siguientes expresiones:

Figura 3.

Esquema de los diferentes tipos de reactores ideales



Fuente: Modificado de Conesa, 2010

- a) Para un reactor tanque agitado discontinuo (RDTA), aplicado a todo el volumen

$$\frac{dn_A}{dt} = g_A$$

siendo n_A los kmol de A que hay dentro del reactor, y g_A los kmoles generados/s en este reactor, y por tanto es una propiedad extensiva.

b) Para un elemento de volumen del reactor de flujo de pistón:

$$n_A + dn_A - n_A = dg_A$$

siendo n_A el flujo molar de entrada (kmol/s), $n_A + dn_A$, el flujo molar de salida y dg_A la generación de A.

c) Para un reactor continuo de tanque agitado (CSTR)

$$n_A - n_{A0} = g_A$$

En sistemas catalíticos, se puede encontrar la velocidad de reacción expresada de muchas formas.

1. Basada en la superficie externa del catalizador $r_A = g_A / S$ [kmoles reaccionados/m² superficie externa catalizadores] siendo S la superficie externa del catalizador.
2. Basada en el peso de las partículas del catalizador $r'_A = g_A / W$ [kmoles reaccionados/kg de catalizadores] siendo W la masa de catalizador.
3. Basada en el volumen de la mezcla reactivo $r''_A = g_A / V$ [kmoles reaccionados/m³ mezcla react./s] siendo V el volumen de la mezcla reactivo.

Basada en el volumen de las partículas de catalizador $r'''_A = g_A / V_p$ [kmoles reaccionados/m³ part. s] siendo V_p el volumen de las partículas.

A partir de las expresiones anteriores, despejando g_A , se puede demostrar la siguiente equivalencia:



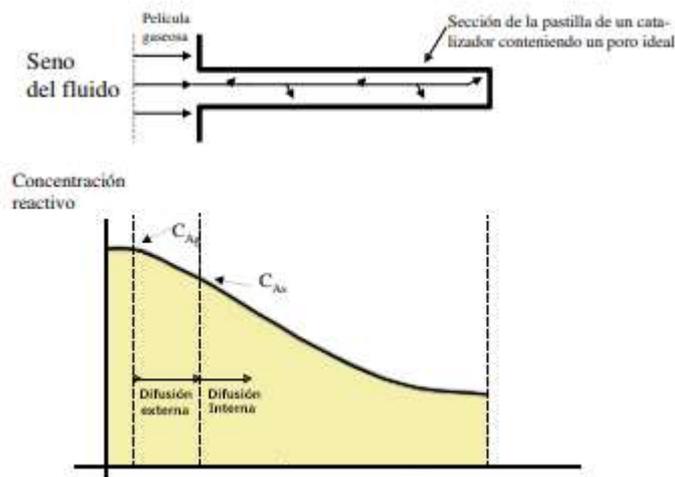
$$g_A = r_A S = r'_A W = r''_A V = r'''_A V_p$$

En catalizadores porosos, la reacción transcurre en toda la interfase sólido-fluido tanto en la superficie externa, como dentro de los poros de la partícula. Para deducir las expresiones de las velocidades de reacción, es necesario tener en cuenta las distintas etapas (tanto físicas como químicas) que tienen lugar en el proceso de reacción y que pueden ofrecer resistencia a la misma, ya que según predomine una u otra de estas etapas se tendrán distintas expresiones de la velocidad. (Fogler, 2006)

En la Figura 4 se muestra un esquema de la variación de la concentración en una zona adyacente del poro y dentro del mismo, es decir la difusión externa y la difusión interna.

Figura 4.

Procesos de transferencia en la interfase sólido-fluido y en el interior de la partícula.



Fuente: Adaptado de Conesa, 2010

2.2.5. Etapas en el mecanismo de la reacción catalítica heterogénea

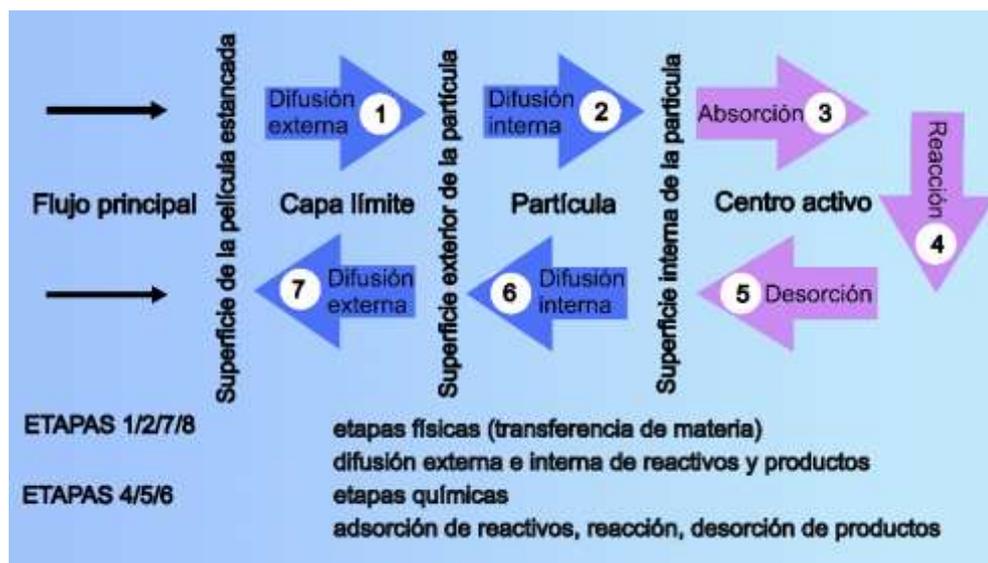
En la Figura 5 se muestra las etapas que ocurren en un proceso de transferencia de masa heterogénea

1. Los reactivos pasan desde la fase fluida hasta la superficie externa del sólido, por difusión molecular
2. Los reactivos son transferidos desde la superficie de la partícula hasta el interior de los poros, por difusión molecular
3. Los reactivos entran en contacto con el catalizador y se adsorben sobre los centros activos, produciéndose los denominados complejos activados
4. Reacción química en el centro activo y formación de productos
5. Los productos se separan de los centros activos, lo que se conoce como desorción
6. Los productos salen por difusión molecular desde el interior de los poros hasta la superficie exterior de la partícula
7. Los productos se difunden desde la superficie externa de la partícula hasta la fase fluida donde se encuentra la corriente global.

En la Figura 5 se observa de manera esquemática la transformación de reactantes en productos, los cuales constan de siete pasos que involucran procesos físicos y procesos químicos.

Figura 5.

Etapas del mecanismo de reacción en un catalizador heterogeneo

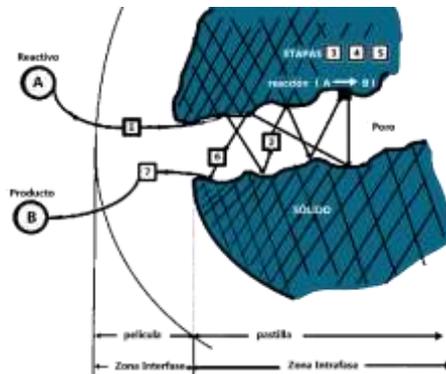


Fuente: Adaptado de López, 2007

[Firma manuscrita]

Figura 6.

Etapas de transferencia de masa de un proceso heterogéneo

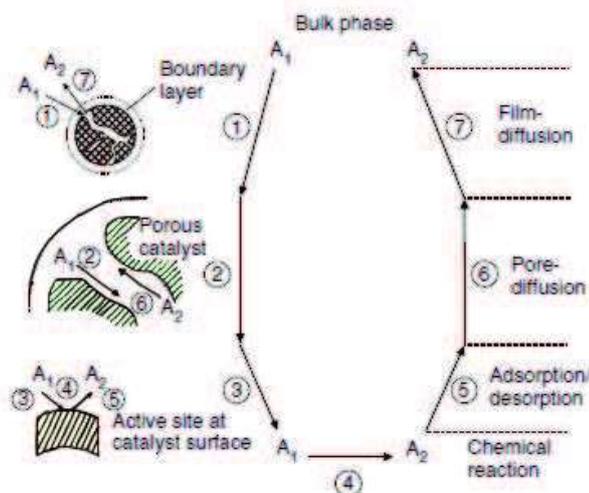


Fuente: Adaptado de Gonzo (2011)

En la Figura 7 se muestra un esquema de una reacción específica $A_1 \rightarrow A_2$; se observa la complejidad del proceso; in embargo, se considera por lo general las etapas más lentas son las predominantes que por lo general corresponde a la difusión interna y la reacción química.

Figura 7.

Principales pasos que ocurren en la transformación dentro de un catalizador heterogéneo poroso fluido – sólido para la transformación de $A_1 \rightarrow A_2$



Fuente: Rawewan et al. (2011)

Otros factores que tienen influencia en los procesos catalíticos son:

- *Flujo de calor en la propia partícula:* se da en reacciones rápidas exotérmicas o endotérmicas, y genera gradientes de temperatura dentro de la partícula, debido a que el soporte catalítico es un material no metálico de baja conductividad térmica.
- *Flujo externo de calor:* provoca un gradiente de temperaturas entre la superficie exterior de la partícula y la corriente global en el reactor. En este caso, el catalizador podría tener temperatura uniforme en todos sus puntos, pero distinta a la temperatura del seno del fluido exterior, hecho que provoca un perfil de temperatura en el lecho catalítico y en consecuencia también en cada partícula individual, lo que está determinado por su posición respecto al radio y la longitud del reactor.

2.3. Conceptual

2.3.1. Preparación de catalizadores.

Uno de los aspectos más importantes dentro de la tecnología de catalizadores, es la preparación de la misma; según (Rodríguez-Gregorich y Ramos-Sánchez, 2011), los principales métodos de preparación de los catalizadores son:

- Impregnación por inmersión del soporte catalítico en una solución de una sal del catalizador, seguida del secado y conversión en la forma activa, generalmente por calcinación. Este método sencillo tiene el inconveniente de que durante el secado la sal emigra hacia la superficie externa, dejando descubierta parte de la superficie interna.
- Precipitación, realizada también por inmersión del soporte, empleando un agente químico para depositar el catalizador por precipitación sobre su superficie.
- Coprecipitación del portador y del catalizador a partir de sus sales precursoras y posterior calcinación.
- Mezcla en húmedo de los componentes para formar un lodo, seguido de conformación y secado.



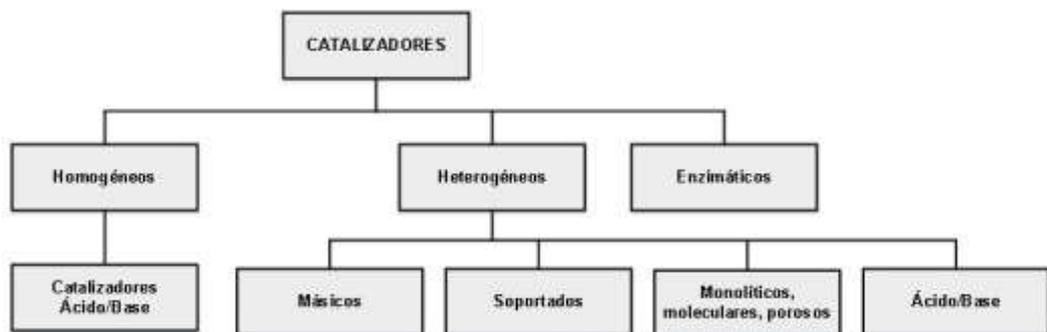
- Pulverización o rociado de la superficie externa cuando el sólido no es poroso, utilizado principalmente en catalizadores monolíticos de los automóviles.
- Otras técnicas son: electrodeposición, adsorción del líquido o vapor y deposición sobre la superficie del portador por descomposición química.

2.3.2. Tipos de catalizadores

Los catalizadores desde el punto de vista de la fase reaccionante, se clasifican, principalmente en homogéneos, heterogéneos y enzimáticos, los cuales son mostrados en la Figura 8.

Figura 8.

Clasificación de catalizadores según las fases y según sus propiedades



Fuente: Adaptado de Coria-Aguilar, (2011).

Dentro de la clasificación de catalizadores mostrados, en este trabajo es de interés los catalizadores heterogéneos.

Hoy en día se utiliza una amplia gama de catalizadores, pero entre todos, los de mayor repercusión económica son los catalizadores heterogéneos, por presentar características de actividad, selectividad y durabilidad que favorecen su aplicación en condiciones de presión y temperatura muy diversas (Trimm, 1980). Otra razón de su amplia utilización es que no necesitan etapas adicionales para separar el producto del catalizador, pues se encuentran en fases diferentes. Generalmente los catalizadores heterogéneos se encuentran en fase sólida. La acción de los catalizadores se puede explicar conforme a tres teorías:

Según Trim (1980) los mecanismos principales que se dan desde el punto de vista físico son:

1. En la primera teoría se supone que el producto intermedio es como una asociación de una molécula reactante con alguna reacción de la superficie y se establece entonces que alguna de las moléculas está ligada a la superficie del catalizador por fuerzas intermoleculares.
2. La segunda teoría indica que las moléculas se mueven en un entorno próximo a la superficie del catalizador y están bajo la influencia de las fuerzas de la superficie, debido a esto son modificadas, sin ser adsorbidos necesariamente.
3. Una última teoría supone que se forma un radical libre en la superficie del catalizador, el cual posteriormente se mueve a la corriente gaseosa donde se provoca la reacción (Levenspiel, 2005).

Los catalizadores heterogéneos pueden ser de varios tipos:

- Porosos: tienen un área superficial muy grande debido a sus poros, un ejemplo puede ser el níquel Raney empleado para la hidrogenación de aceites vegetales y animales.
- Tamices moleculares: estos materiales tienen poros tan pequeños que impiden la entrada a moléculas que tengan tamaño superior al del poro. Debido a lo anterior estos materiales son altamente selectivos, dado que los poros controlan el tiempo de residencia de las moléculas encontradas en la superficie activa.
- Monolíticos: se pueden presentar en forma porosa o no porosa y son utilizados en procesos donde la caída de presión y la eliminación de calor son importantes. Uno de los ejemplos más claros de este tipo de catalizadores con los convertidores catalíticos utilizados para oxidar contaminantes del escape de los autos. En este tipo de catalizadores, el principio activo solo se encuentra en la superficie del monolito.
- Soportados: en este caso el catalizador, que generalmente es un metal, se encuentra disperso sobre un material menos activo que el propio catalizador llamado soporte. Un ejemplo industrial de este tipo



de catalizadores es el catalizador de platino soportado en alúmina empleado en la reformación del petróleo. (Caballero, 2002)

- No soportados: este tipo de catalizadores en general son metálicos y no requieren de un soporte para su funcionamiento, como por ejemplo el platino utilizado para la oxidación del amoníaco. Estos catalizadores son conocidos como catalizadores masicos.

Algunos autores clasifican a los catalizadores heterogéneos según sus propiedades eléctricas como:

- Conductores
- Semiconductores
- Aislantes

Y de igual manera se clasifican tomándose en cuenta las propiedades acido/base del catalizador, en los cuales los catalizadores pueden contener tanto sitios ácidos como básicos

Algunos de los valores de estas propiedades texturales para catalizadores sólidos más comunes son los que se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1.

Propiedades físicas de catalizadores y soportes comerciales

| Catalizador | Área superficial <i>m² / g</i> | Volumen del poro <i>cm³ / g</i> | Radio promedio del poro <i>nm</i> |
|--------------------|---|---|--|
| Carbón activado | 500-1500 | 0.6-0.8 | 1-2 |
| Silica-alumina | 67 | 0.52 | 15 |
| Arcilla activada | 150-225 | 0.4-0.52 | 10 |
| Alúmina activada | 175 | 0.388 | 4.5 |

Se observa que las áreas superficiales de muchos de los soportes y/o catalizadores son bastante elevados; esta es una de las propiedades mas importantes de estos materiales, pues la cinética heterogénea se fundamenta en los choques de las partículas con los centros activos, por tanto, hay una mayor probabilidad de esos choques cuanto mayor sea el área específica.

Fuente: Wijngaarden, et al. 1998



2.3.3. Catalizadores de Importancia comercial

El uso de catalizadores a nivel industrial es de amplio uso; sin embargo, hay algunos procesos comerciales que usan los catalizadores de manera intensiva; en la Tabla 2 se muestran alguno de los procesos más importantes como son procesos de reformado catalítico, oxidaciones, entre otros.

Tabla 2.

Algunos procesos comerciales importantes y sus respectivos catalizadores

| Reacción | Catalizador |
|--|---------------------------|
| Butanos \rightarrow Butenos | Cr_2O_3 / Al_2O_3 |
| Butenos \rightarrow Butinos | Fe_2O_3 |
| Metano y otros hidrocarburos + agua $(CH_3)_2CHOH \rightarrow CH_3COCH_3 + H_2$ | Níquel soportado ZnO |
| $C_3H_6 + NH_3 + CO_2 \rightarrow CH_2 = CHCN + 3H_2O$ | Pt o Pd soportado |
| $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ | Fe^{+3} / Al_2O_3 |
| $NH_3 + CH_4 + aire \rightarrow HCN$ | Pt, Rh |
| $CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow (CH_2)O$ | Ag / Al_2O_3 |

Fuente: Modificado de Wijngaarden, et al. 1998

2.3.4. Módulo de Thiele

El módulo de Thiele es un término muy importante en el cálculo del factor de efectividad de reacciones heterogéneas; se define como la relación entre la velocidad de reacción y la velocidad de difusión de un gas, dentro de la partícula de catalizador. (De Silva et al, 2014, Iordanidis, 2002).

La mayor tasa de difusión se produce cuando el tamaño de poros es grande, por tanto, a mayor tamaño de poro, el módulo de Thiele será pequeño pues la relación con el coeficiente de difusión es inversa.



Tabla 3.

Módulo de Thiele y factor de efectividad de una reacción de primer orden

| Geometría | Módulo de Thiele | Factor de efectividad |
|------------|---|--|
| Planar | $\phi = L \left(\frac{k \times \rho_p}{D_A} \right)^{0.5}$ | $\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi}$ |
| Cilíndrica | $\phi = R \left(\frac{k \times \rho_p}{D_A} \right)^{0.5}$ | $\eta = \frac{2}{\phi} \times \frac{I_1[\phi]}{I_0[\phi]}$ |
| Esférica | $\phi = R \left(\frac{k \times \rho_p}{D_A} \right)^{0.5}$ | $\eta = \frac{3}{\phi^2} \times (\phi \operatorname{ctgh} \phi - 1)$ |

En el modulo de Thiele se incorpora la densidad del catalizador cuando la cinética de la reacción este expresado en terminos de la masa de catalizador; con dicha incorporacion, se compatibiliza las unidades correspondientes

Fuente: Adaptado de Fogler, 2006

L : Es la longitud de difusion en una placa plana

R : Es el radio del cilindro o la esfera

ρ_p : Es la densidad del catalizador; se utiliza para transformar la velocidad de reacción en términos de unidad de masa a unidad de volumen; entendiéndose que, si la cinética se encuentra en términos de volumen, este término ya no se usa.

Cuando $\phi \rightarrow 0$, $\eta \rightarrow 1$ para todas las geometrías, en cambio cuando $\phi \rightarrow \infty$ se verifica lo siguiente:

Coordenadas rectangulares: $\eta \rightarrow 1/\phi$

Coordenadas cilíndricas: $\eta \rightarrow 2/\phi$

Coordenadas esféricas: $\eta \rightarrow 3/\phi$

Dado que el calculo de la geometria esta definido por el tipo de geometria, (Aris, 1965) propuso una generalizacion para la obtencion del grafico de η vs ϕ , para ello, definió nuevamente el módulo de Thiele y el factor de efectividad para cada tipo de geometría.



Tabla 4.

Módulo de Thiele y factor de efectividad modificados para una reacción de primer orden

| Geometría | Módulo de Thiele | Factor de efectividad |
|------------|---|---|
| Planar | $\phi = L \left(\frac{k \times \rho_p}{D_A} \right)^{0.5}$ | $\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi}$ |
| Cilíndrica | $\phi = \frac{R}{2} \left(\frac{k \times \rho_p}{D_A} \right)^{0.5}$ | $\eta = \frac{1}{\phi} \times \frac{I_1[2\phi]}{I_0[2\phi]}$ |
| Esférica | $\phi = \frac{R}{3} \left(\frac{k \times \rho_p}{D_A} \right)^{0.5}$ | $\eta = \frac{1}{3\phi^2} \times (3\phi \times \text{ctgh}3\phi - 1)$ |

En el modulo de Thiele se incorpora la densidad del catalizador cuando la cinética de la reacción este expresado en terminos de la masa de catalizador; con dicha incoporacion, se compatibiliza las unidades correspondientes

Fuente: Adaptado de Fogler, 2006

Con esta generalización, se tiene: $\phi \rightarrow 0$, $\eta \rightarrow 1$, en cambio sí: $\phi \rightarrow \infty$, $\eta \rightarrow 1/\phi$ para todas las geometrías.

Del analisis de los datos se deduce que para cualquier geometria, si $\phi > 5$, hay fuerte control de la difusión interna y el factor de efectividad se puede aproximar a $1/\phi$; en cambio si, el transporte de masa difusional es despreciable y hay un predominio de la reacción química, en cuyo caso, ϕ tiende a 1. En el rango $1/3 < \phi < 5$, el proceso es dominado tanto por la difusión como por la reacción química

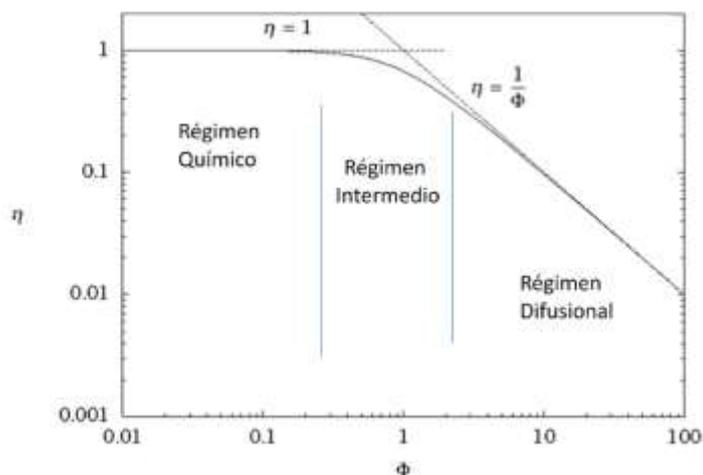
Según Aris (1957) concluyó que los factores de actividad para diferentes geometrías (rectangulares e irregulares) deberán estar contenidos entre aquellos para placa y esfera.

Con esto se introdujo un análisis para formas de catalizadores irregulares, que se podían comparar con las formas geométricas convencionales. El problema ahora es el análisis comparativo cuando la cinética de la reacción difiere de las comúnmente usadas, es decir, la expresión cinética corresponde a una reacción reversible, o una del tipo Langmuir-Hinshelwood.



Figura 9.

Factor de efectividad con respecto al Módulo de Thiele para partículas de geometría diferente



Fuente: Santamaría et al. (2002)

2.4. Definición de términos básicos

Catalizador: Los catalizadores que incrementan la velocidad de la reacción reciben el nombre de catalizador positivo, mientras que aquellos que ocasionan una disminución de la velocidad se califican como catalizadores negativos o inhibidores.

Catálisis: Fenómeno de transformación química que ocurre en presencia de una sustancia que altera la energía de activación, sin participar en la reacción en forma directa.

Catálisis homogénea: Proceso en el cual tanto reactantes como productos y catalizador, se encuentran en una misma fase, por lo general en fase líquida y menos frecuente en fase gas. Un ejemplo de este tipo son las reacciones auto catalíticas de Belousov-Zhabotinsky, donde todos los componentes se encuentran en fase líquida.

Catálisis heterogénea: Proceso en el cual tanto los reactantes, productos y catalizador se encuentran en dos o más fases; un ejemplo lo constituye la hidrogenación de aceite de pescado, donde el aceite está en fase líquida, el hidrógeno en fase gas y el catalizador (níquel raney) se encuentra en fase sólida.

Catálisis enzimática: Proceso en el cual intervienen enzimas en la transformación de un reactante en producto; un ejemplo típico, es la fermentación de azúcares y almidones para transformar en alcohol mediante la enzima hidrogenasa.

Difusión externa: Proceso de transferencia de masa que se lleva a cabo en una película estancada estacionaria de gas que se encuentra rodeando a la partícula de catalizador, que se produce por diferencia de concentraciones

Difusión interna: Proceso de transferencia de masa que se lleva a cabo en el interior de una partícula sólida porosa y que se produce por la diferencia de concentraciones.

Adsorción química: El fenómeno de adsorción es el proceso por el cual átomos o moléculas de una sustancia que se encuentra en determinada fase, (líquida o gas), son retenidas en la superficie de otra sustancia, que se encuentra en otra fase (sólida).

Desorción química: Es un fenómeno por el cual la sustancia líquida o gaseosa que se encontraba retenida en la superficie del sólido, es liberada debido a factores de interacción fisicoquímica.

Reacción química: En este trabajo, se refiere al proceso de transformación química que se produce entre dos o más sustancias en fase adsorbida, cuyo mecanismo es complejo, con formación de complejos activados.

Módulo de Thiele: Relación que existe entre la velocidad de reacción y la velocidad de difusión de los gases dentro de una partícula de catalizador.

Factor de efectividad: Relación entre la velocidad de reacción observada (experimental) y la velocidad de reacción sin considerar los efectos difusionales. Para sistemas isotérmicos su valor máximo es 1; sin embargo, en sistemas no isotérmicos, su valor puede ser mayor a 1.



III. HIPOTESIS Y VARIABLES

3.1. Hipótesis

3.1.1. Hipótesis general

Mediante las ecuaciones de conservación de materia, conservación de energía es posible obtener el factor de efectividad de los catalizadores comerciales que catalizan procesos químicos de cinética compleja.

3.1.2. Hipótesis específica

Las condiciones físicas para considerar para el cálculo del factor de efectividad son la actividad del catalizador, expresado en la cinética de reacción, la geometría y dimensiones del catalizador; las condiciones de operación expresadas en términos de concentración, temperatura, presión, flujo, etc.

3.2. Definición conceptual de variables

Z: Factor de efectividad interno de catalizadores heterogéneos

El factor de efectividad es la relación que existe entre la velocidad de reacción promedio dentro del granulo (considerando los problemas difusionales y cambios en la temperatura) y la velocidad de reacción en la superficie, donde se considera que la reacción se da en condiciones, tales que no son afectadas por las condiciones intrapartícula.

X: Condiciones físicas, condiciones de operación y geometría del catalizador

Indicadores

Valor numérico del factor de efectividad; en condiciones isotérmicas dicho valor es menor a la unidad y condiciones no isotérmicas dicho valor puede llegar a ser mayor a la unidad principalmente cuando las reacciones son exotérmicas



3.2.1 Operacionalización de variables

Las características físicas del catalizador, y las condiciones de operación, así como su actividad influyen directamente en el método de cálculo del factor de efectividad, y su respectivo valor numérico obtenido.

Tabla 5.

Operacionalización de variables

| Variable | Definición conceptual | Definición operacional | Dimensiones | Indicadores |
|--|---|---|--|---|
| Factor efectividad interno de catalizadores heterogéneos | El factor de efectividad es la relación que existe entre la velocidad de reacción observada y la velocidad de reacción en ausencia de difusión interna (Conesa, s.f.) | El factor de efectividad se obtiene relacionando la velocidad de reacción media en el interior del catalizador y la velocidad de reacción en condiciones isotérmicas | Relación entre la velocidad de reacción observada y la velocidad de reacción homogénea | Valores numéricos del factor de efectividad estimado. |
| Consideraciones de las propiedades físicas, condiciones de operación y geometría del catalizador | Las consideraciones físicas del catalizador, así como las condiciones de operación aplicadas, y su respectiva geometría influyen en la performance del catalizador | La geometría del catalizador: planar, cilíndrica y esférica, juntamente con la concentración del reactante, la temperatura y la presión determinan la magnitud del factor de efectividad. | Propiedades físicas Condiciones de operación Geometría del catalizador | Porosidad, coeficiente de difusión efectiva, área superficial Temperatura Flujo Presión Concentración Planar Cilíndrica Esférica |

La variable dependiente para considerar en este trabajo es el valor numérico del factor de efectividad obtenida a partir del modelamiento de las ecuaciones de conservación de materia y energía. Este valor depende de otros factores como las condiciones de operación (temperatura y presión), las propiedades físicas del catalizador y de su geometría respectiva.

IV. DISEÑO METODOLÓGICO

4.1. Tipo y diseño de investigación

Por las clases de medios utilizados para obtener los datos, es de tipo pseudo experimental.

Por el nivel de conocimientos que se adquieren, es de tipo básico.

Según la naturaleza de la información que se recoge para responder al problema de investigación, es de tipo cuantitativa.

La investigación se diseñó del siguiente modo:

Primera etapa: Revisión bibliográfica

Segunda etapa: Selección de los procesos de los principales procesos que operan en reactores de lecho fijo

Tercera etapa: Selección del modo de operación: isotérmico y no isotérmico.

Cuarta etapa: Acondicionamiento de los datos

Quinta etapa: Aplicación de los balances de materia y energía en el lecho catalítico para conocer las condiciones externas a la partícula.

Sexta etapa: Aplicación de los balances de materia y energía en la partícula de catalizador para obtener el factor de eficacia del catalizador.

Séptima etapa: Presentación del informe final.

4.2. Método de investigación

Se procederá a realizar el balance de materia y energía en el reactor para obtener las condiciones de presión, concentración y conversión a lo largo del lecho catalítico; estos valores serán usados como condiciones externas de las partículas de catalizador; los cuales permitirán a través de la aplicación del balance de materia y energía, obtener el factor de efectividad de las partículas en función a la posición radial y axial.



4.3. Población y muestra

La población está constituida por todos los procesos químicos que operan en reactores de lecho fijo y consecuentemente utilizan catalizadores solidos operando en condiciones diversas.

La muestra está constituida por los principales procesos industriales que utilizan catalizadores comerciales y a la vez se disponen de los datos de operación del proceso y del reactor.

Estos procesos analizados son las de primer orden reversible e irreversible, de segundo orden reversible e irreversible, de cinética compleja y operando en condiciones isotérmicas y no isotérmicas.

4.4. Lugar de estudio y periodo desarrollado

Dado el carácter del trabajo de investigación consistente en el planteamiento de modelos y elaboración de programas, todo el estudio se realizó en el despacho personal del suscrito, habiendo acondicionado previamente el equipo de cómputo personal que permitió cargar los programas básicos para la edición de texto, elaboración de tablas, así como para la edición de figuras.

4.5. Técnicas e instrumentos de recolección de datos

Para el cálculo del factor de efectividad se requieren básicamente los siguientes datos:

- ✓ Geometría y tamaño del catalizador: Obtenido de reportes técnicos
- ✓ Coeficiente de difusión efectiva: Obtenido de reportes técnicos
- ✓ Porosidad del lecho: Obtenido por medio de cálculos
- ✓ Geometría y capacidad del reactor: Obtenido de reportes técnicos
- ✓ Expresión de la ley de velocidad: Obtenido de reportes técnicos
- ✓ Condiciones de operación del reactor: Obtenido de reportes técnicos
- ✓ Conversión del reactivo limitante: Obtenido a partir de los balances de materia y energía
- ✓ Temperatura máxima de la partícula más caliente
- ✓ Factor de efectividad: Calculado a partir de los balances de materia y energía y los datos de reporte antes indicado.



- ✓ Propiedad física de los productos: Densidad
- ✓ Propiedades termodinámicas: Entalpía de reacción del sistema propuesto
- ✓ Constantes de velocidad de reacción
- ✓ Expresión de la velocidad de reacción

Todos estos datos serán obtenidos de fuentes secundarias.

4.6. Análisis y procesamiento de datos

Dado que el presente trabajo es de simulación, cuyo propósito es de ser de carácter general dentro del ámbito de estudio, su validez es determinada, haciendo que las restricciones impuestas al modelo (condiciones de frontera tenga una validez en un determinado rango); por tanto, su validez se verifica tanto con valores reportados en la literatura, así como con valores supuestos de prueba. Los resultados obtenidos mediante la solución de los diferentes modelos empleando técnicas diferentes serán tabulados y graficados para verificar su funcionalidad y a la vez analizando el valor numérico obtenido, cuyo valor esperado debe ser menor a 1 y mayor a 0.



V. RESULTADOS

Para resolver los modelos matemáticos, asociados a la performance del catalizador, es necesario tomar una serie de estrategias que permiten encontrar los perfiles de concentración y/o conversión, de temperatura de la densidad de flujo molar, de la densidad de flujo de calor, según sea el caso, y, además utilizar un método apropiado para obtener el factor de efectividad. Estos aspectos se observan en anexos 1 y 2.

5.1. Resultados descriptivos

Se ha desarrollado el cálculo del factor de efectividad externo considerando diversos escenarios, los cuales a continuación se resumen:

Reacciones de pseudo primer orden isotérmico en coordenadas rectangulares, cilíndricas y esféricas

Reacciones de pseudo primer orden no isotérmico en coordenadas rectangulares, cilíndricas y esféricas

Reacciones complejas isotérmico en coordenadas rectangulares, cilíndricas y esféricas

Reacciones complejas no isotérmico en coordenadas rectangulares, cilíndricas y esféricas

Reacción de cinética compleja no isotérmica: deshidrogenación del ciclohexanol en coordenadas rectangulares cilíndricas y esféricas

Reacción de cinética compleja no isotérmica: oxidación del dióxido de azufre en coordenadas rectangulares cilíndricas y esféricas

Reacción de pseudoprimer orden en coordenadas rectangulares no isotérmica.

Dependiendo del caso se ha aplicado una serie de métodos analíticos y numéricos (método del disparo, diferencias finitas I y II, descrito en el Anexo 2).



5.2. Resultados inferenciales

En este trabajo, en forma directa no se ha utilizado herramientas estadísticas, por tanto, no es posible hacer inferencias estadísticas, mas aun considerando que los modelos son altamente no lineales y son modelados a través de las ecuaciones de conservación de materia y energía; sin embargo, cabe mencionar que los parámetros cinéticos tomados de la referencia bibliográfica fueron desarrollados utilizando dichas herramientas estadísticas.

5.3. Otros resultados

5.3.1. Análisis del factor de efectividad isotérmico en régimen estacionario

En este ítem se analiza el factor de efectividad de los catalizadores en régimen estacionario en los diferentes sistemas de coordenadas rectangulares, cilíndricas y esféricas; en condiciones isotérmicas tanto para reacciones elementales como para reacciones complejas. Previamente se presenta la nomenclatura usada para la solución de las ecuaciones diferenciales, así como para el cálculo del factor de efectividad.

En la Figura 10 se muestra el esquema de tratamiento del modelamiento matemático, correspondiente a esta sección, para lo cual se ha utilizado los siguientes criterios, para el caso de reacciones complejas

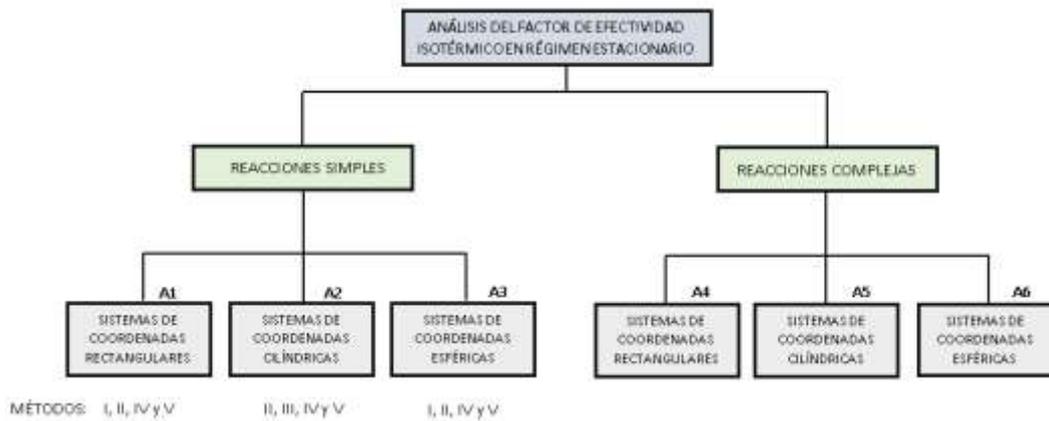
- *Criterio 1:* Plantear el balance de materia del componente A, así como la ley de Fick y luego reducir el número de variables, principalmente referido a las concentraciones de los diversos componentes, expresándolos en términos de conversión.
- *Criterio 2:* Plantear las ecuaciones de conservación de materia para cada componente, así como la Ley de Fick y usando aproximaciones, tales como que la suma de concentraciones sea constante; aunque en ciertos sistemas donde la variación del número de moles es nula, esta afirmación es cierta; sin embargo; cuando dicha variación no es nula, hay una variación de las condiciones, por tanto, los resultados son solo aproximados



- *Criterio 3:* Plantear las ecuaciones de conservación de materia de cada componente, así como la Ley de Fick y resolverlos simultáneamente. Este criterio juntamente con el primer criterio, son los más precisos.

Figura 10.

Análisis del factor de efectividad isotérmico en régimen estacionario



| CRITERIO 1 | | |
|------------|-------|-------|
| MÉTODOS: | II, V | II, V |
| CRITERIO 2 | | |
| MÉTODOS: | II, V | II, V |
| CRITERIO 3 | | |
| MÉTODOS: | V | V |

Se presenta el diagrama para el análisis de reacciones de pseudo primer ordenes, así como el caso de reacciones complejas para la solución de los modelos, así como el cálculo del factor de efectividad en los tres sistemas de coordenadas. En este último caso se aplican una serie de criterios para reducir el número de variables o en su defecto considerar el modelo completo sin las asunciones del caso.

En la Tabla 6 se presenta la información general para los tres sistemas de coordenadas los que serán usados al aplicar el balance de materia y la ley de Fick.

Tabla 6.

Información general para el cálculo del factor de efectividad de una cinética de pseudo primer orden en condiciones isotérmica

| Tipo de reacción | Elemental |
|-------------------------|-----------------------|
| Orden de reacción | Pseudo primer orden |
| Reacción | $A \xrightarrow{k} B$ |
| Expresión cinética | $r_A = -k \times C_A$ |
| Condición térmica | Isotérmica |

En esta tabla se muestra una cinética de pseudo primer orden en condiciones isotérmicas para proponer el modelo de transferencia de materia conducente a la obtención del factor de efectividad



Figura 11.

Esquema del modelo matemático, las condiciones de frontera y las herramientas matemáticas a utilizar en el cálculo del factor de efectividad

| COORDENADAS | COORDENADAS RECTANGULARES | | COORDENADAS CILÍNDRICAS | COORDENADAS ESFÉRICAS |
|---|---|---|--|--|
| MODELO FISICO | $\frac{dN_{AZ}}{dz} = r_A$ | | $\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (rN_{Ar}) = r_A$ | $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 N_{Ar}) = r_A$ |
| LEY DE FICK | $N_{AZ} = -D_A \cdot dC_A/dr$ | | $N_{AZ} = -D_A \cdot dC_A/dr$ | $N_{AZ} = -D_A \cdot dC_A/dr$ |
| CONDICIONES DE FRONTERA | CONDICIÓN (a) | CONDICIÓN (b) | | |
| ESQUEMA (El procedimiento finito para el soporte monolítico, así como para la pastilla sigue el mismo procedimiento) | $z = 0, \frac{dC_A}{dz} = 0, N_{AZ} = 0$ $z = L, C_A = C_{AS}, N_{AZ} = ?$ | $z = 0, C_A = C_{AS}, N_{AZ} = ?$ $z = L, \frac{dC_A}{dz} = 0, N_{AZ} = 0$ | $r = 0, \frac{dC_A}{dr} = 0, N_{Ar} = 0, C_A = ??$ $r = R, C_A = C_{AS}, N_{Ar} = ??$ | $r = 0, \frac{dC_A}{dr} = 0, N_{Ar} = 0, C_A = ??$ $r = R, C_A = C_{AS}, N_{Ar} = ??$ |
| | SOPORTE MONOLÍTICO | SOPORTE DE LECHO FIJO | REACTOR DE LECHO FIJO | REACTOR DE LECHO FIJO |
| | | | | |
| | | | | |
| MÉTODOS DE SOLUCIÓN DEL MODELO | I, II, IV y V | | II, III, IV y V | I, II, IV y V |
| MÉTODO DE CALCULO DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD | A, B, C y D | | E, B, C y D | A, B, C y D |

Se muestra los modelos de transferencia de materia para los tres sistemas de coordenadas, así como la ley de Fick y las condiciones de frontera que deben aplicarse para la resolución de los modelos incluidos para cada sistema de coordenadas, así como los métodos de calculo del factor de efectividad.

5.3.2. Reacciones simples

Análisis del factor de efectividad en coordenadas rectangulares

En base al esquema propuesto, un catalizador soportado en un monolito es similar al catalizador tipo pastilla, por tanto, su tratamiento matemático también es muy similar. En la figura 1 se observa el esquema de un “catalizador” monolítico y un catalizador propiamente tipo pastilla; el análisis en estos dos casos es similar y está referido a la aplicación de las ecuaciones de balance de materia en coordenadas rectangulares. El uso de las condiciones (a) o (b) de la figura también es indistinto, no incide en el valor final de los parámetros; solo se debe tener en cuenta cual es el punto inicial de referencia de la variable independiente. En consecuencia, presentamos las ecuaciones de balance de masa y la ley de Fick, luego en la aplicación de la condición de frontera se analizará los resultados respectivos.

Figura 12.

Catalizador sobre un soporte monolítico (a) y catalizador tipo pastilla con difusión en la dirección axial (b)



(a)



(b)

Desde el punto de vista del modelamiento matemático, los procesos que ocurren en un soporte monolítico impregnado de catalizador, son similares a los que ocurren en el interior de la partícula, pues el fenómeno de transferencia de masa que se da en esta última configuración, se lleva a cabo fundamentalmente en la dirección axial; por tanto, las condiciones de frontera aplicables son las mismas.

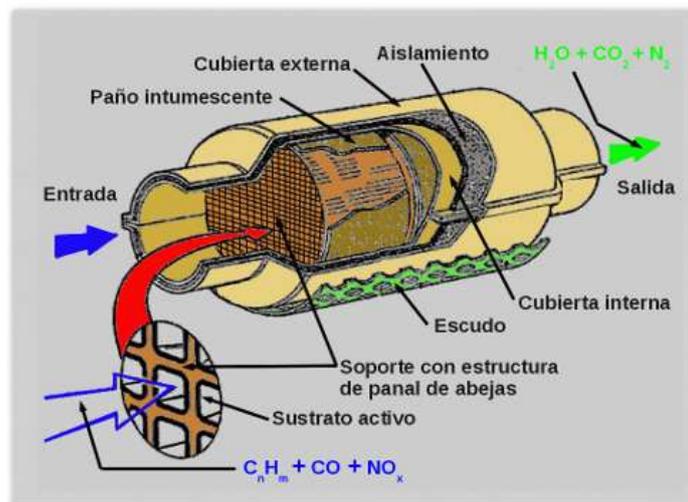
Fuente: Adaptado de

https://www.google.com/search?q=catalizadores%20soportados&tbm=isch&tbis=rimg:CcjtA9DqHq2rYfPgFSGCZ75s&rlz=1C1CHBF_esPE843PE843&hl=en&sa=X&ved=0CB0QulIBahcKEwjYICnx4jsAhUAAAAAHQAAAAAQBw&biw=1349&bih=608#imgrc=ukCbblv0XYAmWM

Los catalizadores monolíticos, son usados en los tubos de escape de los vehículos con el fin de reducir la contaminación, pues tiene la capacidad de transformar los hidrocarburos remanentes de la combustión en dióxido de carbono y agua y los gases oxidados de nitrógeno en nitrógeno; su tratamiento se realiza en el sistema de coordenadas rectangulares. Igualmente, un catalizador tipo pastilla, dada la mayor área de transferencia de masa es la sección transversal a flujo, su tratamiento también se realiza en dicho sistema de coordenadas rectangulares; es decir se desprecia la transferencia de masa en la dirección radial. También es posible realizar el análisis, considerando la transferencia de masa en ambas direcciones.

Figura 13.

Dispositivo que contiene soporte monolítico con catalizador para la transformación de monóxido de carbono a dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno en nitrógeno



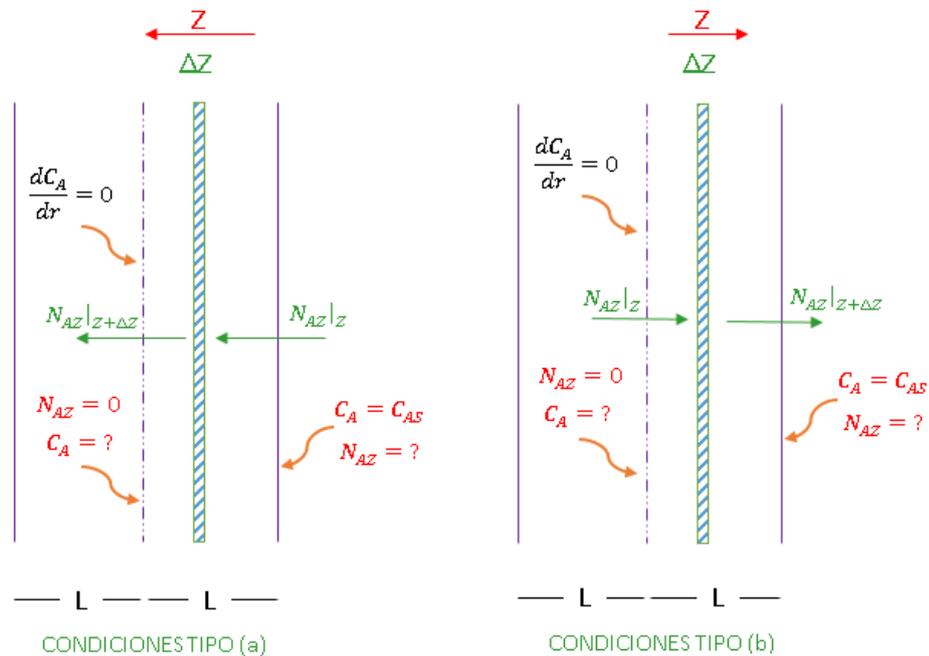
Fuente: Adaptado de:

https://www.google.com/search?q=soporte+catalitico+de+autos&rlz=1C1CHBF_esPE843PE843&source=Inms&tbn=isch&sa=X&ved=2ahUK_EwjBnbuXraHsAhUcHrkGHXDRDjIQ_AUoAXoECAwQAw&biw=1366&bih=608#imgrc=QWUu4v5kdNbkNM

La solución en coordenadas rectangulares se puede realizar usando dos condiciones de frontera tipo (a) y tipo (b).

Figura 14.

Esquema para la aplicación del balance de materia con las condiciones (a) y del tipo (b) respectivamente



Flujo molar a la entrada – Flujo molar a la salida + Flujo molar generado = 0

En términos matemáticos, se expresa como:

$$N_{Az}|_z \times S - N_{Az}|_{z+\Delta z} \times S + r_A \times S \times \Delta z = 0 \quad (1)$$

Cambiando de signo y llevando al límite, se tiene:

$$\lim_{\Delta z \rightarrow \infty} \frac{N_{Az}|_{z+\Delta z} \times S - N_{Az}|_z \times S}{S \times \Delta z} - \frac{r_A \times S \times \Delta z}{S \times \Delta z} = 0 \quad (2)$$

La aplicación del límite conduce a:

$$\frac{dN_{Az}}{dz} = r_A = -k \times C_A \quad (3)$$

Ahora aplicamos la Ley de Fick

$$N_{Az} = -D_{Ae} \times \frac{dC_A}{dz} + y_A (N_{Az} + N_{Bz}) \quad (4)$$

En base a la estequiometría de la reacción se tiene:

$$N_{Az} = -N_{Bz} \quad (5)$$

Con lo cual la ecuación (4) se transforma en:

$$N_{Az} = -D_{Ae} \times \frac{dC_A}{dz} \quad (6)$$

Aplicación del Método I a la solución de la ecuación diferencial

En base a la nomenclatura dada en el Anexo 1, corresponde a la solución usando un procedimiento analítico.

Reemplaza la ecuación (6) en (3) se tiene

$$\frac{d}{dz} \left(-D_{Ae} \times \frac{dC_A}{dz} \right) = -k \times C_A \quad (7)$$

A partir de la ecuación (7) se obtiene:

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} = \frac{k}{D_{Ae}} \times C_A \quad (8)$$

Considerando las condiciones (a), es decir en dirección del desplazamiento de la densidad de flujo molar y la disminución de la concentración de la Figura 11, se tiene:

$$z=0 \quad C_A = C_{AS} \quad (i)$$

$$z=L \quad \frac{dC_A}{dz} = 0 \quad (ii)$$

Resolviendo la ecuación (8) por el método de operadores

$$m^2 - \frac{k}{D_{Ae}} = 0 \quad (9)$$

Lo cual permite obtener, $m = \pm(k / D_{Ae})^{1/2}$ que son las raíces características de la ecuación diferencial.

Luego la solución viene dada por:



$$C_A = C_1 \times e^{mz} + C_2 \times e^{-mz} \quad (10)$$

Usando la condición (i)

$$C_{AS} = C_1 + C_2 \quad (11)$$

Derivando la ecuación (10)

$$\frac{dC_A}{dz} = C_1 \times m \times e^{mz} - C_2 \times m \times e^{-mz} \quad (12)$$

Eliminando m usando la condición (ii)

$$0 = C_1 e^{mL} - C_2 \times e^{-mL} \quad (13)$$

De la ecuación (11) se tiene:

$$C_1 = C_{AS} - C_2 \quad (14)$$

Reemplazando (14) en (13)

$$0 = (C_{AS} - C_2) e^{mL} - C_2 \times e^{-mL} \quad (15)$$

A partir de la ecuación (15) se obtiene

$$C_2 = \frac{C_{AS} \times e^{mL}}{e^{mL} + e^{-mL}} = \frac{C_{AS} \times e^{mL}}{2 \cosh(mL)} \quad (16)$$

Reemplazando (16) en (14)

$$C_1 = \frac{C_{AS} \times e^{-mL}}{2 \cosh(mL)} \quad (17)$$

Reemplazando los valores de C_1 y C_2 en (10)

$$C_A = \frac{C_{AS} \times e^{-mL}}{2 \cosh(mL)} \times e^{mz} + \frac{C_{AS} \times e^{mL}}{2 \cosh(mL)} \times e^{-mz} \quad (18)$$

Simplificando la ecuación (18)



$$C_A = C_{AS} \frac{\cosh mL(1-z/L)}{\cosh(mL)} \quad (19)$$

La ecuación (19), es la ecuación del perfil de concentración. La densidad de flujo molar se obtiene mediante:

$$\eta = \frac{N_{Az}|_{z=0} \times S}{kC_{AS} \times S \times L} = \frac{1}{L} \times \frac{N_{Az}|_{z=0}}{kC_{AS}} \quad (20)$$

La densidad de flujo molar se obtiene mediante:

$$N_{Az}|_{z=0} = -D_{Ae} \left. \frac{dC_A}{dz} \right|_{z=0} \quad (21)$$

La derivada se obtiene a partir de la ecuación (19) es decir:

$$\frac{dC_A}{dz} = -\frac{m \times C_{AS}}{\cosh(mL)} \times \operatorname{senh} mL(1-z/L) \quad (22)$$

Evaluando para $z = 0$, se obtiene:

$$\frac{dC_A}{dz} = -m \times C_{AS} \times \tanh mL \quad (23)$$

El factor de efectividad se obtiene utilizando el Método A. Reemplazando (23) en (21) y luego en (20), se obtiene:

$$\eta = \frac{m \times C_{AS} \times D_{Ae} \times \tanh mL}{kC_{AS} \times L} = \frac{m \times \tanh mL}{\frac{k}{D_{Ae}} \times L} = \frac{m \times \tanh mL}{m^2 \times L} \quad (24)$$

Por otro lado, por definición del módulo de Thiele:

$$mL = \sqrt{\frac{k \times L^2}{D_{Ae}}} = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \quad (25)$$

La ecuación (25) permite obtener el factor de efectividad de una reacción de primer orden en condiciones isotérmicas y en un sistema de coordenadas rectangulares. Finalmente, el factor de efectividad para este caso es:



$$\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \quad (26)$$

Considerando las condiciones (b), es decir en dirección contraria al desplazamiento de la densidad de flujo molar y el incremento de la concentración, dado en la Tabla 2, se tiene:

Hacemos uso de la ecuación (10), con las condiciones de frontera:

$$z = 0 \quad \frac{dC_A}{dz} = 0 \quad (i)$$

$$z = L \quad C_A = C_{As} \quad (ii)$$

La ecuación diferencial resultante de la aplicación del balance de materia es la misma del caso anterior; lo que varía es la condición de frontera, es, decir:

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} = \frac{k}{D_{Ae}} \times C_A \quad (27)$$

$$C_A = C_1 \times e^{mz} + C_2 \times e^{-mz} \quad (28)$$

Derivando la ecuación (28)

$$\frac{dC_A}{dz} = C_1 \times m \times e^{mz} - C_2 \times m \times e^{-mz} \quad (29)$$

Usando la condición (i) en (29)

$$0 = C_1 - C_2 \quad (30)$$

Ahora usando (ii) en (28)

$$C_{As} = C_1 \times e^{mL} + C_2 \times e^{-mL} \quad (31)$$

Reemplazando (30) en (31) se obtiene:

$$C_1 = C_2 = \frac{C_{As}}{2 \cosh(mL)} \quad (32)$$

Luego sustituyendo en (28)



$$C_A = C_{AS} \frac{\cosh(mz)}{\cosh(mL)} \quad (33)$$

La ecuación (33) es la ecuación de distribución de concentración. El factor de efectividad se obtiene mediante:

$$\eta = \frac{N_{Az}|_{z=L} \times S}{kC_{AS} \times S \times L} = \frac{1}{L} \times \frac{N_{Az}|_{z=L}}{kC_{AS}} \quad (34)$$

Donde, es el área de la sección transversal, normal a la densidad de flujo molar

La densidad de flujo molar se obtiene mediante:

$$N_{Az}|_{z=L} = -D_{Ae} \left. \frac{dC_A}{dz} \right|_{z=L} \quad (35)$$

$$N_{Az}|_{z=L} = -D_{Ae} \times C_{AS} \times m \times \frac{\sinh(mL)}{\cosh(mL)} \quad (36)$$

Luego el factor de efectividad, también en este caso se obtiene mediante el método A

$$\eta = -\frac{m \times C_{AS} \times D_{Ae} \times \tanh mL}{-kC_{AS} \times L} = \frac{m \times \tanh mL}{\frac{k}{D_{Ae}} \times L} = \frac{m \times \tanh mL}{m^2 \times L} = \frac{\tanh mL}{mL} \quad (37)$$

Finalmente:

$$\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \quad (38)$$

Puesto que; $mL = (k \times L^2 / D_{Ae})^{0.5} = \phi$

Por tanto, queda demostrado que el factor de efectividad es independiente del eje de referencia tomado en cuenta.



Tabla 7

Datos para la simulación de los programas de difusión y reacción en coordenadas rectangulares

| | |
|--|--------------------|
| Concentración del componente A en la superficie del catalizador, C_{AS} en (mol/L) | 0.200 |
| Longitud de difusión, L en (m) | 0.010 |
| Constante de velocidad de reacción, k en s^{-1} | 2×10^{-5} |
| Coefficiente de difusión efectivo, D_A en m^2/s | 1×10^{-9} |

Fuente: Carrasco (2018)

RESULTADO 1

Las ecuaciones (25) y (37) son idénticas, por tanto, el factor de efectividad ya sea usando las condiciones de frontera (a) o (b), permiten obtener los mismos valores del factor de efectividad. El PROGRAMA_1 permite obtener el perfil de concentraciones cuyo resultado se muestra en la Figura 15 y el factor de efectividad, cuyo valor se muestra en la Tabla 8. El PROGRAMA_2, permite obtener el grafico del factor de efectividad en términos del módulo de Thiele, cuyo resultado de muestra en la Figura 16.

Tabla 8.

Factor de efectividad de un catalizador planar obtenida mediante el Método A

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|-----------------|---------------|----------|----------|----------|
| MÉTODO I | 0.6281 | | | |

La simbología en números romanos hace referencia a la solución de las ecuaciones de balance de materia y energía según el caso y la simbología en letras mayúsculas hace referencia al método de cálculo del factor de efectividad, cuya definición precisa se encuentra en el Anexo 2. El valor reportado se ha encontrado a partir del PROGRAMA_1.

Figura 15.

Perfil de concentración en función a la longitud de la capa de catalizador para las condiciones (a) y (b) respectivamente.

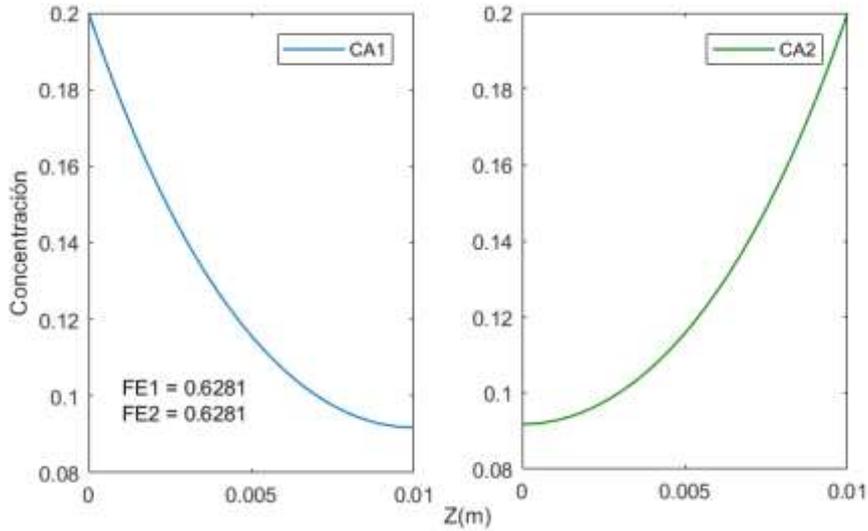
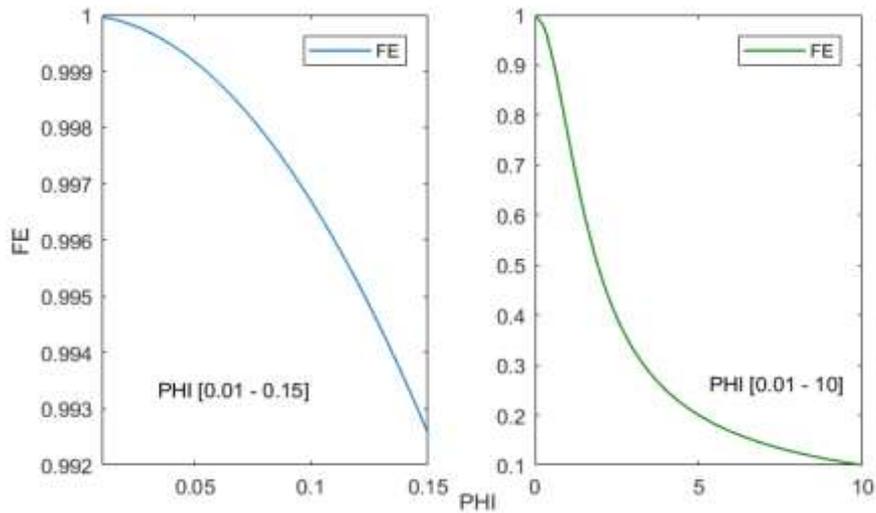


Figura 16.

Factor de efectividad en función al módulo de Thiele en un rango de 0.01 a 0.0015 y de 0.01 a 10



Las figuras mostradas han sido obtenidas a partir de la ejecución del PROGRAMA_2, que permite mostrar el valor del factor de efectividad en términos del módulo de Thiele para diferentes rangos de este último valor.

Aplicación del Método II a la solución de las ecuaciones diferenciales

En base al Anexo 1, corresponde la solución por el método del disparo. La solución numérica se obtiene resolviendo en forma simultánea las ecuaciones (3) y (6). Solo aplicaremos las condiciones (b), puesto que ya se demostró que tanto las condiciones (a) como las condiciones (b) reproducen los mismos valores del factor de efectividad.

A partir de la ecuación (3) se tiene:

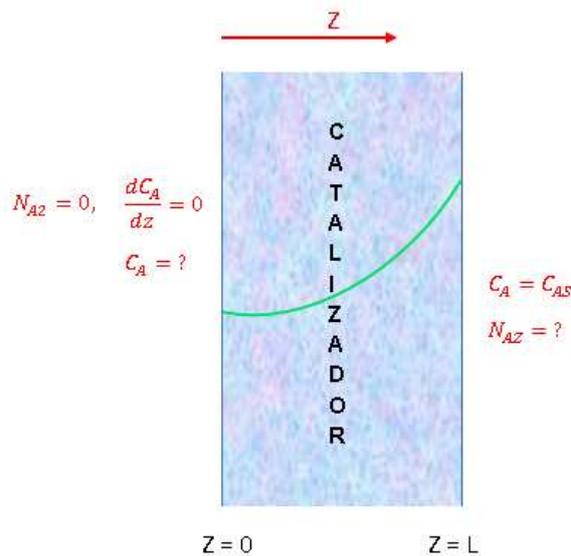
$$\frac{dN_{Az}}{dz} = -k \times C_A \quad (39)$$

A partir de (6) se tiene:

$$\frac{dC_A}{dz} = -\frac{N_{Az}}{D_{Ae}} \quad (40)$$

Figura 17.

Esquema para el planeamiento del balance de materia y la dirección para los puntos de discretización



En esta figura se observa el esquema de un catalizador planar, donde el reactante difunde desde $Z=L$ hasta $Z=0$, donde la concentración de A alcanza su mínimo valor; de tal forma que su derivada es igual a cero o que la densidad de flujo de masa es nula.

Las condiciones de frontera a ser usadas son tal como se muestra en la figura (17) son:

$$z = 0 \quad \frac{dC_A}{dz} = 0 \quad \text{o} \quad N_{Az} = 0 \quad C_A = ? \quad (\text{i})$$

$$z = L \quad C_A = C_{AS} \quad N_{Az} = ? \quad (\text{ii})$$

Por tanto en la ecuación (39) se conoce el valor inicial de la variable, es decir $N_{Az} = 0$; sin embargo, en la ecuación (40) no se conoce el valor inicial de la concentración, por lo que se obtendrá por iteraciones sucesivas, hasta lograr que en $z = L$, el valor calculado coincida con C_{AS}

Luego del proceso de convergencia, el factor de efectividad se obtiene mediante, el Método B, es decir:

$$\eta = \frac{1}{L} \times \frac{N_{Az}|_{z=L}}{kC_{AS}} \quad (41)$$

El factor de efectividad también puede ser obtenido resolviendo en forma simultánea las ecuaciones (39), (40) y (42), es decir usando el Método D.

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{1}{L} \frac{k \times C_A}{k \times C_{AS}} = \frac{1}{L} \times \frac{C_A}{C_{AS}} \quad (42)$$

Con la condición inicial: $\eta(0) = 0$. El valor del factor de efectividad es aquel que corresponde a $\eta(L)$.

A partir del conocimiento del perfil de concentraciones también se puede emplear el Método C, es decir:

$$\eta = \frac{1}{L} \times \frac{\int_0^L C_A dz}{C_{AS}} \quad (43)$$

RESULTADO 2

Se utilizan los mismos valores reportados en la Tabla 7; la ejecución del PROGRAMA_3, permite obtener tanto el perfil de concentración como el perfil de la densidad de flujo molar; nos reporta el valor del factor de efectividad por los métodos B y D del Anexo 2. Entre ambos métodos utilizados prácticamente no hay diferencia significativa.

Tabla 9.

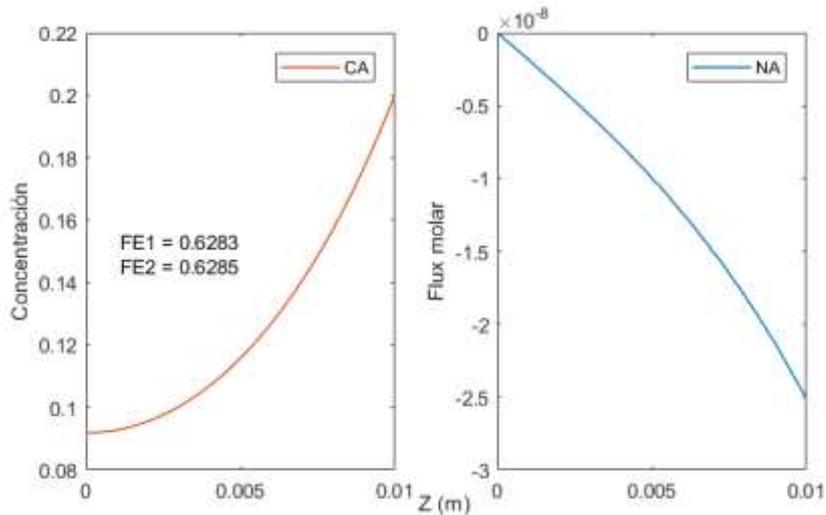
Factor de efectividad de un catalizador planar obtenido mediante los Métodos B y D

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|------------------|----------|---------------|----------|---------------|
| MÉTODO II | | 0.6283 | | 0.6285 |

Los resultados mostrados en la tabla fueron obtenidos a partir de la ejecución del PROGRAMA_3, utilizando los Métodos B y D para el cálculo del factor de efectividad y el Metodo II para la resolución de la ecuación diferencial.

Figura 18.

Perfil de concentración (mol/L) y densidad de flujo molar (Kmol/m²s)



Las figuras mostradas son obtenidas a partir de la ejecución del PROGRAMA_3, que muestra los perfiles de concentración y densidad de flujo molar.

Aplicación del Metodo IV a la solución de la ecuación diferencial

Consiste en la aplicación del método de diferencias finitas (I) descrito en el Anexo 1

A partir de la ecuación (8) y haciendo el cambio de variable $\phi = L(k / D_{Ae})^{0.5}$ y

$\frac{\phi^2}{L^2} = \frac{k}{D_{Ae}}$, se obtiene la siguiente ecuación diferencial

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} = \frac{\phi^2}{L^2} \times C_A \quad (44)$$

A continuación, se discretiza la ecuación (44) del siguiente modo:

$$\frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{\Delta z^2} - \frac{\phi^2}{L^2} C_i = 0 \quad (45)$$

Reordenando la ecuación (45)

$$C_{i+1} - (2 + \Delta z^2 \times \frac{\phi^2}{L^2}) C_i + C_{i-1} = 0 \quad (46)$$

La ecuación (46) se puede simplificar con el siguiente cambio de variable que permite manejar mucho mejor dicha ecuación. $A = 2 + \Delta z^2 \times \frac{\phi^2}{L^2}$ luego se tiene:

$$C_{i+1} - A \times C_i + C_{i-1} = 0 \quad (47)$$

La ecuación (47) es un sistema lineal de ecuaciones algebraicas. Expandiendo esta ecuación, se tiene:

$$i = 0 \quad C_1 - A \times C_0 + C_{-1} = 0 \quad (48)$$

De la ecuación (48), se debe eliminar el valor de C_{-1} , esto se logra mediante

la discretización de la condición de frontera dada por: $z = 0 \rightarrow \frac{dC_A}{dz} = 0$; esto



es: $\frac{dC_A}{dz} = \frac{(C_i - C_{i-1})}{\Delta z} = 0$ y cuando $i=0$ $C_{-1} = C_0$, lo cual permite obtener a partir de (48), con $B = (1 - A)$

$$C_1 + B \times C_0 = 0 \quad (48.1)$$

Ahora expandiendo la ecuación (47)

$$i=1 \quad C_2 - A \times C_1 + C_0 = 0 \quad (48.2)$$

$$i=2 \quad C_3 - A \times C_2 + C_1 = 0 \quad (48.3)$$

$$i=3 \quad C_4 - A \times C_3 + C_2 = 0 \quad (48.4)$$

Y así, sucesivamente:

$$i=9 \quad C_{10} - A \times C_9 + C_8 = 0 \quad (48.10)$$

Con $C_{10} = C_{AS}$ (valor conocido en la frontera). El sistema conformado por diez ecuaciones lineales se puede representar matricialmente como:

$$\begin{array}{cccccccccc}
 C_0 & C_1 & C_2 & C_3 & C_4 & C_5 & C_6 & C_7 & C_8 & C_9 \\
 \left[\begin{array}{cccccccccc}
 B & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 1 & -A & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & -A & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & -A & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & -A & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -A & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -A & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -A & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -A & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -A
 \end{array} \right]
 \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \\ C_7 \\ C_8 \\ C_9 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -C_{AS} \end{bmatrix}$$

Ahora para calcular el factor de efectividad, se resuelve el sistema de ecuaciones algebraicas lineales por el método de eliminación de Thomas.

Previamente se debe calcular la densidad de flujo molar del siguiente modo:



$$N_{Az}|_{z=L} = -D_{Ae} \left. \frac{dC_A}{dz} \right|_{z=L} \quad (49)$$

La derivada debe ser calculada por un procedimiento numérico a partir del perfil de concentración, para lo cual elaboramos la siguiente tabla:

Tabla 10.

Esquema para el cálculo de la derivada de la concentración en la superficie del catalizador

| | | | | | |
|-------------------|--|--|--|-----|---|
| z | 0 | Δz | $2\Delta z$ | ... | $10\Delta z = L$ |
| C_A | C_0 | C_1 | C_2 | ... | $C_{10} = C_{AS}$ |
| $\frac{dC_A}{dz}$ | $\left. \frac{dC_A}{dz} \right _{z=0}$ | $\left. \frac{dC_A}{dz} \right _{z=1}$ | $\left. \frac{dC_A}{dz} \right _{z=2}$ | ... | $\left. \frac{dC_A}{dz} \right _{z=10}$ |

Se requiere calcular solo la última derivada (color verde), usando la fórmula de 11 puntos (Carrasco, L., 2012) o generando un polinomio de tercer grado y luego derivando en el punto correspondiente a la superficie del catalizador y sustituyendo en (49) se obtiene la densidad de flujo molar. Luego reemplazando en (50) se obtiene el factor de efectividad, por el Método B.

$$\eta = \frac{1}{L} \times \frac{N_{Az}|_{z=L}}{kC_{AS}} \quad (50)$$

También es posible encontrar el factor de efectividad usando el Método C a partir de los datos del perfil de concentraciones.

RESULTADO 3

Se utilizan los mismos datos reportados en la Tabla 7; la ejecución del PROGRAMA_4 permite obtener tanto el perfil de concentración que se muestra en la Figura 19, así como el valor del factor de efectividad que se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11.

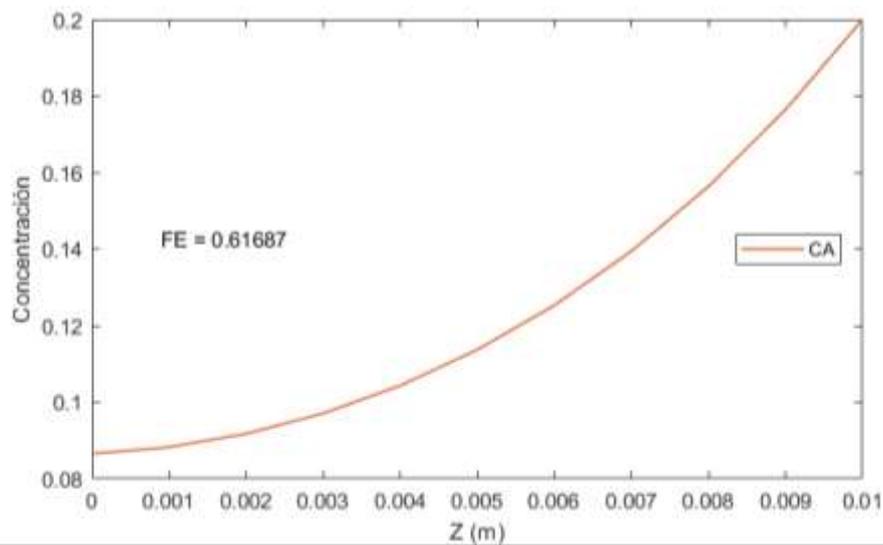
Factor de efectividad de un catalizador planar obtenido por dos diferentes métodos ilustrado en el Anexo 2

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|-----------|----------|----------|----------|----------|
| MÉTODO IV | | 0.6243 | 0.6168 | |

La tabla muestra el factor de efectividad obtenido por diferentes métodos mediante la ejecución del PROGRAMA_4, que a su vez permite observar las diferencias debido al método de cálculo implementado.

Figura 19.

Perfil de concentración del componente A



Esta figura ha sido obtenida a partir de la ejecución PROGRAMA_4 que permite mostrar el perfil de concentración en función a la posición.

Aplicación del Método V a la solución de la ecuación diferencial

Consiste en la aplicación del método de diferencias finitas (II), descrito en el Anexo 1

A partir de las ecuaciones (3) y (6) se obtiene:

$$\frac{dN_{Az}}{dz} = -k \times C_A \quad (51)$$

$$\frac{dC_A}{dz} = -\frac{N_{Az}}{D_{Ae}} \quad (52)$$

Ahora se procede a discretizar ambas ecuaciones:

Discretizando la ecuación (51)

$$\frac{N_i - N_{i-1}}{\Delta z} + k \times C_i = 0 \quad (53)$$

Reordenando la ecuación (53)

$$N_i - N_{i-1} + \Delta z \times k \times C_i = 0 \quad (54)$$

Expandiendo la ecuación (54)

$$i=1 \quad N_1 - N_0 + \Delta z \times k \times C_1 = 0 \quad (54.1)$$

$$i=2 \quad N_2 - N_1 + \Delta z \times k \times C_2 = 0 \quad (54.2)$$

$$i=3 \quad N_3 - N_2 + \Delta z \times k \times C_3 = 0 \quad (54.3)$$

y así sucesivamente

$$i=10 \quad N_{10} - N_9 + \Delta z \times k \times C_{10} = 0 \quad (54.10)$$

Con $C_{10} = C_{As}$ y $N_0 = 0$

Ahora discretizando la ecuación (52)

$$\frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta z} + \frac{C_i}{D_{Ae}} = 0 \quad (55)$$

Reordenando la ecuación (55)

$$C_i - C_{i-1} + \Delta z \times \frac{N_i}{D_{Ae}} = 0 \quad (56)$$

Expandiendo la ecuación (56)



$$i=1 \quad C_1 - C_0 + \Delta z \times \frac{N_1}{D_{Ae}} = 0 \quad (56.1)$$

$$i=2 \quad C_2 - C_1 + \Delta z \times \frac{N_2}{D_{Ae}} = 0 \quad (56.2)$$

$$i=3 \quad C_3 - C_2 + \Delta z \times \frac{N_3}{D_{Ae}} = 0 \quad (56.3)$$

$$i=10 \quad C_{10} - C_9 + \Delta z \times \frac{N_{10}}{D_{Ae}} = 0 \quad (56.10)$$

Con $C_{10} = C_{AS}$

Para representarlo matricialmente, se hace el siguiente cambio de variables:

$A = \Delta z \times k$ y $B = \frac{\Delta z}{D_{Ae}}$; de esta manera, se obtiene un sistema de 20

ecuaciones algebraicas lineales.

| N_1 | N_2 | N_3 | N_4 | N_5 | N_6 | N_7 | N_8 | N_9 | N_{10} | C_0 | C_1 | C_2 | C_3 | C_4 | C_5 | C_6 | C_7 | C_8 | C_9 | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|------------|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | A | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | N_1 | 0 |
| -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | A | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | N_2 | 0 |
| 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | A | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | N_3 | 0 |
| 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | A | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | N_4 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | A | 0 | 0 | 0 | 0 | N_5 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | A | 0 | 0 | 0 | N_6 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | A | 0 | 0 | N_7 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | A | 0 | N_8 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | A | N_9 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | N_{10} | $-AC_{AS}$ |
| B | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | C_0 | 0 |
| 0 | B | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | C_1 | 0 |
| 0 | 0 | B | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | C_2 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | B | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | C_3 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | B | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | C_4 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | B | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | C_5 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | B | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | C_6 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | B | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | C_7 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | B | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | C_8 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | B | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | C_9 | $-C_{AS}$ |



El factor de efectividad se obtiene mediante los siguientes tres métodos

A partir de la densidad de flujo molar calculado por la resolución de este sistema de ecuaciones algebraicas, es decir a partir de N_{10} que es la densidad de flujo molar calculada en la interfase solido gas del catalizador, cuyo método es denominado Método B.

$$\eta = \frac{N_{10} \times S}{k \times C_{AS} \times S \times L} = \frac{1}{L} \times \frac{N_{10}}{k \times C_{AS}} \quad (57)$$

También se puede obtener mediante el Método C

$$\eta = \frac{\int_0^L k \times C_A dz}{k \times C_{AS} \times L} = \frac{1}{L \times C_{AS}} \times \int_0^L C_A dz \quad (58)$$

La integral se obtiene por la regla de Simpson 1/3, puesto que en esta etapa se tiene resultados en forma de tabla, derivada de la resolución de la matriz. Asimismo, se puede obtener usando el Método D, resolviendo simultáneamente las ecuaciones de balance de materia, la ley de Fick y la ecuación correspondiente al factor de efectividad obtenida a partir de la derivación del método integral, es decir:

$$\frac{dN_{Az}}{dz} = -k \times C_A \quad (59)$$

$$\frac{dC_A}{dz} = -\frac{N_{Az}}{D_{Ae}} \quad (60)$$

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{1}{L} \times \frac{C_A}{C_{AS}} \quad (61)$$

Las ecuaciones (59), (60) y (61) pueden ser resueltas usando el método del disparo o el método de diferencias finitas, con las siguientes condiciones para una segmentación de 10 puntos de la variable z

$$z = 0 \quad N_0 = 0 \quad \eta_0 = 0 \quad C_0 = ?$$

$$z = L \quad N_{10} = ? \quad \eta_{10} = ? \quad C_{10} = C_{AS}$$

De acuerdo con el método de diferencias finitas (II) dicho proceso de discretización a partir de las ecuaciones (59), (60) y (61) es:



$$N_i - N_{i-1} + \Delta z \times k \times C_i = 0 \quad (62)$$

$$C_i - C_{i-1} + \frac{\Delta z}{D_{Ae}} N_i = 0 \quad (63)$$

$$\eta_i - \eta_{i-1} - \frac{\Delta z}{L} \times \frac{C_i}{C_{AS}} = 0 \quad (64)$$

Estas tres últimas ecuaciones se pueden escribir de una manera más sencilla usando los siguientes cambios de variable apropiados: $A = \Delta z \times k$, $B = \Delta z / D_{Ae}$ y $E = \Delta z / (L \times C_{AS})$, con lo cual, las ecuaciones anteriores se reescriben como:

$$N_i - N_{i-1} + A \times C_i = 0 \quad (65)$$

$$C_i - C_{i-1} + B \times N_i = 0 \quad (66)$$

$$\eta_i - \eta_{i-1} - E \times C_i = 0 \quad (67)$$

Para una segmentación de 10 partes de la variable independiente (z), se obtiene un sistema de 30 ecuaciones algebraicas lineales.

El sistema compuesto por las ecuaciones (59), (60) y (61), también puede ser resuelto usando el método del disparo, ilustrado anteriormente.

RESULTADO 4

Se utilizan los mismos datos reportados en la Tabla 7; con los cuales se ha elaborado el PROGRAMA_5. Para mejorar la precisión sobre todo la del método integral, se ha subdividido el segmento L en 20 puntos. Se obtiene simultáneamente los perfiles de concentración y densidad de flujo molar.

La ejecución del PROGRAMA_5 permite obtener tanto el perfil de concentración Figura 19, el perfil de la densidad de flujo molar, Figura 20 y el valor del factor de efectividad que se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12.

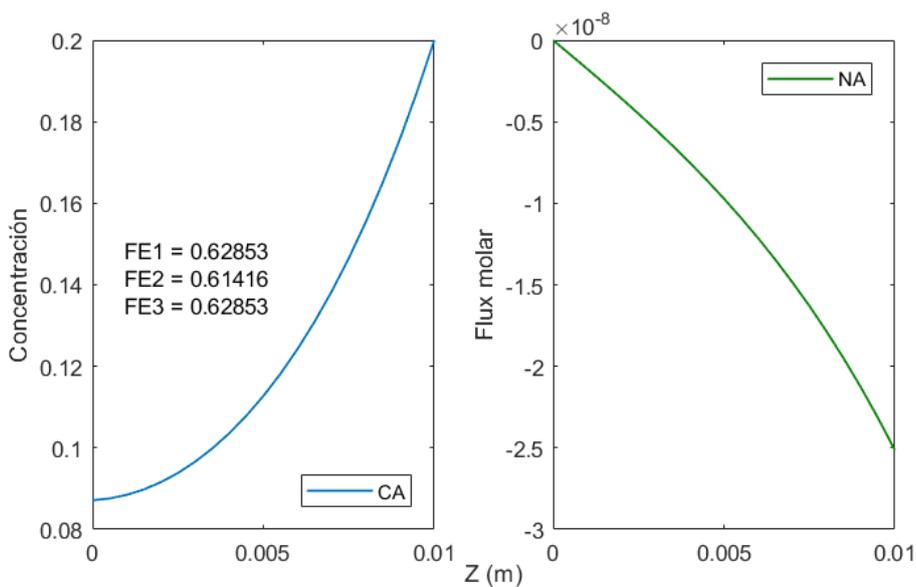
Factor de efectividad de un catalizador planar obtenido mediante los Métodos B, C y D

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| MÉTODO V | | 0.6295 | 0.6141 | 0.6285 |

Los datos de la tabla fueron obtenidos a partir de la ejecución del PROGRAMA_5, que muestra las discrepancias de cálculo debido al método implementado.

Figura 20.

Perfil de concentración y densidad de flujo molar del componente A



Las figuras mostradas fueron obtenidas a partir de la ejecución del PROGRAMA_5, que muestra los perfiles de concentración y la densidad de flujo molar.

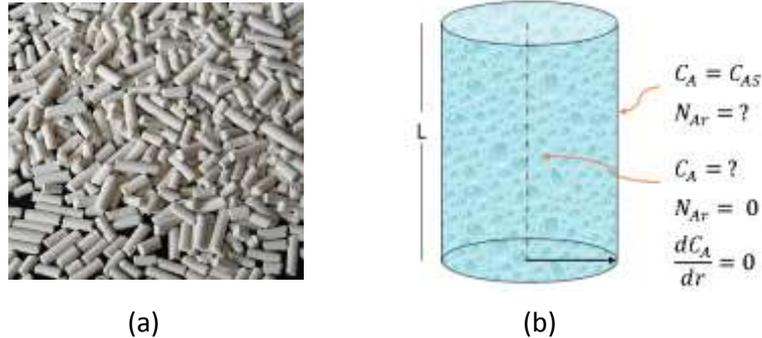
Análisis del factor de efectividad en coordenadas cilíndricas

Los catalizadores cilíndricos tienen una gran aplicación industrial; se utilizan principalmente por su fácil manufactura en la producción de los pellets; asimismo su versatilidad en su fabricación pues puede ser diseñado con diferentes relaciones de diámetro altura para estudiar los efectos de

transferencia de masa y reacción en su interior y junto con la evaluación de otros factores permitirían un funcionamiento adecuado.

Figura 21.

Catalizador cilíndrico: a) Catalizador comercial, b) Esquema para el cálculo del factor de efectividad



Fuente: Adaptado de:

(https://www.google.com/search?q=catalizadores%20soportados&tbm=isch&tbs=rimg:CcjtA9DqHq2rYfPgFSGCZ75s&rlz=1C1CHBF_esPE843PE843&hl=en&sa=X&ved=0CB0QuIBahcKEwjYICnx4jsAhUAAAAHQAAAAAQBw&biw=1349&bih=608#imgsrc=ukCbblv0XYAmWM)

- (a): Catalizador cilíndrico
- (b): Esquema de un catalizador cilíndrico

Aplicamos el balance de materia en un elemento de volumen de control la cual indica que la tasa de flujo molar neto de A más la tasa de generación de A es igual a cero.

$$N_{Ar}|_r \times 2\pi rL - N_{Ar}|_{r+\Delta r} \times 2\pi(r + \Delta r)L + 2\pi r \times \Delta r \times L \times r_A = 0 \quad (1)$$

Llevando al limite

$$\lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{N_{Ar}|_{r+\Delta r} \times 2\pi(r + \Delta r)L - N_{Ar}|_r \times 2\pi rL}{2\pi \times \Delta r \times L} - \frac{2\pi r \times \Delta r \times L \times r_A}{2\pi \times \Delta r \times L} = 0 \quad (2)$$

La simplificación de la ecuación (2) para una cinética de primer orden conduce a:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (rN_{Ar}) = r_A = -k \times C_A \quad (3)$$

Utilizando la ley de Fick.

$$N_{Ar} = -D_{Ae} \times \frac{dC_A}{dr} + y_A(N_{Ar} + N_{Br}) \quad (4)$$

Para una cinética de primer orden en base a la estequiometría se tiene $N_{Br} = -N_{Ar}$, con lo cual la ecuación (4) se transforma en:

$$N_{Ar} = -D_{Ae} \times \frac{dC_A}{dr} \quad (5)$$

Las ecuaciones (4) y (5) deben ser resueltas en forma simultánea, para lo cual se utiliza diversos métodos.

Tabla 13.

Datos para el cálculo del factor de efectividad en coordenadas cilíndricas

| | |
|--|--------------------|
| Concentración del componente A en la superficie del catalizador, C_{As} en (mol/L) | 0.200 |
| Radio del catalizador en (m) | 0.010 |
| Constante de velocidad de reacción, k en s^{-1} | 2×10^{-5} |
| Coefficiente de difusión efectivo, D_A en m^2/s | 1×10^{-9} |

Fuente: Carrasco (2018)

Aplicación del Método III a la solución de la ecuación diferencial

Reemplazando la ecuación (5) en (3), se tiene:

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{1}{r} \times \frac{dC_A}{dr} - \frac{k}{D_{Ae}} \times C_A = 0 \quad (6)$$

La ecuación (6) es una ecuación modificada de Bessel, cuya solución es:

$$C_A = C_1 \times I_0 \left[r(k / D_{Ae})^{1/2} \right] + C_2 \times K_0 \left[r(k / D_{Ae})^{1/2} \right] \quad (7)$$

I_0 : Es la función modificada de Bessel de primera clase, orden cero.

K_0 : Es la función modificada de Bessel de segunda clase, orden cero.

Para la solución, tomamos las siguientes propiedades de las funciones de Bessel:

$$I_0[0]=1 \quad I_0[\infty]=\infty \quad I_1[0]=0 \quad I_1[\infty]=\infty$$

$$K_0[0]=\infty \quad K_0[\infty]=0 \quad K_1[0]=\infty \quad K_1[\infty]=0$$



Derivando la ecuación (7)

$$\frac{dC_A}{dr} = C_1 \times (k / D_{Ae})^{1/2} \times I_1 [r(k / D_{Ae})^{1/2}] + C_2 \times (k / D_{Ae})^{1/2} \times K_1 [r(k / D_{Ae})^{1/2}] \quad (8)$$

Usando la condición de frontera $r = 0$, $\frac{dC_A}{dr} = 0$

$$0 = C_1 \times (k / D_{Ae})^{1/2} \times I_1 [0] + C_2 \times (k / D_{Ae})^{1/2} \times K_1 [0] \quad (9)$$

La ecuación (9) debe estar acotada en el campo real; esto se logra si y solo si, pues de lo contrario no se tendría una solución apropiada puesto que $K_1[0] = \infty$ en consecuencia, a partir de la ecuación (7) se obtiene:

$$C_A = C_1 \times I_0 [r(k / D_{Ae})^{1/2}] \quad (10)$$

Ahora usamos la condición de frontera: $r = R$ $C_A = C_{AS}$; con este cambio, la ecuación (10) se transforma en:

$$C_{AS} = C_1 \times I_0 [R(k / D_{Ae})^{1/2}] \quad (11)$$

De donde se obtiene el valor de C_1 , es decir:

$$C_1 = \frac{C_{AS}}{I_0 [R(k / D_{Ae})^{1/2}]} \quad (12)$$

Reemplazando (12) en (10)

$$C_A = C_{AS} \times \frac{I_0 [r(k / D_{Ae})^{1/2}]}{I_0 [R(k / D_{Ae})^{1/2}]} \quad (13)$$

La ecuación (13) representa la ecuación del perfil de concentración. Ahora el factor de efectividad puede ser calculado del siguiente modo:

$$\eta = \frac{N_{Ar}|_{r=R} \times 2\pi RL}{kC_{AS} \times \pi R^2 L} = \frac{2}{R} \times \frac{N_{Ar}|_{r=R}}{kC_{AS}} \quad (14)$$

La densidad de flujo molar se obtiene mediante:



$$N_{Ar}|_{r=R} = -D_{Ae} \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R} \quad (15)$$

La derivada se obtiene a partir de la ecuación (13), es decir:

$$\left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R} = C_{AS} \times (k / D_{Ae})^{1/2} \times \frac{I_1 \left[R(k / D_{Ae})^{1/2} \right]}{I_0 \left[R(k / D_{Ae})^{1/2} \right]} \quad (16)$$

Ahora reemplazando (16) en (15)

$$N_{Ar}|_{r=R} = -D_{Ae} \times C_{AS} \times (k / D_{Ae})^{1/2} \times \frac{I_1 \left[R(k / D_{Ae})^{1/2} \right]}{I_0 \left[R(k / D_{Ae})^{1/2} \right]} \quad (17)$$

Reemplazando (17) en (14)

$$\eta = -\frac{2}{R} \times \frac{D_{Ae} \times C_{AS} \times (k / D_{Ae})^{1/2}}{-k \times C_{AS}} \times \frac{I_1 \left[R(k / D_{Ae})^{1/2} \right]}{I_0 \left[R(k / D_{Ae})^{1/2} \right]} \quad (18)$$

Por otro lado, definimos el módulo de Thiele como:

$$\phi = R \times (k / D_{Ae})^{1/2} \quad (19)$$

Reemplazando (19) en (18) y simplificando se tiene:

$$\eta = \frac{2}{\phi} \times \frac{I_1[\phi]}{I_0[\phi]} \quad (20)$$

La ecuación (20) permite obtener el factor de efectividad en términos del módulo de Thiele; sin embargo, se requiere recurrir a las tablas de las funciones de Bessel, lo cual muchas veces limita su aplicación; sin embargo, este hecho se puede superar usando las aproximaciones de las funciones modificadas de Bessel, es decir

$$I_0(x) = 1 + \frac{x^2}{2^2} + \frac{x^4}{2^2 \times 4^2} + \frac{x^6}{2^2 \times 4^2 \times 6^2} + \frac{x^8}{2^2 \times 4^2 \times 6^2 \times 8^2} \quad (21)$$

$$I_1(x) = \frac{x}{2} + \frac{x^3}{2^2 \times 4} + \frac{x^5}{2^2 \times 4^2 \times 6} + \frac{x^7}{2^2 \times 4^2 \times 6^2 \times 8} + \frac{x^9}{2^2 \times 4^2 \times 6^2 \times 8^2 \times 10} \quad (22)$$



Reemplazando las ecuaciones (21) y (22) en (20)

$$\eta = \frac{2}{\phi} \times \frac{\frac{\phi}{2} + \frac{\phi^3}{2^2 \times 4} + \frac{\phi^5}{2^2 \times 4^2 \times 6} + \frac{\phi^7}{2^2 \times 4^2 \times 6^2 \times 8} + \frac{\phi^9}{2^2 \times 4^2 \times 6^2 \times 8^2 \times 10}}{1 + \frac{\phi^2}{2^2} + \frac{\phi^4}{2^2 \times 4^2} + \frac{\phi^6}{2^2 \times 4^2 \times 6^2} + \frac{\phi^8}{2^2 \times 4^2 \times 6^2 \times 8^2}} \quad (23)$$

Simplificando la ecuación (23)

$$\eta = \frac{1 + \frac{\phi^2}{2 \times 4} + \frac{\phi^4}{2 \times 4^2 \times 6} + \frac{\phi^6}{2 \times 4^2 \times 6^2 \times 8} + \frac{\phi^8}{2 \times 4^2 \times 6^2 \times 8^2 \times 10}}{1 + \frac{\phi^2}{2^2} + \frac{\phi^4}{2^2 \times 4^2} + \frac{\phi^6}{2^2 \times 4^2 \times 6^2} + \frac{\phi^8}{2^2 \times 4^2 \times 6^2 \times 8^2}} \quad (24)$$

La ecuación (26) permite obtener el factor de efectividad en términos del modulo de Thiele para un catalizador de geometría cilíndrica. Ahora considerando la ecuación (13)

$$C_A = C_{AS} \times \frac{I_0 \left[r(k/D_{Ae})^{1/2} \right]}{I_0 \left[R(k/D_{Ae})^{1/2} \right]} \quad (25)$$

Ahora reemplazamos (21) en (25)

$$\frac{C_A}{C_{AS}} = \frac{1 + \frac{r^2(k/D_{Ae})}{2} + \frac{r^4(k/D_{Ae})^2}{2^2 \times 4^2} + \frac{r^6(k/D_{Ae})^3}{2^2 \times 4^2 \times 6^2} + \frac{r^8(k/D_{Ae})^4}{2 \times 4^2 \times 6^2 \times 8^2}}{I_0 \left[R(k/D_{Ae})^{1/2} \right]} \quad (26)$$

Derivando la ecuación (26)

$$\frac{dC_A}{dr} = C_{AS} \frac{\frac{2r(k/D_{Ae})}{2^2} + \frac{4r^3(k/D_{Ae})^2}{2^2 \times 4^2} + \frac{6r^5(k/D_{Ae})^3}{2^2 \times 4^2 \times 6^2} + \frac{8r^7(k/D_{Ae})^4}{2 \times 4^2 \times 6^2 \times 8^2}}{I_0 \left[R(k/D_{Ae})^{1/2} \right]} \quad (27)$$

Ahora evaluamos la derivada en $r = R$

$$\left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R} = \frac{C_{AS}}{I_0 \left[R(k/D_{Ae})^{1/2} \right]} \times \frac{2R(k/D_{Ae})}{2^2} + \frac{4R^3(k/D_{Ae})^2}{2^2 \times 4^2} + \frac{6R^5(k/D_{Ae})^3}{2^2 \times 4^2 \times 6^2} + \frac{8R^7(k/D_{Ae})^4}{2 \times 4^2 \times 6^2 \times 8^2} \quad (28)$$

Ahora se puede calcular la densidad de flujo molar haciendo uso de la ecuación (15) y reordenando adecuadamente



$$N_{Ar}|_{r=R} = -\frac{D_{Ae} \times C_{AS}}{I_0 \left[R(k/D_{Ae})^{1/2} \right]} \times \frac{2R^2(k/D_{Ae})}{2^2 \times R} + \frac{4R^4(k/D_{Ae})^2}{2^2 \times 4^2 \times R} + \frac{6R^6(k/D_{Ae})^3}{2^2 \times 4^2 \times 6^2 \times R} + \frac{8R^8(k/D_{Ae})^4}{2 \times 4^2 \times 6^2 \times 8^2 \times R} \quad (29)$$

Luego, el factor de efectividad se obtiene mediante la ecuación (14), es decir:

$$\eta = \frac{2}{R^2} \times \frac{D_{Ae} \times C_{AS}}{kC_{AS}I_0 \left[R(k/D_{Ae})^{1/2} \right]} \times \frac{2R^2(k/D_{Ae})}{2} + \frac{4R^4(k/D_{Ae})^2}{2^2 \times 4} + \frac{6R^6(k/D_{Ae})^3}{2^2 \times 4^2 \times 6} + \frac{8R^8(k/D_{Ae})^4}{2 \times 4^2 \times 6^2 \times 8} \quad (30)$$

Reemplazando en términos del módulo de Thiele:

$$\eta = \frac{1}{\phi^2 \times I_0(\phi)} \times \left[\phi^2 + \frac{\phi^4}{2 \times 4} + \frac{\phi^6}{2 \times 4^2 \times 6} + \frac{\phi^8}{2 \times 4^2 \times 6^2 \times 8} \right] \quad (31)$$

Ahora reemplazando la ecuación (21) en (31)

$$\eta = \frac{1 + \frac{\phi^2}{2 \times 4} + \frac{\phi^4}{2 \times 4^2 \times 6} + \frac{\phi^6}{2 \times 4^2 \times 6^2 \times 8} + \frac{\phi^8}{2 \times 4^2 \times 6^2 \times 8^2 \times 10}}{1 + \frac{\phi^2}{2^2} + \frac{\phi^4}{2^2 \times 4^2} + \frac{\phi^6}{2^2 \times 4^2 \times 6^2} + \frac{\phi^8}{2^2 \times 4^2 \times 6^2 \times 8^2}} \quad (32)$$

La ecuación (32) es idéntica a la ecuación (24)

RESULTADO 5

Se ha implementado el PROGRAMA_6 en base a la ecuación (32), que a su vez proviene de la implementación del Método B, con los datos de la Tabla 13; por otro lado, este mismo programa permite obtener el gráfico de factor de efectividad en términos del módulo de Thiele.

Tabla 14.

Factor de efectividad isotérmico de un catalizador cilíndrico obtenido mediante el Método B

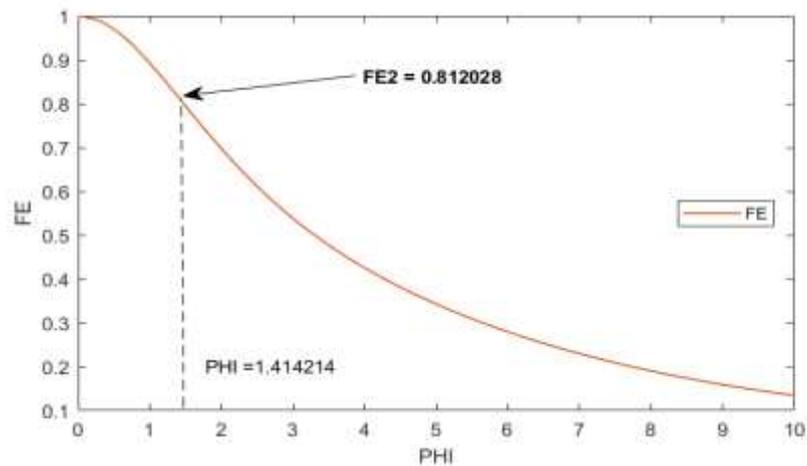
| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|-------------------|----------|---------------|----------|----------|
| MÉTODO III | | 0.8120 | | |

El dato mostrado en la tabla para un catalizador cilíndrico, fue obtenida a partir de la ejecución del PROGRAMA_6



Figura 22.

Factor de efectividad en función al módulo de Thiele



La figura muestra la relación que existe entre el factor de efectividad y el módulo de Thiele y fue obtenida a partir de la ejecución del PROGRAMA_6

Aplicación del Método IV a la solución de la ecuación diferencial

Previamente, se hace un cambio de variable con la finalidad de escribir la ecuación de transferencia en términos del módulo de Thiele, es decir:

$$\phi = R \sqrt{\frac{k}{D_{Ae}}} ; \quad \frac{\phi^2}{R^2} = \frac{k}{D_{Ae}}$$

Reemplazando en la ecuación (6) se tiene la ecuación diferencial en términos del módulo de Thiele

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dC_A}{dr} - \frac{\phi^2}{R^2} C_A = 0 \quad (33)$$

La ecuación (33) es indeterminada en $r = 0$, por tanto, se aplica el Teorema de L'Hospital, es decir:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} \frac{dC_A}{dr} = \frac{d^2 C_A}{dr^2} \quad (34)$$

Reemplazando (34) en (33)

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} - \frac{\phi^2}{2 \times R^2} C_A = 0 \quad (35)$$

La ecuación (35), es válida solo en $r = 0$, su discretización conduce a:

$$C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1} - \frac{(\Delta r)^2}{2 \times R^2} \phi^2 \times C_i = 0 \quad (36)$$

Desarrollando (36) para, se tiene:

$$i = 0: C_1 - 2C_0 + C_{-1} - \frac{(\Delta r)^2}{2R^2} \phi^2 \times C_0 = 0 \quad (37)$$

$$r = 0; \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0; \quad \text{por tanto} \quad \frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta r} = 0 \quad \text{Si } i = 0; \quad C_{-1} = C_0$$

La ecuación (37) se transforma en

$$C_1 - C_0 - \frac{(\Delta r)^2}{2R^2} \phi^2 \times C_0 = 0 \quad (38)$$

Simplificando la ecuación (38)

$$C_1 + \left(-1 - \frac{(\Delta r)^2}{2R^2} \phi^2 \right) \times C_0 = 0 \quad (39)$$

$$\text{Hacemos: } A = \frac{(\Delta r)^2 \phi^2}{R^2}$$

La ecuación (39) se transforma en

$$C_1 + \left(-1 - \frac{A}{2} \right) C_0 = 0 \quad (40)$$

La ecuación (40), puede volver a ser escrita del siguiente modo:



$$C_i + B_0 C_0 = 0 \quad (41)$$

Cuando $r \neq 0$, la ecuación (33) se discretiza como sigue

$$\frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{(\Delta r)^2} + \frac{1}{i\Delta r} \frac{(C_i - C_{i-1})}{\Delta r} - \frac{\phi^2}{R^2} C_i = 0 \quad (42)$$

Reordenando la ecuación (37)

$$C_{i+1} + \left(-2 + \frac{1}{i} - \frac{\phi^2 (\Delta r)^2}{R^2} \right) \times C_i + \left(1 - \frac{1}{i} \right) C_{i-1} = 0 \quad (43)$$

Poniendo en términos de A

$$C_{i+1} + \left(-2 + \frac{1}{i} - A \right) \times C_i + \left(1 - \frac{1}{i} \right) C_{i-1} = 0 \quad (44)$$

La ecuación (44) de forma general puede ser escrito del siguiente modo mediante el siguiente cambio de variable: $B_i = -2 + \frac{1}{i} - A$

$$C_{i+1} + B_i \times C_i + \left(1 - \frac{1}{i} \right) C_{i-1} = 0 \quad (45)$$

La ecuación (45), puede ser expandida para todos los puntos de discretización

$$i = 1: C_2 + B_1 \times C_1 + \left(1 - \frac{1}{1} \right) C_0 = 0 \quad (45.1)$$

$$i = 2: C_3 + B_2 \times C_2 + \left(1 - \frac{1}{2} \right) C_1 = 0 \quad (45.2)$$

$$i = 3: C_4 + B_3 \times C_3 + \left(1 - \frac{1}{3} \right) C_2 = 0 \quad (45.3)$$

$$i = 9: C_{10} + B_9 \times C_9 + \left(1 - \frac{1}{9} \right) C_8 = 0 \quad (45.9)$$

El sistema obtenido puede ser representado en forma matricial tal como sigue:



$$\begin{matrix}
 C_0 & C_1 & C_2 & C_3 & C_4 & C_5 & C_6 & C_7 & C_8 & C_9 \\
 \left[\begin{array}{cccccccccc}
 B_0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & B_1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1/2 & B_2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 2/3 & B_3 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 3/4 & B_4 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 4/5 & B_5 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 5/6 & B_6 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6/7 & B_7 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 7/8 & B_8 & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8/9 & B_9
 \end{array} \right]
 \begin{bmatrix}
 C_0 \\
 C_1 \\
 C_2 \\
 C_3 \\
 C_4 \\
 C_5 \\
 C_6 \\
 C_7 \\
 C_8 \\
 C_9
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 -C_{AS}
 \end{bmatrix}
 \end{matrix}$$

El factor de efectividad se obtiene mediante

$$\eta = \frac{N_{Ar}|_{r=R} \times 2\pi RL}{kC_{AS} \times \pi R^2 L} = \frac{2}{R} \times \frac{N_{Ar}|_{r=R}}{kC_{AS}} \quad (46)$$

$$N_{Ar}|_{r=R} = -D_{Ae} \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R} \quad (47)$$

La derivada se obtiene a partir del perfil de concentración obtenido previamente al resolver el sistema lineal, para lo cual se elabora la Tabla 15. La derivada que se requiere es en la superficie externa del catalizador.

Tabla 15.

Esquema para el cálculo de la derivada de la concentración en la interfase sólido-gas

| | | | | | |
|-------------------|--|--|--|-----|---|
| r | 0 | Δr | $2\Delta r$ | ... | $10\Delta r = R$ |
| C_A | C_0 | C_1 | C_2 | ... | $C_{10} = C_{AS}$ |
| $\frac{dC_A}{dr}$ | $\left. \frac{dC_A}{dr} \right _{r=0}$ | $\left. \frac{dC_A}{dr} \right _{r=1}$ | $\left. \frac{dC_A}{dr} \right _{r=2}$ | ... | $\left. \frac{dC_A}{dz} \right _{r=10}$ |



Luego la derivada de la concentración en la superficie (color rojo), se reemplaza en (47) y el resultado en (46)

El factor de efectividad también puede ser obtenida por el método integral, es decir

$$\eta = \frac{\int_0^R 2\pi r L C_A dr}{k C_{AS} \pi R^2 L} = \frac{2}{R^2 C_{AS}} \times \int_0^R C_A r dr \quad (48)$$

Para lo cual, se debe construir la siguiente tabla para calcular el integrando dado por: rC_A

Tabla 16.

Esquema para el cálculo de la integral de la función

| | | | | | |
|--------|-------|----------------------|-----------------------|-------|------------------------------|
| r | 0 | Δr | $2\Delta r$ | | $10\Delta r = R$ |
| C_A | C_0 | C_1 | C_2 | | $C_{10} = C_{AS}$ |
| rC_A | y_0 | $y_1 = \Delta r C_1$ | $y_2 = 2\Delta r C_2$ | | $y_{10} = 10\Delta r C_{AS}$ |

Luego, la integral se evalúa mediante los métodos conocidos de integración de funciones, en este caso se utiliza el método de Simpson 1/3

$$\int_0^R r C_A dr = \frac{\Delta r}{3} (y_0 + 4(y_1 + y_3 + y_5 + y_7 + y_9) + 2(y_2 + y_4 + y_6 + y_8) + y_{10}) \quad (4)$$

RESULTADO 6

Con los datos de la Tabla 13, se ha implementado el PROGRAMA_7 que utiliza el método de diferencias finitas (I) designado como Método IV; asimismo, se obtiene el factor de efectividad por los Métodos B y C.

Tabla 17.

Factor de efectividad de un catalizador cilíndrico obtenido mediante los Métodos B y C

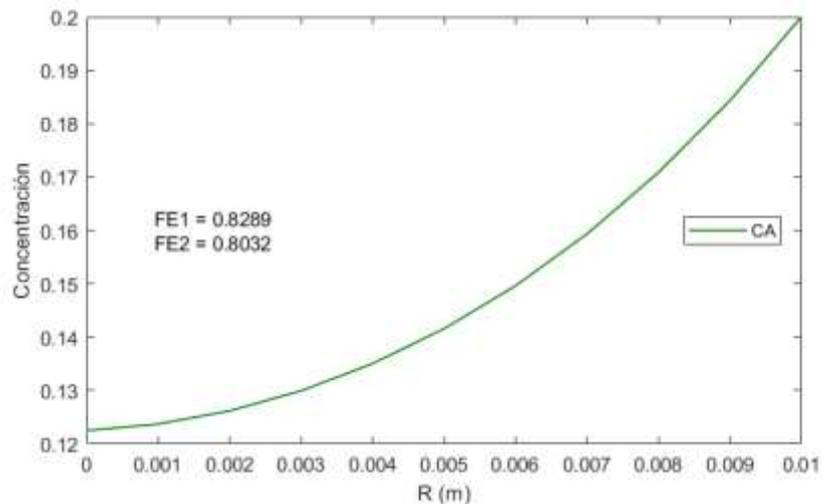
| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|------------------|----------|---------------|---------------|----------|
| METODO IV | | 0.8289 | 0.8032 | |



En la tabla se muestra el factor de efectividad isotérmico obtenido a partir de la ejecución del PROGRAMA_7; se muestra la discrepancia respectiva debido a la aplicación de los métodos de cálculo

Figura 23.

Perfil de concentración en función al radio



La figura mostrada fue obtenida a partir de la ejecución del PROGRAMA_7 que muestra el perfil de concentración en función al radio. Cabe mencionar que también es posible implementar el Metodo D para este caso; sin embargo, es algo mas laborioso

Aplicación del Metodo II a la solución de la ecuación diferencial

El método numérico (II) corresponde al denominado método del disparo, a partir de las ecuaciones (3) y (5)

$$\frac{dN_{Ar}}{dr} = -\frac{1}{r} N_{Ar} - kC_A \quad (50)$$

$$\frac{dC_A}{dr} = -\frac{N_{Ar}}{D_{Ae}} \quad (51)$$

Con la condición inicial, dado que se trata de un problema de valor inicial

$$N_A(0) = 0 \quad C_A(0) = ? \quad C_A(R) = C_{AS}$$

Se asume un valor de $C_A(0)$, se ejecuta el programa respectivo hasta lograr que en $r = R$, C_A sea igual a C_{AS} . En caso de que se igual, el cálculo termina, de lo contrario, se asume un nuevo valor hasta lograr la convergencia.

El factor de efectividad se obtiene mediante

$$\eta = \frac{N_{10} \times 2\pi RL}{k \times C_{AS} \times \pi R^2 L} = \frac{2}{R} \times \frac{N_{10}}{k \times C_{AS}} \quad (52)$$

El factor de efectividad también puede ser obtenido resolviendo simultáneamente el balance de materia, la ley de Fick y la ecuación diferencial del factor de efectividad, es decir

$$\frac{dN_{Ar}}{dr} = -\frac{1}{r} N_{Ar} - k \times C_A \quad (53)$$

$$\frac{dC_A}{dr} = -\frac{N_{Ar}}{D_{Ae}} \quad (54)$$

$$\frac{d\eta}{dr} = \frac{2C_A r}{C_{AS} R^2} \quad (55)$$

Las condiciones iniciales para este caso, están dadas por:

$$N_A(0) = 0, C_A(0) = ?, \eta(0) = 0$$

El factor de efectividad buscado es η_{10} , es el último valor reportado al ejecutar el programa es decir cuando se alcance $r = R$

RESULTADO 7

Con los datos de la Tabla 13 se ha elaborado el PROGRAMA_8 que permite obtener el perfil de concentración y de densidad de flujo molar. El factor de efectividad se obtiene mediante los métodos B y D.

Tabla 18.

Factor de efectividad de un catalizador cilíndrico obtenido mediante los Métodos B y D

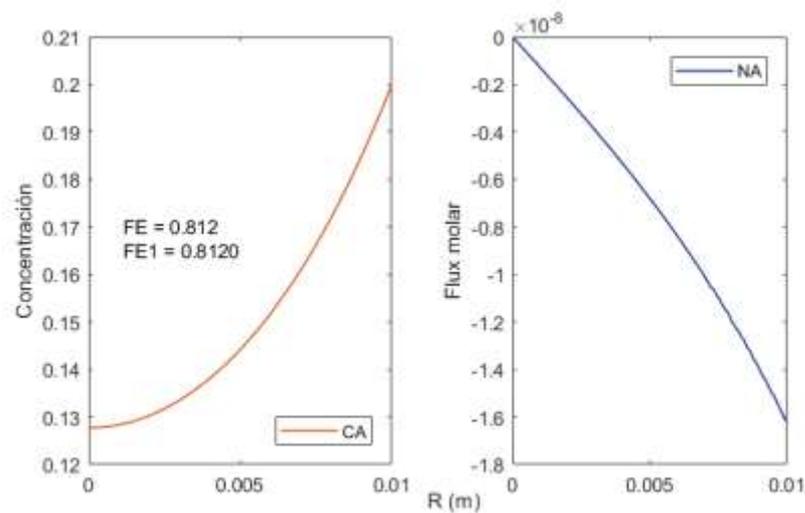


| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|-----------|----------|----------|----------|----------|
| MÉTODO II | | 0.8120 | | 0.8120 |

Los datos de la tabla fueron obtenidos a partir de la ejecución del PROGRAMA_8, se observa la concordancia de los valores entre uno y otro método aplicado.

Figura 24.

Perfil de concentración y densidad de flujo molar en función al radio



La figura mostrada fue obtenida a partir de la ejecución del PROGRAMA_8 que muestra el perfil de concentración en función al radio.

Aplicación del Metodo V a la solución de la ecuación diferencial

Dado que el método numérico del disparo implica prueba y error alternativamente, se puede resolver las ecuaciones (53), (54) y (55), discretizando dichas ecuaciones, es decir:

$$\frac{N_i - N_{i-1}}{\Delta r} + \frac{1}{i \times \Delta r} N_i - k \times C_i \quad (56)$$

$$\frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta r} + \frac{N_i}{D_{Ae}} = 0 \quad (57)$$

$$\frac{\eta_i - \eta_{i-1}}{\Delta r} - \frac{2 \times i \times \Delta r \times C_i}{C_{AS} R^2} = 0 \quad (58)$$

Expandiendo la ecuación (56)

$$i=1: N_1 - N_0 + \frac{1}{1} N_1 - \Delta r k C_1 = 0 \quad (56.1)$$

$$i=2: N_2 - N_1 + \frac{1}{2} N_2 - \Delta r k C_2 = 0 \quad (56.2)$$

$$i=3: N_3 - N_2 + \frac{1}{3} N_3 - \Delta r k C_3 = 0 \quad (56.3)$$

⋮

$$i=10: N_{10} - N_9 + \frac{1}{10} N_{10} - \Delta r k C_{10} = 0 \quad (56.10)$$

Expandiendo la ecuación (57)

$$i=1: C_1 - C_0 + \frac{\Delta r N_1}{D_{Ae}} = 0 \quad (57.1)$$

$$i=2: C_2 - C_1 + \frac{\Delta r N_2}{D_{Ae}} = 0 \quad (57.2)$$

$$i=3: C_3 - C_2 + \frac{\Delta r N_3}{D_{Ae}} = 0 \quad (57.3)$$

$$i=10: C_{10} - C_9 + \frac{\Delta r N_{10}}{D_{Ae}} = 0 \quad (57.10)$$

Expandiendo la ecuación (58)

$$i=1: \eta_1 - \eta_0 - \frac{2 \times 1 \times (\Delta r)^2 C_1}{C_{AS} R^2} = 0 \quad (58.1)$$

$$i=2: \eta_2 - \eta_1 - \frac{2 \times 2 \times (\Delta r)^2 C_2}{C_{AS} R^2} = 0 \quad (58.2)$$

$$i=3: \eta_3 - \eta_2 - \frac{2 \times 3 \times (\Delta r)^2 C_3}{C_{AS} R^2} = 0 \quad (58.3)$$



$$i = 10: \eta_{10} - \eta_9 - \frac{2 \times 10 \times (\Delta r)^2 C_{10}}{C_{AS} R^2} = 0 \quad (58.10)$$

El factor de efectividad es η_{10} sin embargo, si en el sistema no se incluye la ecuación (51), el factor de efectividad puede ser obtenida mediante

$$\eta = \frac{2}{R} \times \frac{N_{io}}{k C_{AS}} \quad (59)$$

Hacemos los siguientes cambios de variable para representar el sistema de ecuaciones derivadas de (56), (57) y (58)

$$P = \Delta r \times k \quad Q = \frac{\Delta r}{D_{Ae}} \quad R_i = i \times \frac{2(\Delta r)^2}{C_{AS} R^2}$$

El sistema matricial que a continuación se presenta, representa el sistema de ecuaciones algebraicas lineales.



RESULTADO 8

Con los datos de la Tabla 13 se ha elaborado el PROGRAMA_9 que permite el cálculo del factor de efectividad por el método de diferencias finitas (II), denominado Método V; asimismo el factor de efectividad se calcula mediante los Métodos B, C y D.

Se obtiene el siguiente programa

Tabla 19.

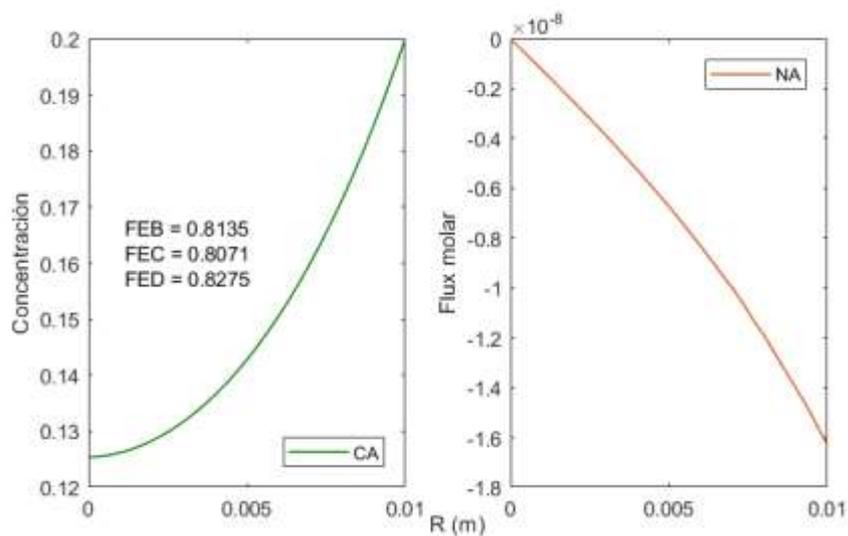
Factor de efectividad obtenido mediante los Métodos B, C y D

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|------------------|----------|---------------|---------------|---------------|
| METODO II | | 0.8135 | 0.8075 | 0.8274 |

La tabla muestra los valores del factor de efectividad obtenidos a partir de la ejecución del PROGRAMA_9; se observa las discrepancias existentes entre uno y otro método implementado.

Figura 25.

Perfil de concentración y densidad de flujo molar en función al radio



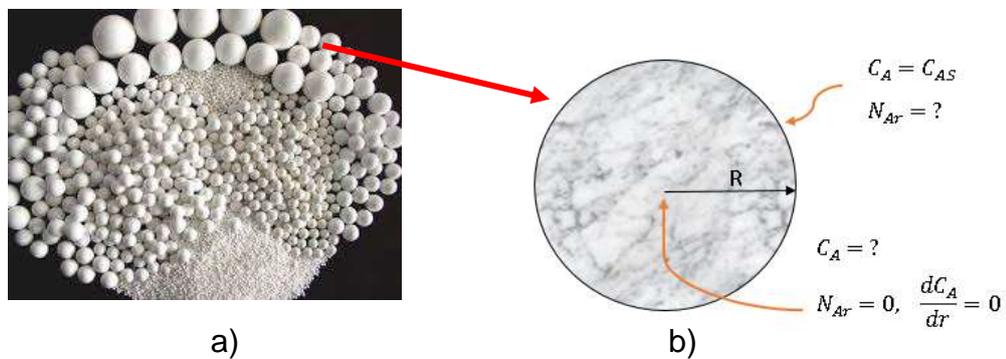
Las figuras mostradas fueron obtenidas a partir de la ejecución del PROGRAMA_9, donde se muestra los perfiles de concentración y de densidad de flujo molar en un sistema de coordenadas cilíndricas.

Análisis del factor de efectividad en coordenadas esféricas

Los catalizadores esféricos son ampliamente usados en industrias diversas, básicamente por que presentan valores más altos del factor de efectividad en comparación a los catalizadores planares y cilíndricos para una misma longitud de recorrido; además, permite una distribución más homogénea dentro del lecho catalítico, lo cual permite un control adecuado de las condiciones de operación.

Figura 26.

Catalizador cilíndrico: a) Catalizador comercial, b) Esquema para el cálculo del factor de efectividad



Fuente: Adaptado de

(https://www.google.com/search?q=catalizadores%20soportados&tbn=isch&tbs=rimg:CcjtA9DqHq2rYfPgFSGCZ75s&rlz=1C1CHBF_esPE843PE843&hl=en&sa=X&ved=0CB0QuIIBahcKEwjYICnx4jsAhUAAAAAHQAAAAAQBw&biw=1349&bih=608#imgc=ukCbbIvOXYAmWM)

Balance de materia

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 N_{Ar}) = -k C_A \quad (1)$$

Ley de Fick

$$N_{Ar} = -D_{Ae} \frac{dC_A}{dr} \quad (2)$$

Reemplazando (2) en (1)

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} - \frac{\phi^2}{R^2} C_A = 0 \quad (3)$$

$$\text{Con } \phi = R \sqrt{\frac{k}{D_{Ae}}}$$

Aplicación del Metodo I para la solución de la ecuación diferencial

La solución analítica se consigue haciendo:

$$\frac{C_A}{C_{AS}} = \frac{f(r)}{r} \quad (4)$$

Con las condiciones de frontera

$$r = 0, \frac{dC_A}{dr} = 0; \quad r = R, C_A = C_{AS}$$

Derivando la ecuación (4)

$$\frac{dC_A}{dr} = C_{AS} \left[\frac{f'(r)r - r' f(r)}{r^2} \right] = C_{AS} \left[\frac{f'(r)}{r} - \frac{f(r)}{r^2} \right] \quad (5)$$

Del mismo modo, se obtiene la segunda derivada

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} = C_{AS} \left[\frac{f''(r)r - r' f'(r)}{r^2} - \frac{f'(r)r^2 - r^2 f'(r)}{r^4} \right] \quad (6)$$

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} = C_{AS} \left[\frac{f''(r)}{r} - \frac{f'(r)}{r^2} - \frac{f'(r)}{r^2} + \frac{2}{r^3} f(r) \right] \quad (7)$$

Reemplazando (7) y (5) en (3)

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} = \frac{k}{D_{Ae}} f(r) \quad (8)$$

Las mismas condiciones son:

$$r = 0, f'(r) = 0; \quad r = R, f(r) = R$$

La solución de la ecuación (8) es:



$$f(r) = C_1 \sinh(mr) + C_2 \cosh(mr) \quad (9)$$

Reemplazando (4) en (9)

$$C_A = \frac{C_{AS} C_1}{r} \sinh(mr) + \frac{C_{AS} C_2}{r} \cosh(mr) \quad (10)$$

Dado que $C_{AS} = C_1$ y $C_{AS} = C_2$ son constantes, la ecuación (10) se puede reescribir

$$C_A = \frac{C_1}{r} \sinh(mr) + \frac{C_2}{r} \cosh(mr) \quad (11)$$

Para la aplicación de la condición de frontera se debe derivar la ecuación (11)

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{C_1 m r \cosh(mr) - C_1 \sinh(mr)}{r^2} + \frac{C_2 m r \sinh(mr) - C_2 \cosh(mr)}{r^2} \quad (12)$$

Usamos la condición: $r = R$, $C_A = C_{AS}$ en la ecuación (11)

$$C_{AS} = \frac{C_1}{R} \sinh(mR) + \frac{C_2}{R} \cosh(mR) \quad (13)$$

Usamos la condición: $r = 0$, $C_A = C_{AS}$ en la ecuación (12)

$$0 = -C_1 \sinh(0) - C_2 \cosh(0) \quad (14)$$

De la ecuación (14) se obtiene $C_2 = 0$

Luego de la ecuación (13) se tiene:

$$C_1 = \frac{C_{AS} R}{\sinh(mR)} \quad (15)$$

Luego reemplazando (15) en (11)

$$C_A = C_{AS} \left(\frac{R}{r} \right) \times \frac{\sinh(mr)}{\sinh(mR)} \quad (16)$$

La ecuación (16) es la ecuación de distribución de concentración.



La solución de la ecuación (8), también puede ser realizado del siguiente modo:

$$f(r) = C_1 e^{mr} + C_2 e^{-mr} \quad (17)$$

Reemplazando (4) en (17)

$$\frac{C_{Ar}}{C_{AS}} = C_1 e^{mr} + C_2 e^{-mr} \quad (18)$$

De la ecuación (18) se obtiene

$$C_A = \frac{1}{r} [C_{AS} C_1 e^{mr} + C_{AS} C_2 e^{-mr}] \quad (19)$$

Dado que $C_{AS} C_1$ y $C_{AS} C_2$ son constantes, se tiene

$$C_A = \frac{1}{r} [C_1 e^{mr} + C_2 e^{-mr}] \quad (20)$$

Usando la condición de frontera

$$C_A = \frac{1}{R} [C_1 e^{mR} + C_2 e^{-mR}] \quad (21)$$

Derivando la ecuación (20)

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{C_1 m r e^{mr} + C_1 e^{mr} - C_2 m r e^{-mr} + C_2 e^{-mr}}{r^2} \quad (22)$$

Usando la ecuación de frontera

$$r = 0, \quad \frac{dC_A}{dr} = 0; \text{ a partir de la ecuación (22)}$$

Se obtiene $C_1 = -C_2$

Reemplazando en la ecuación (21)

$$C_1 = \frac{C_{AS} \times R}{2 \operatorname{senh}(mR)} \quad (23)$$



Reemplazando (23) en (20)

$$C_A = C_{AS} \left(\frac{R}{r} \right) \times \frac{\sinh(mr)}{\sinh(mR)} \quad (24)$$

Las ecuaciones (16) y (24) son idénticas y representan la distribución de concentración.

La densidad de flujo se obtiene mediante:

$$N_{Ar} \Big|_{r=R} = -D_{Ae} \frac{dC_A}{dr} \Big|_{r=R} \quad (25)$$

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{C_{AS} R}{\sinh(mR)} \times \left[\frac{\sinh(mr)' r - r' \sinh(mr)}{r^2} \right] \quad (26)$$

$$\frac{dC_A}{dr} \Big|_{r=R} = \frac{C_{AS} R}{R^2} [mR \operatorname{ctgh}(mR) - 1] \quad (27)$$

Luego, la densidad de flujo molar será:

$$N_{Ar} \Big|_{r=R} = \frac{-D_{Ae} C_{AS}}{R} [m \times R \times \operatorname{ctgh}(mR) - 1] \quad (28)$$

El factor de efectividad se obtiene mediante

$$\eta = \frac{N_{Ar} \Big|_{r=R} \times 4\pi R^2}{-k C_{AS} \frac{4}{3} \pi R^3} = -\frac{3}{R} \frac{N_{Ar} \Big|_{r=R}}{k C_{AS}} \quad (29)$$

$$h = -\frac{3}{R^2} \times \frac{D_{Ae}}{k} \times \frac{C_{AS}}{k C_{AS}} \times (m \times R \times \operatorname{ctgh}(mR) - 1) \quad (30)$$

$$\eta = \frac{3}{\phi^2} \times (\phi \operatorname{ctgh} \phi - 1) \quad (31)$$

Puesto que: $m = \sqrt{\frac{k}{D_{Ae}}}$, $mR = \sqrt{\frac{kR^2}{D_{Ae}}}$, $mR = \phi$, $\phi^2 = m^2 R^2 = \frac{kR^2}{D_{Ae}}$

La ecuación (31) permite el cálculo del factor de efectividad correspondiente.



Tabla 20.

Datos para el cálculo del factor de efectividad

| | |
|--|--------------------|
| Concentración del componente A en la superficie del catalizador, C_{AS} en (mol/L) | 0.200 |
| Radio del catalizador en (m) | 0.010 |
| Constante de velocidad de reacción, k en s^{-1} | 2×10^{-5} |
| Coefficiente de difusión efectivo, D_A en m^2/s | 1×10^{-9} |

Fuente: Carrasco (2018)

RESULTADO 9

Como resultado de la solución analítica, con la finalidad de obtener el factor de efectividad puntual y dicho valor en un amplio rango, se ha elaborado el PROGRAMA_10, cuyo resultado se muestra en la Figura 27 y Tabla 21

Tabla 21.

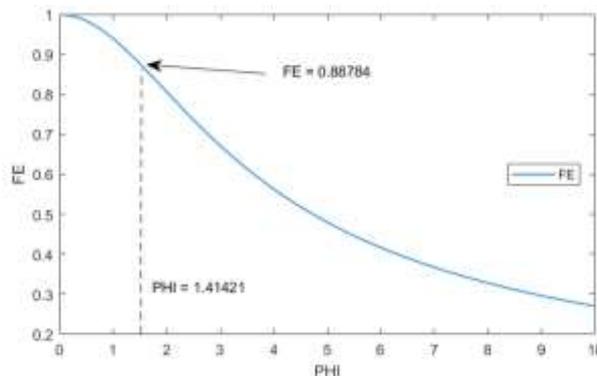
Factor de efectividad de un catalizador esférico obtenido mediante el Método A para un catalizado esférico

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|-----------------|---------------|----------|----------|----------|
| METODO I | 0.8887 | | | |

El dato mostrado fue obtenido a partir de la ejecución del PROGRAMA_10, que permite sustituir los valores de los parámetros y reemplazarlos en la solución analítica; de esta manera, el valor obtenido es un valor exacto, y se utiliza como factor de comparación al implementar otros métodos.

Figura 27.

Perfil de factor de efectividad de un catalizador esférico en función al módulo de Thiele



La figura muestra el perfil del factor de efectividad obtenido a partir de la ejecución del PROGRAMA_10; asimismo se aprecia el valor puntual para unas condiciones fijas mostradas en la Tabla 20.

Aplicación del Método II para la solución de la ecuación diferencial

A partir de la ecuación (1)

$$\frac{dN_{Ar}}{dr} = -\frac{2}{r}N_{Ar} - kC_A \quad (32)$$

A partir de la ecuación (2)

$$\frac{dC_A}{dr} = -\frac{N_{Ar}}{D_{Ae}} \quad (33)$$

La ecuación diferencial para el factor de efectividad es:

$$\frac{d\eta}{dr} = \frac{3C_A r^2}{C_{AS} R^3} \quad (34)$$

$$N_A(0) = 0, \quad C_A(0) = ?, \quad C_A(R) = C_{AS}, \quad \eta(0) = 0, \quad \eta(R) = ?$$

Se asume el valor de la concentración es $r = 0$, se ejecuta el programa hasta que en $r = R$, se alcanza $C_A = C_{AS}$

El factor de efectividad se obtiene directamente de la solución de la ecuación (34), es decir $\eta(R)$. También puede ser obtenido mediante

$$\eta = \frac{3}{R} \times \frac{N_{Ar}|_{r=R}}{kC_{AS}} = \frac{3}{R} \times \frac{N_{io}}{kC_{AS}} \quad (35)$$

O también usando el método integral

$$\eta = \frac{3}{C_{AS} R^3} \times \int_0^R C_A r^2 dr \quad (36)$$

RESULTADO 10

Con los datos de la Tabla 20 se ejecuta el PROGRAMA_11 y se obtiene los perfiles de concentración y de la densidad de flujo molar, así como el factor de efectividad por los métodos B y D. Adicionalmente se ha incorporado la solución analítica.



Tabla 22.

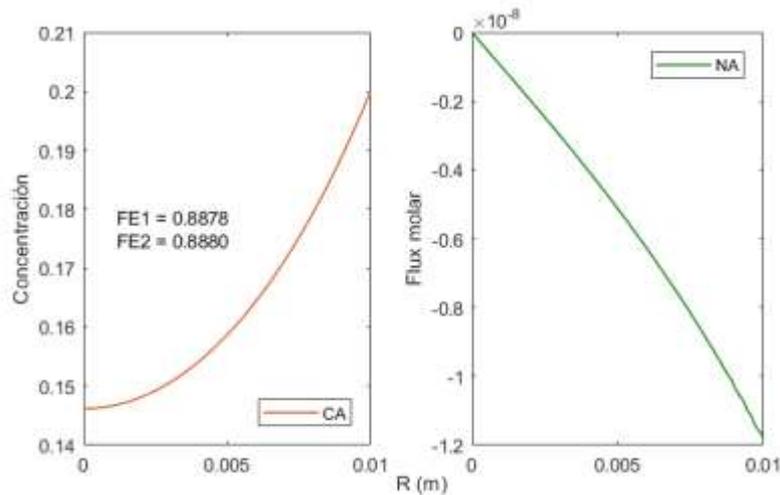
Factor de efectividad de un catalizador esférico obtenido mediante los Métodos A, B y D

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|------------------|---------------|---------------|----------|---------------|
| METODO II | 0.8878 | 0.8880 | | 0.8878 |

La tabla muestra los valores calculados numéricamente, los mismos que fueron obtenidos a partir de la ejecución del PROGRAMA_11. Comparado con el valor analítico, la concordancia es bastante alta.

Figura 28.

Perfil de concentración y densidad de flujo molar de un catalizador esférico en función al radio



Las figuras muestran los perfiles de concentración y de densidad de flujo molar en función del radio, las mismas que fueron obtenidas a partir de la ejecución del PROGRAMA_11

Aplicación del Metodo IV a la solución de la ecuación diferencial

A partir de la ecuación (3), cuando $r = 0$ se debe aplicar el Teorema de L' Hospital

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} \frac{dC_A}{dr} = \frac{d^2 C_A}{dr^2} \quad (37)$$

La ecuación (3) se transforma en:

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} - \frac{\phi^2}{3R^2} C_A = 0 \quad (38)$$

La discretización de (38) conduce a:

$$C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1} - \frac{(\Delta r)^2 \phi^2}{3R^2} C_i = 0 \quad (39)$$

$$i=0: C_1 - 2C_0 + C_{-1} - \frac{(\Delta r)^2}{3} \times \frac{\phi^2}{R^2} C_0 = 0 \quad (40)$$

$$\text{En } r=0, \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \rightarrow C_{-1} = 0$$

$$C_1 + \left(-1 - \frac{(\Delta r)^2}{3} \times \frac{\phi^2}{R^2} \right) \times C_0 = 0 \quad (41)$$

$$C_1 + B_0 C_0 = 0 \quad (42)$$

Cuando $r \neq 0$, a partir de la ecuación (3)

$$C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1} + \frac{2}{i} (C_{i+1} - C_{i-1}) - (\Delta r)^2 \times \frac{\phi^2}{R^2} \times C_i = 0 \quad (43)$$

Acondicionando la ecuación (43)

$$C_{i+1} + \left(-2 + \frac{2}{i} - (\Delta r)^2 \times \frac{\phi^2}{R^2} \right) \times C_i + \left(1 - \frac{2}{i} \right) C_{i-1} = 0 \quad (44)$$

$$B_i = -2 + \frac{2}{i} - (\Delta r)^2 \times \frac{\phi^2}{R^2} \quad D_i = 1 - \frac{2}{i}$$

$$i=1: C_2 + B_1 C_1 + D_1 C_0 = 0 \quad (44.1)$$

$$i=2: C_3 + B_2 C_2 + D_2 C_1 = 0 \quad (44.2)$$

$$i=3: C_4 + B_3 C_3 + D_3 C_2 = 0 \quad (44.3)$$

⋮

$$i=9: C_{10} + B_9 C_9 + D_9 C_8 = 0 \quad (44.9)$$



Se resuelve simultáneamente las ecuaciones (42) y (44) expandida

$$\begin{array}{cccccccccc}
 C_0 & C_1 & C_2 & C_3 & C_4 & C_5 & C_6 & C_7 & C_8 & C_9 \\
 \left[\begin{array}{cccccccccc}
 B_0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 E_1 & B_1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & E_2 & B_2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & E_3 & B_3 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & E_4 & B_4 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & E_5 & B_5 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_6 & B_6 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_7 & B_7 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_8 & B_8 & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_9 & B_9
 \end{array} \right] \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \\ C_7 \\ C_8 \\ C_9 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -C_{AS} \end{bmatrix}
 \end{array}$$

El factor de efectividad se obtiene mediante

$$\eta = \frac{3}{R} \times \frac{N_{Ar}|_{r=R}}{kC_{AS}} \quad (45)$$

La densidad de flujo molar se obtiene mediante

$$N_{Ar}|_{r=R} = -D_{Ae} \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R} \quad (46)$$

La derivada se obtiene numéricamente a partir de los datos de concentración vs radio.

También el factor de efectividad puede ser obtenida usando el método integral mediante:

$$\eta = \frac{3}{C_{AS}R^3} \times \int_0^R C_A r^2 dr \quad (47)$$

RESULTADO 11

A partir de los datos de la Tabla 20 mediante el desarrollo del PROGRAMA_12 se obtiene el perfil de concentración y el factor de efectividad por los Métodos B y C. Se adjunta el valor del Método A con fines de comparación.



Tabla 23.

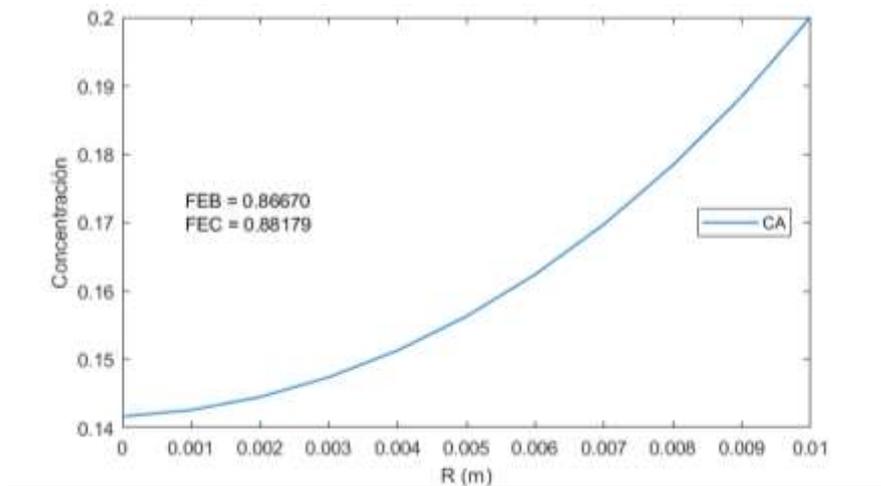
Factor de efectividad obtenido mediante los Métodos A, B y C

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|------------------|---------------|---------------|---------------|----------|
| METODO IV | 0.8878 | 0.8667 | 0.8817 | |

Los datos de la tabla adjuntas fueron obtenidos a partir de la ejecución del PROGRAMA_12. Estos valores obtenidos son comparados con la solución analítica; se observan pequeñas discrepancias.

Figura 29.

Perfil de concentración de un catalizador esférico en función al radio



La figura muestra el perfil de concentración de la especie A, en función de la longitud y fue obtenida a partir de la ejecución del PROGRAMA_12

Aplicación del Método V para la solución de la ecuación diferencial

A partir de las ecuaciones (32), (33) y (34), usando el método de diferencias finitas:

$$N_i - N_{i-1} + \frac{2}{i} N_i + k(\Delta r) C_i = 0 \quad (48)$$

$$C_i - C_{i-1} + \frac{\Delta r}{D_{Ae}} N_i = 0 \quad (49)$$

$$\eta_i - \eta_{i-1} - \frac{3 \times i^2 (\Delta r)^3 C_i}{C_{AS} R^3} = 0 \quad (50)$$

Expandiendo la ecuación (48)

$$i=1: \left(1 + \frac{2}{1}\right) N_1 - N_0 + k(\Delta r) C_1 = 0 \quad (48.1)$$

$$i=2: \left(1 + \frac{2}{2}\right) N_2 - N_1 + k(\Delta r) C_2 = 0 \quad (48.2)$$

$$i=3: \left(1 + \frac{2}{3}\right) N_3 - N_2 + k(\Delta r) C_3 = 0 \quad (48.3)$$

⋮

$$i=10: \left(1 + \frac{2}{10}\right) N_{10} - N_9 + k(\Delta r) C_{10} = 0 \quad (48.10)$$

Expandiendo la ecuación (49)

$$i=1: C_1 - C_0 + \frac{\Delta r}{D_{Ae}} N_1 = 0 \quad (49.1)$$

$$i=2: C_2 - C_1 + \frac{\Delta r}{D_{Ae}} N_2 = 0 \quad (49.2)$$

$$i=3: C_3 - C_2 + \frac{\Delta r}{D_{Ae}} N_3 = 0 \quad (49.3)$$

⋮

$$i=10: C_{10} - C_9 + \frac{\Delta r}{D_{Ae}} N_{10} = 0 \quad (49.10)$$

Expandiendo (50)

$$i=1: \eta_1 - \eta_0 - \frac{3 \times (1)^2 (\Delta r)^3}{C_{AS} R^3} = 0 \quad (50.1)$$



$$i=2: \eta_2 - \eta_1 - \frac{3 \times (2)^2 (\Delta r)^3}{C_{AS} R^3} = 0 \quad (50.2)$$

$$i=3: \eta_3 - \eta_2 - \frac{3 \times (3)^2 (\Delta r)^3}{C_{AS} R^3} = 0 \quad (50.3)$$

⋮

$$i=10: \eta_{10} - \eta_9 - \frac{3 \times (10)^2 (\Delta r)^3}{C_{AS} R^3} = 0 \quad (50.10)$$

El factor de efectividad buscado es η_{10} obtenido directamente de la solución del sistema de ecuaciones (48), (49) y (50)

Si no se considera la ecuación (49) en la solución del sistema, el factor de efectividad también se obtiene mediante la aplicación de la ecuación (51)

$$\eta = \frac{3}{R} \times \frac{N_{10}}{kC_{AS}} \quad (51)$$

O mediante el método integral

$$\eta = \frac{3}{C_{AS} R^3} \times \int_0^R C_A r^2 dr \quad (52)$$

RESULTADO 12

A partir de los datos de la Tabla 20 se ha elaborado el PROGRAMA_13 que permite obtener los perfiles de concentración y la densidad de flujo molar, además de los factores de efectividad por los métodos B y D.

Tabla 24.

Factor de efectividad de un catalizador esférico obtenido mediante los Métodos A, B y D

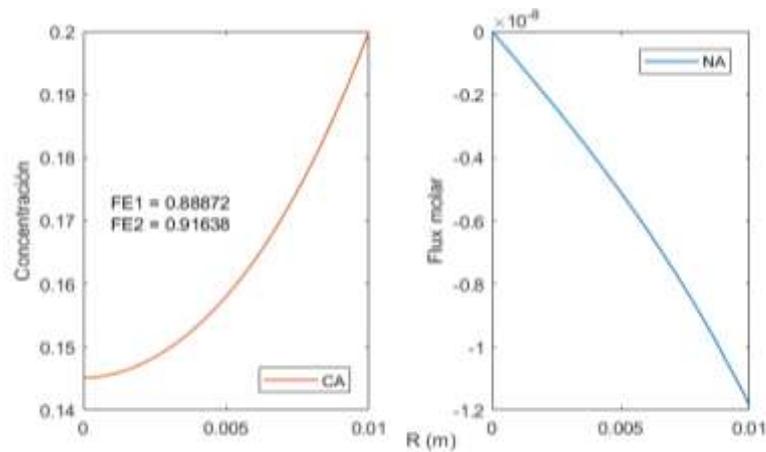
| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|-----------------|---------------|---------------|----------|---------------|
| METODO V | 0.8878 | 0.8871 | | 0.9163 |

Los datos de la tabla muestran los resultados de la implementación de los métodos indicados y fueron obtenidos a partir de la ejecución del PROGRAMA_13



Figura 30.

Perfil de concentración y densidad de flujo en función al radio



La figura muestra los perfiles de concentración y la densidad de flujo molar de la especie A que difunde a lo largo de la partícula y fue obtenida a partir de la ejecución del PROGRAMA_13.

5.3.3. Análisis del factor de efectividad en régimen estacionario y condiciones isotérmicas: reacciones complejas

La reacción mostrada en la Tabla 25, desde el punto de vista de la ingeniería de las reacciones químicas, es considerada compleja, dado los diferentes mecanismos que se producen dentro de la partícula de catalizador, lo cual dificulta aun mas el tratamiento matemático para el cálculo del factor de efectividad.

Tabla 25.

Información general para el cálculo del factor de efectividad de una cinética de pseudo primer en condiciones isotérmicas.

| | |
|--------------------|--|
| Tipo de reacción | Elemental |
| Orden de reacción | Segundo orden respecto a A y primer orden respecto a B |
| Reacción | $2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ |
| Expresión cinética | $r_A = -k_1 \times C_A^2 + k_2 \times C_B$ |
| Condición térmica | Isotérmica |

Criterios para la resolución de los modelos

Criterio 1: Reducir el número de variables que consiste en transformar la ecuación de balance de materia y la ley de Fick en términos de la conversión y la densidad de flujo molar, los mismos que pueden ser resueltos por los métodos del disparo: Método (II) y el método de diferencias finitas: Método (V)

Criterio 2: Consiste en plantear las ecuaciones de balance de materia para cada componente y buscar una reducción razonable que permita reducir el número de variables; por ejemplo, asumir que la suma de concentraciones de todos los reactantes y productos es constante y luego aplicar ya sea el Método (II) o el método (V).

Criterio 3: Cuando las reacciones son más complejas, el modelo resultante se resuelve de manera integral; prácticamente no se realiza ninguna reducción de variables con la finalidad de que el modelo de resultados sea más confiable; en este caso solo se aplicaría el Método (V), pues está diseñado para casos de mayor complejidad.

Tabla 26.

Modelo de transferencia de masa y la ley de Fick, condiciones de frontera para el cálculo de los perfiles de concentración, densidad de flujo molar y el factor de efectividad.

| | | | |
|-----------------------------------|---|---|---|
| Modelo | $\frac{dN_{Az}}{dz} = r_A$ | $\frac{1}{r} \frac{d}{dr}(rN_{Ar}) = r_A$ | $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr}(r^2 N_{Ar}) = r_A$ |
| Ley de Fick | $N_{Az} = -\frac{D_A}{1-0.5 \times y_A} \times \frac{dC_A}{dz}$ | $N_{Ar} = -\frac{D_A}{1-0.5 \times y_A} \times \frac{dC_A}{dr}$ | $N_{Ar} = -\frac{D_A}{1-0.5 \times y_A} \times \frac{dC_A}{dr}$ |
| Condiciones de frontera | $z=0 \quad \frac{dC_A}{dz}=0 \quad N_{Az}=0 \quad C_A=?$ $z=L \quad C_A=C_{AS} \quad N_{Az}=?$ | $r=0 \quad \frac{dC_A}{dr}=0 \quad N_{Ar}=0 \quad C_A=?$ $r=R \quad C_A=C_{AS} \quad N_{Ar}=?$ | $r=0 \quad \frac{dC_A}{dr}=0 \quad N_{Ar}=0 \quad C_A=?$ $r=R \quad C_A=C_{AS} \quad N_{Ar}=?$ |
| Solución del modelo | Método II, IV y V | Método II, IV y V | Método II, IV y V |
| Cálculo del factor de efectividad | Método B, C y D | Método B, C y D | Método B, C y D |

La tabla muestra las ecuaciones de balance de materia para diversos sistemas de coordenadas; la ley de Fick, así como las condiciones de frontera y los métodos de solución de los modelos, así como del factor de efectividad.



Análisis del factor de efectividad en coordenadas rectangulares

Aplicamos el balance de materia tomando como base el esquema de la Tabla (2), para el caso de sistema de coordenadas rectangulares, es decir:

En términos matemáticos, se expresa como:

$$N_{Az} |_z \times S - N_{Az} |_{z+\Delta z} \times S + r_A \times S \times \Delta z = 0 \quad (1)$$

Cambiando de signo y llevando al límite, se tiene:

$$\lim_{\Delta z \rightarrow \infty} \frac{N_{Az} |_{z+\Delta z} \times S - N_{Az} |_z \times S}{S \times \Delta z} - \frac{r_A \times S \times \Delta z}{S \times \Delta z} = 0 \quad (2)$$

La aplicación del límite conduce a:

$$\frac{dN_{Az}}{dz} = r_A \quad (3)$$

$$r_A = -k_1 \times C_A^2 + k_2 \times C_B \quad (4)$$

Ahora aplicamos la Ley de Fick

$$N_{Az} = -D_{Ae} \times \frac{dC_A}{dz} + y_A (N_{Az} + N_{Bz}) \quad (5)$$

En base a la estequiometria de la reaccion se tiene:

$$-\frac{1}{2} N_{Az} = N_{Bz} \quad (6)$$

Con lo cual la ecuacion (4) se transforma en:

$$N_{Az} = -\frac{D_A}{1-0.5 \times y_A} \times \frac{dC_A}{dz} \quad (7)$$



Tabla 27.

Datos para el cálculo del factor de efectividad en coordenadas rectangulares

| | |
|---|--------------------|
| Concentración del componente A en la superficie del catalizador, C_{AS} en (mol/cm ³) | 3×10^{-5} |
| Concentración del componente A en la superficie del catalizador, C_{BS} en (mol/cm ³) | 1×10^{-5} |
| Radio del catalizador en (cm) | 0.20 |
| Constante de velocidad de reacción, k_1 en s ⁻¹ | 8×10^4 |
| Constante de equilibrio, K_c | 6×10^5 |
| Coefficiente de difusión efectivo, D_A en cm ² /s | 0.01 |

Fuente: Brenner et al. (2008)

Las ecuaciones (3) y (7), aun no pueden ser resueltas, pues se tiene solo dos ecuaciones explícitas indicadas y tres variables (C_A , C_B y N_{Az}); para superar este inconveniente se puede proceder de los siguientes modos:

Aplicando el criterio 1: Transformar a términos de conversión y densidad de flujo molar

$$C_A = C_{A0} - C_{A0} \times X \quad (8)$$

$$C_B = C_{BS} + \frac{1}{2} C_{A0} \times X \quad (9)$$

Reemplazando (8) y (9) en (3)

$$\frac{dN_{Az}}{dz} = -k_1 C_{AS}^2 (1-X)^2 + k_2 (C_{BS} + C_{AS} \frac{X}{2}) \quad (10)$$

Reemplazando (8) y (9) en (7)

$$N_{Az} = \frac{D_A \times C_{AS}}{1 - 0.5 \times y_A} \times \frac{dX}{dz} \quad (11)$$

La fracción molar puede ser expresada en términos de la conversión, del siguiente modo:



$$y_A = \frac{C_A}{C_T} = \frac{C_A}{C_A + C_B} = \frac{C_{AS}(1-X)}{C_{AS} - C_{AS} \times X + C_{BS} + \frac{1}{2} C_{AS} \times X} = \frac{C_{AS}(1-X)}{C_{BS} + C_{AS}(1-0.5X)} \quad (12)$$

Reemplazando (12) en (11)

$$N_{Az} = \frac{D_A \times C_{AS}}{1 - 0.5 \times \frac{C_{AS}(1-X)}{C_{BS} + C_{AS}(1-0.5X)}} \times \frac{dX}{dz} \quad (13)$$

Volviendo a escribir la ecuación (13)

$$\frac{dX}{dz} = \frac{N_{Az}}{D_A \times C_{AS}} \times \left(1 - \frac{1}{2} \times \frac{C_{AS}(1-X)}{C_{BS} + C_{AS}(1-0.5X)}\right) \quad (14)$$

Se resuelven simultáneamente las ecuaciones (10) y (14), con las siguientes condiciones de frontera:

$$z=0 \quad X=? \quad N_{Az}=0 \quad \left(\frac{dC_A}{dz}=0 \quad \text{o} \quad \frac{dX}{dz}=0\right) \quad (i)$$

$$z=L \quad X=0 \quad N_{Az}=? \quad (ii)$$

Para la solución se aplica alguno de los métodos indicados en el Anexo 1.

Aplicación del Método II a la solución de la ecuación diferencial

Se utilizan las ecuaciones (10) y (14) juntamente con sus condiciones de frontera, para lo cual se asume $X(0)$ y se resuelve las ecuaciones diferenciales respectivas, hasta lograr que $X(L)$ sea igual a cero. Una vez lograda la convergencia, se obtiene el factor de efectividad mediante:

$$\eta = \frac{N_{10}S}{(-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS})S \times L} = \frac{N_{10}}{(-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS})L} \quad (15)$$

Con $C_{BS} = (C_T - C_{AS})$ y N_{10} es el último valor calculado de la ejecución del programa calculado usando el método del disparo.

También se puede utilizar el método integral, es decir:



$$\eta = \frac{1}{L} \frac{\int_0^L (-k_1 C_A^2 + k_2 C_B) dz}{(-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS})} = \frac{1}{L} \frac{\int_0^L (-k_1 C_{AS}^2 (1-X)^2 + k_2 (C_{BS} + 0.5 \times C_{AS} \times X)) dz}{(-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS})} \quad (16)$$

También se puede resolver simultáneamente el sistema de ecuaciones diferenciales mostrado.

Balace de materia de A:

$$\frac{dN_{Az}}{dz} = -k_1 C_{AS}^2 (1-X)^2 + k_2 (C_{BS} + C_{AS} \frac{X}{2}) \quad (17)$$

Ley de Fick

$$\frac{dX}{dz} = \frac{N_{Az}}{D_A \times C_{AS}} \times (1 - \frac{1}{2} \times \frac{C_{AS}(1-X)}{C_{BS} + C_{AS}(1-0.5X)}) \quad (18)$$

Método diferencial del factor de efectividad

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{1}{L} \frac{(-k_1 C_A^2 + k_2 C_B)}{(-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS})} = \frac{1}{L} \frac{(-k_1 C_{AS}^2 (1-X)^2 + k_2 (C_{BS} + 0.5 \times C_{AS} X))}{(-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS})} \quad (19)$$

Con las siguientes condiciones de frontera:

$$z = 0 \quad N_{Az} = 0 \quad C_A = ? \quad X = ? \quad \eta = 0$$

$$z = L \quad N_{Az} = ? \quad C_A = C_{AS} \quad X = 0 \quad \eta = ?$$

El valor del factor de efectividad requerido es $\eta(L)$

RESULTADO 13

Usando el Método II para la resolución del modelo y los Métodos B y D para el cálculo del factor de efectividad, se ha elaborado el PROGRAMA_14 que permite obtener los perfiles de densidad de flujo molar de A y B, el perfil de conversión y el perfil de las concentraciones de A y B y al mismo tiempo el factor de efectividad.



Tabla 28.

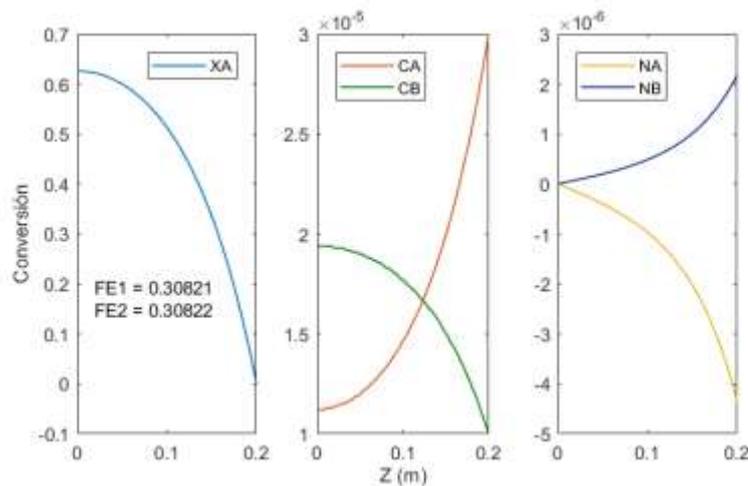
Factor de efectividad de un catalizador planar obtenido mediante la aplicación de los los Métodos B y D

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|------------------|----------|---------------|----------|---------------|
| METODO II | | 0.3082 | | 0.3082 |

La tabla muestra los valores obtenidos del factor de efectividad a partir de la ejecución del PROGRAMA_14; se observa una concordancia exacta de los valores numéricos; sin embargo, no hay un valor analítico de referencia para hacer una comparación; sin embargo, es posible afirmar que estos valores son iguales o cercanos al probable valor experimental.

Figura 31.

Perfil de conversión, concentración y densidad de flujo molar de un catalizador planar en función a la longitud



Las figuras muestran los perfiles de conversión, de la concentración de A y B, así como las densidades de flujo molar de los componentes A y B y fueron obtenidos a partir de la ejecución del PROGRAMA_14

Aplicación del Metodo V a la solución de la ecuación diferencial

Discretizando la ecuación (17)

$$N_i - N_{i-1} + \Delta z \times k_1 C_{AS}^2 (1 - X_i)^2 - \Delta z \times k_2 \times (C_{BS} + 0.5 \times C_{AS} \times X_i) = 0 \quad (20)$$

Discretizando la ecuación (18)

$$X_i - X_{i-1} - \frac{\Delta z \times N_i}{C_{AS} \times D_A} \left(1 - 0.5 \times \frac{C_{AS}(1 - X_i)}{C_{BS} + C_{AS}(1 - 0.5X_i)} \right) = 0 \quad (21)$$

Discretizando la ecuación (20)

$$\eta_i - \eta_{i-1} + \frac{\Delta z}{L} \times \frac{(k_1 C_{AS}^2 (1 - X_i)^2 - k_2 (C_{BS} + 0.5 \times C_{AS} X_i))}{(-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS})} = 0 \quad (22)$$

Se resuelve simultáneamente las ecuaciones (20), (21) y (22) con las mismas condiciones del método del disparo. También puede ser utilizada la ecuación (16) a partir del cálculo del perfil de conversión resuelta a partir de las ecuaciones (20) y (21).

RESULTADO 14

Usando los datos de la Tabla 20, se ha implementado el Método V para resolver las ecuaciones diferenciales derivadas del modelo. El PROGRAMA_15 permite el cálculo de los perfiles de densidad de flujo molar de A y de conversión

Tabla 29.

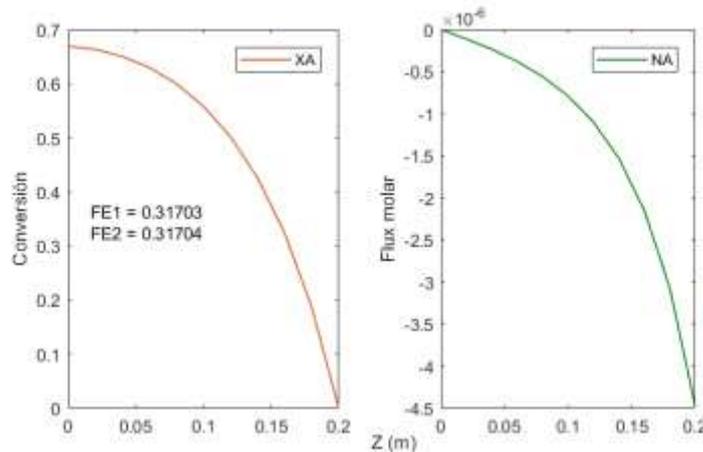
Factor de efectividad de una reacción en un catalizador planar obtenido mediante la aplicación de los Métodos B y D

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|-----------------|----------|---------------|----------|---------------|
| MÉTODO V | | 0.3170 | | 0.3170 |

La tabla adjunta muestra los valores del factor de efectividad, obtenido a partir de la ejecución del PROGRAMA_15, usando dos métodos; se observa que hay una concordancia entre ambos valores.

Figura 32.

Perfil de conversión y densidad de flujo molar en función a Z



Las figuras muestran los perfiles de conversión y de la densidad de flujo molar, los mismos que fueron obtenidos a partir de la ejecución del PROGRAMA_15

Aplicando el *criterio 2*, para lo cual se transforman los balances de materia de A y B, así como la ley de Fick para cada componente y luego resolverlo en forma simultánea, es decir:

$$\frac{dN_{AZ}}{dz} = r_A \quad (23)$$

$$\frac{dN_{BZ}}{dz} = r_B \quad (24)$$

En base a la estequiometría se tiene: $-\frac{1}{2}r_A = r_B$ y además, la ley de velocidad,

para este caso, está dado por: $r_A = -k_1C_A^2 + k_2C_B$

En esta circunstancia, se procede de dos maneras:

Según el *criterio 2*, se puede considerar que la suma de concentraciones es constante, es decir; $C_T = C_A + C_B = C_{AS} + C_{BS}$, de tal forma que solo haría falta plantear la ley de Fick para el componente A.

$$\frac{dC_A}{dz} = -\frac{N_{AZ}}{D_A}(1-0.5Y_A) = \frac{N_{AZ}}{D_A}\left(1-0.5\frac{C_A}{C_T}\right) \quad (25)$$

De tal forma que es posible resolver las tres ecuaciones diferenciales (23), (24) y (25) usando el método del disparo de diferencias finitas (II)

Aplicación del Metodo II a la solución de la ecuación diferencial

Consiste en suponer un valor de la concentración de A en $z=0$ y ejecutar el programa hasta que al final de ejecución se cumpla $C_A(L) = C_{AS}$; es decir se aplica las siguientes condiciones:

$$z=0 \quad N_{AZ}=0 \quad N_{BZ}=0 \quad C_A=?$$

$$z=L \quad N_{AZ}=? \quad N_{BZ}=? \quad C_A=C_{AS}$$

El factor de efectividad se obtiene de dos maneras:

A partir de la ejecución del programa que usa el método del disparo cuyos valores son conocidos

$$\eta = \frac{1}{L} \frac{N_{Az}|_{z=L}}{(-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS})} \quad (26)$$

A partir de la ecuación diferencial del factor de efectividad, la cual se resuelve en forma simultánea juntamente con las ecuaciones (23), (24) y (25)

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{1}{L} \frac{(-k_1 C_A^2 + k_2 C_B)}{(-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS})} \quad (27)$$

Se agrega las condiciones: $z=0 \quad \eta=0$ y $z=L \quad \eta=?$

RESULTADO 15

Se ha desarrollado el PROGRAMA_16 que permite el calculo de las densidades de flujo molar de A y B, así como la concentración de A. El factor de efectividad se calcula mediante los Métodos B y D.

Tabla 30.

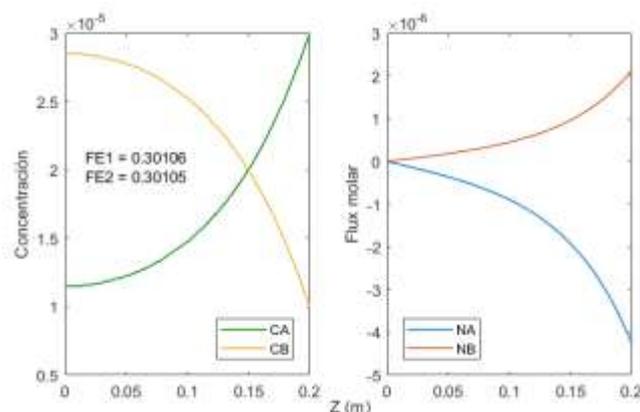
Factor de efectividad de un catalizador planar obtenido mediante la aplicación de los Métodos B y D

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|------------------|----------|---------------|----------|---------------|
| METODO II | | 0.3010 | | 0.3010 |

La tabla muestra el factor de efectividad obtenido a partir de la ejecución del PROGRAMA_16; se observa una concordancia de resultados de los dos métodos implementados para el calculo del factor de efectividad isotérmico.

Figura 33.

Perfil de concentración y densidad de flujo molar en función a Z



Las figuras muestran los perfiles de concentración y densidad de flujo molar de los componentes A y B, los mismos que fueron obtenidos a partir de la ejecución PROGRAMA_16

El valor obtenido es mas bajo respecto al método anterior; esto se debe a que se considera como aproximación que la suma de concentraciones de A y B constante, lo cual evidentemente no es así; hay una relación no lineal y este hecho influye en el valor final del factor de efectividad.

Aplicación del Metodo V a la solución de la ecuación diferencial

$$N_{Ai} - N_{Ai-1} = \Delta z(-k_1 C_{Ai}^2 + k_2 C_{Bi}) \quad (28)$$

$$N_{Bi} - N_{Bi-1} = -\frac{1}{2} \Delta z(-k_1 C_{Ai}^2 + k_2 C_{Bi}) \quad (29)$$

$$C_{Ai} - C_{Ai-1} = -\Delta z \frac{N_{Ai}}{D_A} \left(1 - 0.5 \frac{C_{Ai}}{C_T}\right) \quad (30)$$

$$\eta_i - \eta_{i-1} - \frac{\Delta z}{L} \frac{(-k_1 C_{Ai}^2 + k_2 C_{Bi})}{(-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS})} = 0 \quad (31)$$

El factor de efectividad se obtiene directamente de la ecuación (31) o utilizando la ecuación (27)

RESULTADO 16

S ha elaborado el PROGRAMA_17 que permite el cálculo de la densidad de flujo molar de A y B, así como la concentración de A y el factor de efectividad por los Métodos B y D.

Tabla 31.

Factor de efectividad obtenido mediante los Métodos B y C

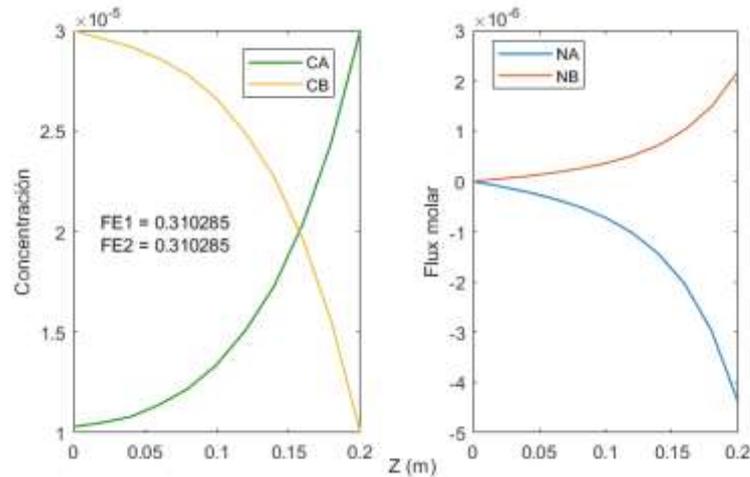
| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|-----------------|----------|---------------|----------|---------------|
| MÉTODO V | | 0.3102 | | 0.3102 |

La tabla muestra los valores del factor de efectividad obtenida a partir de la implementación del PROGRAMA_17. Se observa que no existe diferencia alguna al haber implementado ambos métodos de calculo; también en este caso no se tiene el reporte del valor experimental para su contrastación.



Figura 34.

Perfil de concentración y densidad de flujo molar de un catalizador planar en función a Z



En este caso, se observa que considerar la suma de concentraciones como una constante, no ha tenido mayor relevancia en el cálculo de los factores de efectividad; al parecer la consideración de haber realizado el balance de materia de A y B, tienen mayor efecto, pues los resultados conducen a un valor similar al usado por los otros métodos excepto el que solo considera la suma de concentraciones constante.

De acuerdo con el criterio 3, se debe resolver en forma simultánea las ecuaciones de balance de materia de A, balance de materia de B, la ley de Fick para A y la ley de Fick para B.

Aplicación del Metodo V a la solución de la ecuación diferencial

Balance de materia de A

$$\frac{dN_{AZ}}{dz} = r_A \quad (32)$$

Balance de materia de B

$$\frac{dN_{BZ}}{dz} = r_B \quad (33)$$

Considerando la cinética de la reacción: $-k_1 C_A^2 + k_2 C_B$ y la estequiometria

respectiva: $-\frac{1}{2} r_A = r_B$.

Ley de Fick para A:

$$\frac{dC_A}{dz} = -\frac{N_{AZ}}{D_A} \left(1 - 0.5 \frac{C_A}{C_A + C_B}\right) \quad (34)$$

Ley de Fick para B:

$$\frac{dC_B}{dz} = -\frac{N_{BZ}}{D_B} \left(1 + \frac{C_B}{C_A + C_B}\right) \quad (35)$$

Con la consideración de la aproximación: $D_B = D_A$

En este caso, ya no es posible aplicar el método del disparo pues se tendría que suponer dos valores iniciales el de A y el de B, lo cual imposibilita su aplicación; sin embargo, es posible aplicar el método de diferencias finitas (II), ya que su tratamiento algebraico es más sencillo.

Se discretiza las ecuaciones (32), (33), (34) y (35) y opcionalmente la ecuación (27), es decir:

$$N_{Ai} - N_{Ai-1} = \Delta z (-k_1 C_{Ai}^2 + k_2 C_{Bi}) \quad (36)$$

$$N_{Bi} - N_{Bi-1} = -\frac{1}{2} \Delta z (-k_1 C_{Ai}^2 + k_2 C_{Bi}) \quad (37)$$

$$C_{Ai} - C_{Ai-1} = -\Delta z \frac{N_{Ai}}{D_A} \left(1 - 0.5 \frac{C_{Ai}}{C_{Ai} + C_{Bi}}\right) \quad (38)$$

$$C_{Bi} - C_{Bi-1} = -\Delta z \frac{N_{Bi}}{D_B} \left(1 + \frac{C_{Bi}}{C_{Ai} + C_{Bi}}\right) \quad (39)$$

$$\eta_i - \eta_{i-1} + \frac{\Delta z}{L} \frac{(k_1 C_A^2 - k_2 C_B)}{(k_1 C_{AS}^2 - k_2 C_{BS})} = 0 \quad (40)$$

Con las condiciones de frontera:

$$z = 0 \quad N_{AZ} = 0 \quad N_{BZ} = 0 \quad C_A = ? \quad \eta = 0$$

$$z = L \quad N_{AZ} = ? \quad N_{BZ} = ? \quad C_A = C_{AS} \quad C_B = C_{BS} \quad \eta = ?$$

El factor de efectividad se obtiene directamente de la resolución del sistema de

ecuaciones $\eta(L)$, o de $\eta = \frac{1}{L} \frac{N_{Az}|_{z=L}}{(-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS})}$. Adicionalmente, también se

puede obtener usando el método integral, es decir:



$$\eta = \frac{1}{L} \frac{\int_0^L (-k_1 C_A^2 + k_2 C_B) dz}{(-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS})} \quad (41)$$

Los datos para la integral se obtienen a partir de la solución del sistema anterior

RESULTADO 17

Se ha elaborado el PROGRAMA_18 que permite el cálculo la solución del modelo por el Método V y el factor de efectividad por el Método B.

Tabla 32.

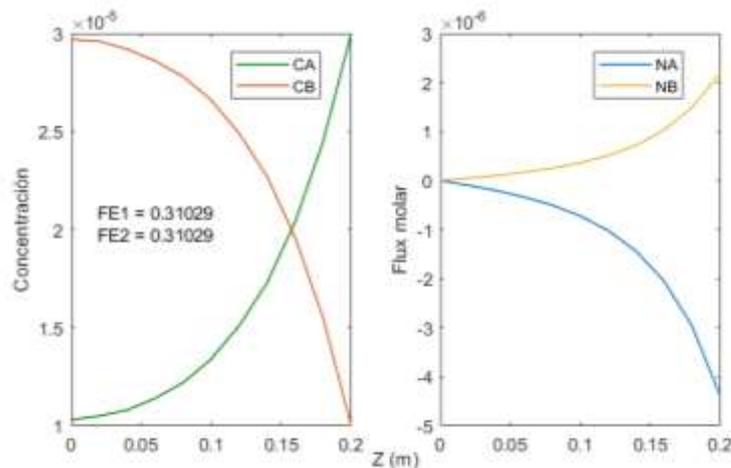
Factor de efectividad de un catalizador planar obtenido mediante los Métodos B y C

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|-----------------|----------|---------------|----------|---------------|
| MÉTODO V | | 0.3102 | | 0.3102 |

La tabla muestra el factor de efectividad del catalizador obtenido por dos métodos a partir de la ejecución del PROGRAMA_18. SE observa una total concordancia de los valores obtenidos, a pesar de que los métodos de calculo usados son diferentes

Figura 35.

Perfil de concentración y densidad de flujo molar A y B de un catalizador planar en función a Z



En este caso, también se obtiene valores concordantes al aplicar los métodos respectivos; la dificultad radica en conocer ambos coeficientes de difusión. Como aproximación se ha usado los mismos valores para ambos componentes; estas figuras fueron obtenidas a partir de la ejecución del PROGRAMA_18

Considero que el método que reduce el número de variables usando el criterio de conversión es el más apropiado, pues no se realiza ninguna suposición, pues dicha reducción está basada en los principios de la química. Después del método analítico, parece ser que el METODO V, juntamente con la reducción de variables usando el criterio de conversión son los más apropiados, dado que pueden ser usados para condiciones isotérmicas y no isotérmicas, a pesar de su limitación en la precisión del cálculo respecto inclusive al METODO II, que solo es aplicable en condiciones en las cuales no se conoce el valor inicial de una sola variable.

Análisis del factor de efectividad en coordenadas cilíndricas

En base al *criterio 1*, se debe expresar el balance de materia y la ley de Fick, en términos de conversión.

Aplicamos el balance de materia tomando como base el esquema de la Tabla 2, para el caso de sistema de coordenadas cilíndricas, es decir:

Ecuación de balance de materia

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (rN_{Ar}) = r_A \quad (1)$$

De la ecuación (1), se obtiene:

$$\frac{dN_{Ar}}{dr} + \frac{1}{r} N_{Ar} = r_A \quad (2)$$

La ley de velocidad está dada por:

$$r_A = -k_1 C_A^2 + k_2 C_B = -k_1 C_{AS}^2 (1-X)^2 + k_2 (C_{BS} + 0.5 \times C_{AS} \times X) \quad (3)$$

Remplazando (3) en (2)

$$\frac{dN_{Ar}}{dr} + \frac{1}{r} N_{Ar} = -k_1 C_{AS}^2 (1-X)^2 + k_2 (C_{BS} + 0.5 \times C_{AS} \times X) \quad (4)$$

De la ecuación (18) del ítem anterior, la ley de Fick se reduce a:

$$\frac{dX}{dr} = \frac{N_{Ar}}{D_A \times C_{AS}} \times \left(1 - \frac{1}{2} \frac{C_{AS}(1-X)}{C_{BS} + C_{AS}(1-0.5X)}\right) \quad (5)$$

La ecuación del factor de efectividad en coordenadas cilíndricas, está dada por:

$$\frac{d\eta}{dr} = \frac{2}{R^2} \frac{r \times r_A}{r_A(s)} = \frac{2}{R^2} \frac{(-k_1 C_{AS}^2 (1-X)^2 + k_2 (C_{BS} + 0.5 \times C_{AS} \times X))}{-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS}} \times r \quad (6)$$

Con las condiciones de frontera:

$$r = 0 \quad N_{Ar} = 0 \quad X = ? \quad \eta = 0$$

$$r = R \quad N_{Ar} = ? \quad X = 0 \quad \eta = ?$$

Aplicación del Método II a la solución de la ecuación diferencial

Las ecuaciones (4), (5) y (6) deben ser resueltas por el método del disparo usando las condiciones de frontera dadas, para lo cual se asume $X(0)$ y se resuelve las ecuaciones diferenciales respectivas, hasta lograr que $X(R)$ sea igual a cero. Una vez lograda la convergencia, se obtiene el factor de efectividad mediante:

El factor de efectividad se obtiene mediante:

- Lectura directa de la solución de las ecuaciones (4), (5) y (6), cuyo valor específico se obtiene a partir de (6)
- A partir de la solución del sistema anterior por medio de:

$$\eta = \frac{2}{R} \frac{N_{Ar}|_{r=R}}{(-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS})} \quad (7)$$

- A partir de la solución del sistema anterior por medio de:

$$\eta = \frac{2}{R^2} \frac{\int_0^R (-k_1 C_A^2 + k_2 C_B) \times r \times dr}{(-k_1 C_{AS} + k_2 C_{BS})} \quad (8)$$



Tabla 33.

Datos para el cálculo del factor de efectividad en sistemas de coordenadas cilíndricas

| | |
|---|--------------------|
| Concentración del componente A en la superficie del catalizador, C_{AS} en (mol/cm ³) | 3×10^{-5} |
| Concentración del componente A en la superficie del catalizador, C_{BS} en (mol/cm ³) | 1×10^{-5} |
| Radio del catalizador en (cm) | 0.20 |
| Constante de velocidad de reacción, k_1 en s ⁻¹ | 8×10^4 |
| Constante de equilibrio, K_c | 6×10^5 |
| Coefficiente de difusión efectivo, D_A en cm ² /s | 0.01 |

Fuente: Brenner et al. (2008)

Aplicación del Método V a la solución de la ecuación diferencial

El método de diferencias finitas se implementa a partir de las ecuaciones (4), (5) y (6) del siguiente modo:

$$N_i - N_{i-1} + \frac{1}{i} N_i + \Delta r ((k_1 \times C_{AS}^2 (1 - X_i)^2 - k_2 (C_{BS} + 0.5 \times C_{AS} \times X_i))) = 0 \quad (9)$$

$$X_i - X_{i-1} - \frac{\Delta r \times N_i}{C_{AS} \times D_A} \left(1 - 0.5 \frac{C_{AS} (1 - X_i)}{C_{BS} + C_{AS} (1 - 0.5 X_i)} \right) = 0 \quad (10)$$

$$\eta_i - \eta_{i-1} + \frac{2 \times i \times \Delta r^2}{R^2} \frac{(k_1 C_{AS}^2 (1 - X_i)^2 - k_2 (C_{BS} + 0.5 \times C_{AS} \times X_i))}{(-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS})} = 0 \quad (11)$$

RESULTADO 18

Se ha elaborado el PROGRAMA_19, que permite obtener el perfil de la densidad de flujo molar de conversión, así como el factor de efectividad



Tabla 34.

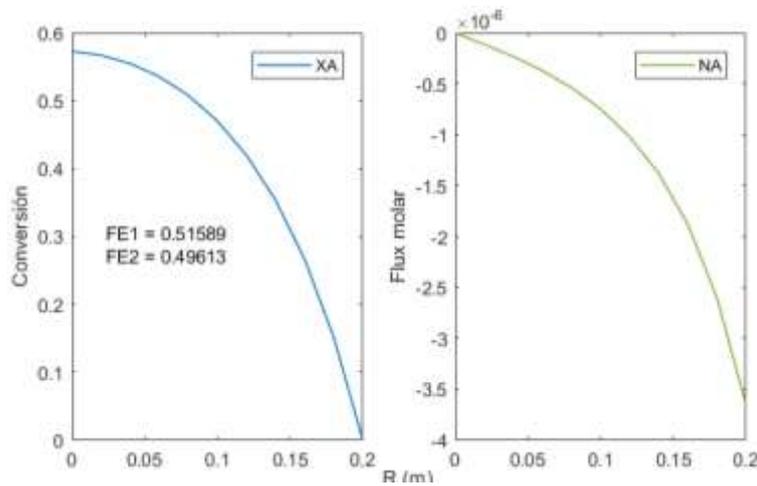
Factor de efectividad de un catalizador cilíndrico obtenido mediante los Métodos B y D

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| MÉTODO V | | 0.5158 | | 0.5674 |

La tabla muestra los valores obtenidos del factor de efectividad a partir de la ejecución del PROGRAMA_19; se observa una discrepancia de los valores numéricos; sin embargo, no hay un valor analítico de referencia para hacer una comparación; sin embargo, es posible afirmar que estos valores son iguales o cercanos al probable valor experimental.

Figura 36.

Perfil de conversión y densidad de flujo molar de un catalizador cilíndrico en función al radio



La figura muestra los perfiles de conversión y de la densidad de flujo molar en función al radio de la partícula; estas graficas fueron obtenidas a partir de la ejecución del PROGRAMA_19

Se puede ajustar la precisión aumentando el número de puntos en la discretización de las ecuaciones diferenciales.

También es posible utilizar el *criterio 2* desarrollado para el sistema de coordenadas rectangulares

En base al *criterio 3*, se procede a plantear los balances de materia por componente y la ley de Fick por cada componente, es decir:

$$\frac{dN_{Ar}}{dr} + \frac{1}{r} N_{Ar} - (-k_1 C_A^2 + k_2 C_B) = 0 \quad (12)$$

$$\frac{dN_{Br}}{dr} + \frac{1}{r} N_{Br} + \frac{1}{2} (-k_1 C_A^2 + k_2 C_B) = 0 \quad (13)$$

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{1}{D_A} \left(\frac{C_A}{C_A + C_B} \times (N_{Ar} + N_{Br}) - N_{Ar} \right) \quad (14)$$

$$\frac{dC_B}{dr} = \frac{1}{D_B} \left(\frac{C_B}{C_A + C_B} \times (N_{Ar} + N_{Br}) - N_{Br} \right) \quad (15)$$

Con las condiciones:

$$r = 0 \quad N_{Ar} = 0 \quad N_{Br} = 0 \quad C_A = ? \quad C_B = ? \quad \eta = 0$$

$$r = R \quad N_{Ar} = ? \quad N_{Br} = ? \quad C_A = C_{AS} \quad C_B = C_{BS} \quad \eta = ?$$

Al igual que en el caso referido al sistema de coordenadas rectangulares, no es posible aplicar el método del disparo, por lo cual se utiliza el método de diferencias finitas.

El factor de efectividad se obtiene mediante los siguientes métodos

- De la solución de (12), (13), (14) y (15), aplicando las ecuaciones (7) que proviene de la resolución del sistema
- De la solución de (12), (13), (14) y (15) aplicando el método integral según la ecuación (8)
- Incorporando la ecuación diferencial del factor de efectividad y resolviendo simultáneamente con (12), (13), (14) y (15).

$$\frac{d\eta}{dr} = \frac{2}{R^2} \frac{(-k_1 C_A^2 + 0.5 \times k_2 \times C_B) \times r}{-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS}} \quad (16)$$

Discretizando la ecuación (12)

$$N_{Ai} - N_{Ai-1} + \frac{1}{i} N_{Ai} - \Delta r \times (-k_1 C_{Ai}^2 + k_2 C_{Bi}) = 0 \quad (17)$$

Discretizando (13)

$$N_{Bi} - N_{Bi-1} + \frac{1}{i} N_{Bi} + \frac{\Delta r}{2} \times (-k_1 C_{Ai}^2 + k_2 C_{Bi}) = 0 \quad (18)$$

Discretizando (14)

$$C_{Ai} - C_{Ai-1} - \frac{\Delta r}{D_A} \left(\frac{C_{Ai}}{C_{Ai} + C_{Bi}} (N_{Ai} + N_{Bi}) - N_{Ai} \right) = 0 \quad (19)$$

Discretizando (15)

$$C_{Bi} - C_{Bi-1} - \frac{\Delta r}{D_B} \left(\frac{C_{Bi}}{C_{Ai} + C_{Bi}} (N_{Bi} + N_{Ai}) - N_{Bi} \right) = 0 \quad (20)$$

Discretizando (16)

$$\eta_i - \eta_{i-1} - \frac{2 \times i \times \Delta r^2}{R^2} \frac{(k_1 C_A^2 - k_2 \times C_B)}{(-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS})} = 0 \quad (21)$$

Se resuelve el sistema con las condiciones dadas previamente

RESULTADO 19

Con los datos de la Tala 35, se obtiene los perfiles de densidad de flujo molar y de concentración, así como el factor de efectividad para los Métodos A y D.

Tabla 35.

Factor de efectividad de un catalizador planar obtenido mediante el PROGRAMA_20

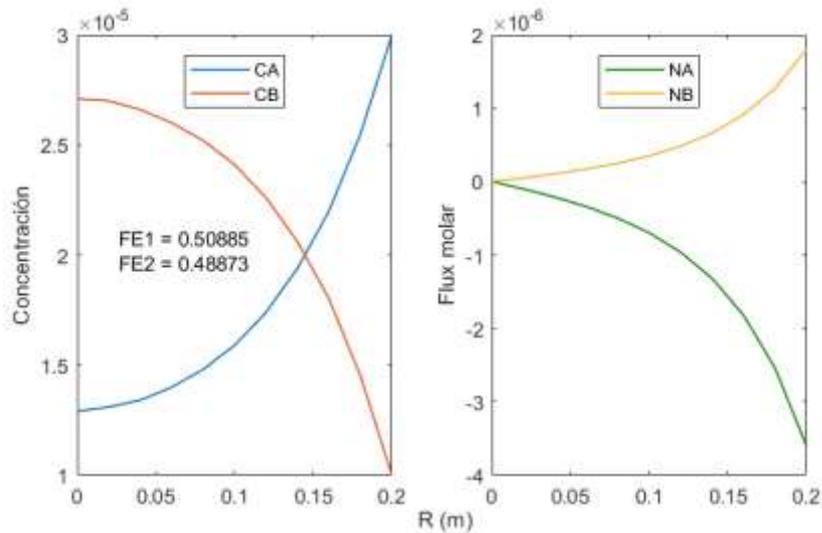
| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|-----------------|----------|---------------|----------|---------------|
| METODO V | | 0.5158 | | 0.4961 |

La tabla adjunta, muestra los valores del factor de efectividad isotérmico en coordenadas cilíndricas, los mismos que fueron obtenidos a partir de la ejecución del PROGRAMA_20



Figura 37.

Perfil de concentración y densidad de flujo molar de A y B en función al radio



La figura muestra los perfiles de concentración y de la densidad de flujo molar de los componentes A y B, obtenido a partir del PROGRAMA_20; estos perfiles son requeridos para el cálculo del factor de efectividad usando los diversos métodos descritos en el Anexo 2

Análisis del factor de efectividad en coordenadas esféricas

Tabla 36.

Datos para el cálculo del factor de efectividad

| | |
|---|--------------------|
| Concentración del componente A en la superficie del catalizador, C_{AS} en (mol/cm ³) | 3×10^{-5} |
| Concentración del componente B en la superficie del catalizador, C_{BS} en (mol/cm ³) | 1×10^{-5} |
| Radio del catalizador en (cm) | 0.20 |
| Constante de velocidad de reacción, k_1 en s ⁻¹ | 8×10^4 |
| Constante de equilibrio, K_c | 6×10^5 |
| Coefficiente de difusión efectivo, D_A en cm ² /s | 0.01 |

Fuente: Brenner et al. (2008)

En base al *criterio 1*, se puede seguir el mismo procedimiento seguido para el caso de coordenadas cilíndricas, es decir:

Balance de materia:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 N_{Ar}) = -k_1 C_A^2 + 0.5 \times k_2 \times C_B \quad (1)$$

La ecuación (1) puede volver a escribirse en términos de la conversión:

$$\frac{dN_{Ar}}{dr} + \frac{2}{r} N_{Ar} = -k_1 C_{AS}^2 (1-X)^2 + k_2 (C_{BS} + 0.5 \times C_{AS} \times X) \quad (2)$$

La ley de Fick expresada en términos de la conversión es:

$$\frac{dX}{dr} = \frac{N_{Ar}}{D_A \times C_{AS}} \times \left(1 - \frac{1}{2} \frac{C_{AS}(1-X)}{C_{BS} + C_{AS}(1-0.5X)}\right) \quad (3)$$

La ecuación diferencial del factor de efectividad, esta dada por:

$$\frac{d\eta}{dr} = \frac{3}{R^3} \frac{(-k_1 C_{AS}^2 (1-X)^2 + k_2 (C_{BS} + 0.5 \times C_{AS} \times X) \times r^2)}{-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS}} \quad (4)$$

Con las siguientes condiciones de frontera

$$r = 0 \quad N_{Ar} = 0 \quad C_A = ? \quad X = ? \quad \eta = 0$$

$$r = R \quad N_{Ar} = ? \quad C_A = C_{AS} \quad X = 0 \quad \eta = ?$$

Aplicación del Método II a la solución de la ecuación diferencial

Las ecuaciones (2), (3) y (4) se resuelven con las siguientes condiciones de frontera dadas, para lo cual se asume el valor de la conversión en el centro de la partícula y se ejecuta el programa hasta lograr que la conversión en la superficie sea igual a cero.

Aplicación del Método V a la solución de la ecuación diferencial

Previamente se realiza la discretización de las ecuaciones (2), (3) y (4). Las ecuaciones (5) y (6) son suficientes para el cálculo del factor de efectividad; sin embargo, la ecuación (7) proporciona dicho valor en forma directa.

$$N_i - N_{i-1} + \frac{2}{i} N_i - \Delta r (k_1 \times C_{AS}^2 (1-X_i)^2 - 0.5 \times k_2 \times C_{AS} \times X_i) = 0 \quad (5)$$



$$X_i - X_{i-1} - \frac{\Delta z \times N_i}{C_{AS} \times D_A} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{C_{AS}(1-X)}{C_{BS} + C_{AS}(1-0.5X)}\right) = 0 \quad (6)$$

$$\eta_i - \eta_{i-1} + \frac{3 \times i^2 \times \Delta r^3}{R^3} \frac{(k_1 C_{AS}^2 (1-X_i)^2 - 0.5 \times k_2 \times C_{AS} \times X_i)}{(-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS})} = 0 \quad (7)$$

A partir de la solución de las ecuaciones (5) y (6) se puede obtener dicho factor usando las ecuaciones (8) y (9)

a) A partir de la solución del sistema anterior por medio de:

$$\eta = \frac{3}{R} \frac{N_{Ar} \Big|_{r=R}}{(-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS})} \quad (8)$$

b) También se puede usar el método integral

$$\eta = \frac{3}{R^3} \frac{\int_0^R (-k_1 C_A^2 + k_2 C_B) \times r^2 \times dr}{(-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS})} \quad (9)$$

RESULTADO 20

Con los datos de la Tabla 36 se ha elaborado el PROGRAMA_21 que permite obtener los perfiles de concentración y de densidad de flujo molar de A (La densidad de flujo molar de B se obtiene por estequiometría), así como el factor de efectividad

Tabla 37.

Factor de efectividad de un catalizador esférico obtenido mediante los Métodos B y D

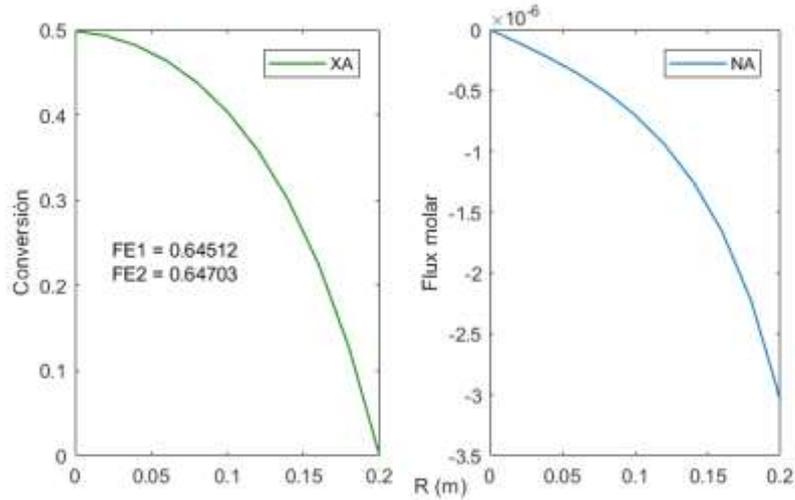
| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|-----------------|----------|---------------|----------|---------------|
| METODO V | | 0.6470 | | 0.6470 |

La tabla muestra los valores obtenidos del factor de efectividad a partir de la ejecución del PROGRAMA_21; se observa una concordancia exacta de los valores numéricos; sin embargo, no hay un valor analítico de referencia para hacer una comparación; sin embargo, es posible afirmar que estos valores son iguales o cercanos al probable valor experimental.



Figura 38.

Perfil de conversión y densidad de flujo molar de A en función al radio



La figura muestra los perfiles de conversión y de densidad de flujo molar del componente A, los mismos que fueron obtenidos a partir de la ejecución del PROGRAMA_21; estos perfiles son requeridos para el cálculo del factor de efectividad.

Tomando en consideración el criterio 3, el procedimiento de solución por el Método (V), es como sigue:

Balance de materia de A y B y la ley de Fick para ambos componentes

$$\frac{dN_{Ar}}{dr} + \frac{1}{r}N_{Ar} - (-k_1C_A^2 + k_2C_B) = 0 \quad (12)$$

$$\frac{dN_{Br}}{dr} + \frac{1}{r}N_{Br} + \frac{1}{2}(-k_1C_A^2 + k_2C_B) = 0 \quad (13)$$

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{1}{D_A} \left(\frac{C_A}{C_A + C_B} \times (N_{Ar} + N_{Br}) - N_{Ar} \right) \quad (14)$$

$$\frac{dC_B}{dr} = \frac{1}{D_B} \left(\frac{C_B}{C_A + C_B} \times (N_{Ar} + N_{Br}) - N_{Br} \right) \quad (15)$$

La ecuación diferencial del factor de efectividad, esta dada por:

$$\frac{d\eta}{dr} = \frac{3}{R^3} \frac{(-k_1C_{AS}^2(1-X)^2 + k_2(C_{BS} + 0.5 \times C_{AS} \times X)) \times r^2}{-k_1C_{AS}^2 + k_2C_{BS}}$$

Con las condiciones:

$$r = 0 \quad N_{Ar} = 0 \quad N_{Br} = 0 \quad C_A = ? \quad C_B = ? \quad \eta = 0$$

$$r = R \quad N_{Ar} = ? \quad N_{Br} = ? \quad C_A = C_{AS} \quad C_B = C_{BS} \quad \eta = ?$$

Para casos más complejos se sugiere el procedimiento expuesto para el sistema de coordenadas rectangulares y cilíndricas que consiste en la aplicación del balance de materia para cada componente, la ley de Fick para cada componente y adicionalmente, la ecuación diferencial para el cálculo del factor de efectividad.

Discretizando la ecuación (12)

$$N_{Ai} - N_{Ai-1} + \frac{1}{i} N_{Ai} - \Delta r \times (-k_1 C_{Ai}^2 + k_2 C_{Bi}) = 0 \quad (17)$$

Discretizando (13)

$$N_{Bi} - N_{Bi-1} + \frac{1}{i} N_{Bi} + \frac{\Delta r}{2} \times (-k_1 C_{Ai}^2 + k_2 C_{Bi}) = 0 \quad (18)$$

Discretizando (14)

$$C_{Ai} - C_{Ai-1} - \frac{\Delta r}{D_A} \left(\frac{C_{Ai}}{C_{Ai} + C_{Bi}} (N_{Ai} + N_{Bi}) - N_{Ai} \right) = 0 \quad (19)$$

Discretizando (15)

$$C_{Bi} - C_{Bi-1} - \frac{\Delta r}{D_B} \left(\frac{C_{Bi}}{C_{Ai} + C_{Bi}} (N_{Bi} + N_{Ai}) - N_{Bi} \right) = 0 \quad (20)$$

Discretizando (16)

$$\eta_i - \eta_{i-1} - \frac{3 \times i^2 \times \Delta r^3}{R^3} \frac{(k_1 C_{Ai}^2 - k_2 \times C_{Bi})}{(-k_1 C_{AS}^2 + k_2 C_{BS})} = 0 \quad (21)$$

Se resuelve el sistema con las condiciones dadas.



RESULTADO 21

Con los datos de la Tabla 36. Se ha obtenido obtenido los perfiles de concentración y densidad de flujo molar, así como el factor de efectividad por los Métodos B y D.

Tabla 38.

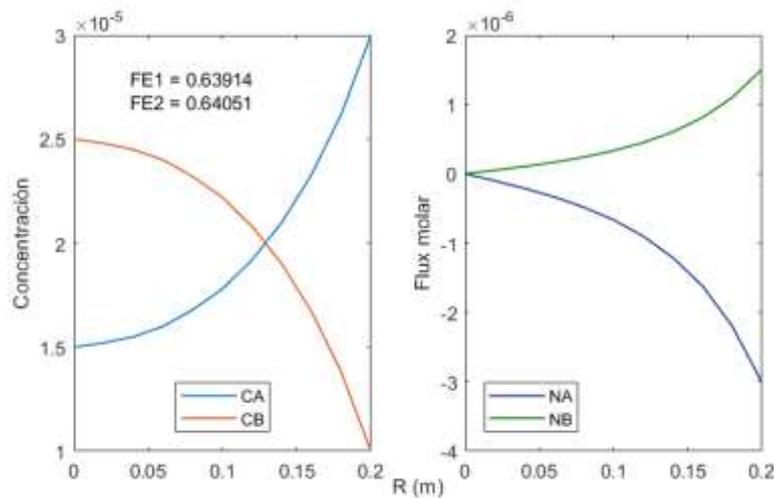
Factor de efectividad obtenido mediante la aplicación de los Métodos B y D

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|-----------------|----------|---------------|----------|---------------|
| METODO V | | 0.6391 | | 0.6405 |

La tabla muestra el factor de efectividad obtenido por dos métodos, la misma que fue obtenida a partir de la ejecución del PROGRAMA_22; se observa una discrepancia razonable en los valores numéricos, a pesar de utilizar métodos diferentes de calculo.

Figura 39.

Perfil de concentración y densidad de flujo molar de un catalizador esférico en función al radio



Las figuras muestran los perfiles de concentración y densidad de flujo molar de los componentes A y B, las mismas que fueron obtenidas a partir de la ejecución del PROGRAMA_22.

5.3.4. Factor de efectividad no isotermico en regimen estacionario.

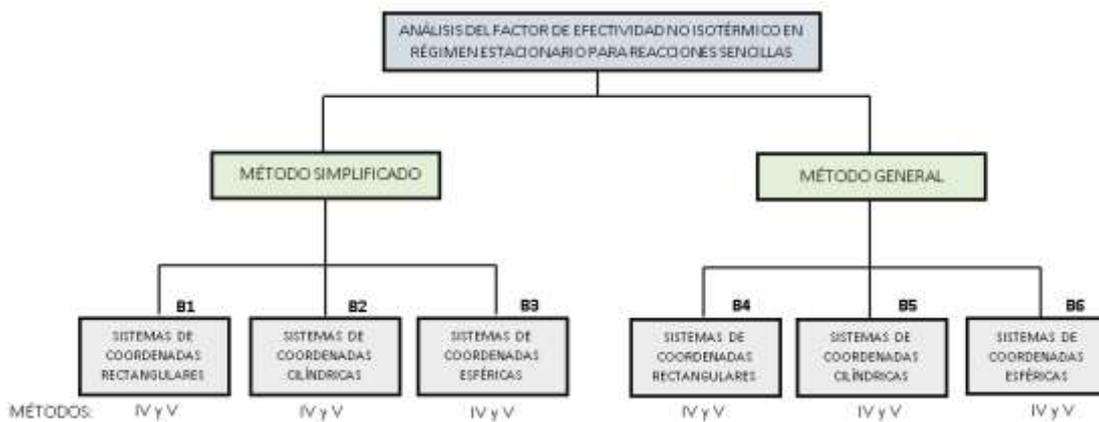
Se realiza un análisis completo de los métodos de solución de los modelos propuestos usando el procedimiento simplificado, que permite obviar la aplicación del balance de energía de manera formal y en su lugar utiliza una relación sencilla y el procedimiento general que involucra la aplicación de los

balances de materia y energía de manera formal. Para tal efecto, se utilizan los parámetros generales de la Tabla 36 y Tabla 37

Un esquema del desarrollo del ordenamiento matemático y del calculo del factor de efectividad se muestra en la Figura:

Figura 40.

Análisis del factor de efectividad no isotérmico en régimen estacionario para reacciones sencillas



Fuente: Elaborado por el autor

Tabla 39.

Información general para el cálculo del factor de efectividad de una cinética de pseudo primer orden en condiciones no isotérmicas

| | |
|-------------------------------|--|
| Tipo de reacción | Elemental |
| Orden de reacción | Pseudo primer orden |
| Reacción | $A \xrightarrow{k} B$ |
| Expresión cinética | $r_A = -k(T) \times C_A$ $k(T) = k_0 \exp(-E / (R \times T))$ $k(T) = k(T_s) \times \exp[-\varepsilon(T_s / T) - 1]$ |
| Condición térmica | No isotérmica |
| Planteamiento de la solución: | Método simplificado Método general |
| Método de solución | Método de solución IV y V |

Tabla 40.

Modelo físico asociado al cálculo del factor de efectividad no isotérmico de reacciones sencillas

| | Coordenadas rectangulares | Coordenadas cilíndricas | Coordenadas esféricas |
|-----------------------------------|---|---|---|
| Balance de materia | $\frac{dN_{Az}}{dz} = r_A$ | $\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (rN_{Ar}) = r_A$ | $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 N_{Ar}) = r_A$ |
| Ley de Fick | $N_{Az} = -D_A \times \frac{dC_A}{dz}$ | $N_{Ar} = -D_A \times \frac{dC_A}{dr}$ | $N_{Ar} = -D_A \times \frac{dC_A}{dr}$ |
| Balance de energía | $\frac{dq_z}{dz} = \Delta H_R \times r_A$ | $\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (rq_r) = \Delta H_R \times r_A$ | $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 q_r) = \Delta H_R \times r_A$ |
| Ley de Fourier | $q_z = -k \frac{dT}{dz}$ | $q_r = -k \frac{dT}{dr}$ | $q_r = -k \frac{dT}{dr}$ |
| Condiciones de frontera | $z=0 \quad \frac{dC_A}{dz} = 0 \quad N_{Az} = 0 \quad C_A = ?$ $z=L \quad C_A = C_{AS} \quad N_{Az} = ?$ $z=0 \quad \frac{dT}{dz} = 0 \quad q_z = 0 \quad T = ?$ $z=L \quad T = T_s \quad q_z = ?$ | $r=0 \quad \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad N_{Ar} = 0 \quad C_A = ?$ $r=R \quad C_A = C_{AS} \quad N_{Ar} = ?$ $r=0 \quad \frac{dT}{dr} = 0 \quad q_r = 0 \quad T = ?$ $r=R \quad T = T_s \quad q_r = ?$ | $r=0 \quad \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad N_{Ar} = 0 \quad C_A = ?$ $r=R \quad C_A = C_{AS} \quad N_{Ar} = ?$ $r=0 \quad \frac{dT}{dr} = 0 \quad q_r = 0 \quad T = ?$ $r=R \quad T = T_s \quad q_r = ?$ |
| Solución del modelo | Métodos IV y V | Métodos IV y V | Método IV y V |
| Cálculo del factor de efectividad | Método B, C y D | Métodos B, C y D | Métodos B, C y D |

La tabla muestra las ecuaciones de balance de materia y energía y sus condiciones de frontera en los tres sistemas de coordenadas; asimismo, muestra la s leyes de Fick y Fourier y los métodos de solución de los modelos y el calculo del factor de efectividad.

5.3.5. Análisis del factor de efectividad no isotermico usando el metodo simplificado

Sistema de coordenadas rectangulares

Aplicación del Método IV a la solución de la ecuación diferencial

Para reacciones de primer orden o pseudo primer orden se procede del siguiente modo.

Balance de materia

$$\frac{dN_{Az}}{dz} = -k(T) \times C_A \quad (1)$$

Ley de Fick

$$N_{Az} = -D_{Ae} \frac{dC_A}{dz} \quad (2)$$

Reemplazando (2) en (1)

$$\frac{d}{dz} \left(-D_A \frac{dC_A}{dz} \right) = -k(T) \times C_A \quad (3)$$

La simplificación de la ecuación (3) conduce a:

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{k(T)}{D_A} \times C_A \quad (4)$$

La constante especifica de velocidad de reacción está dada por:

$$k(T) = k(T_s) \times \exp[-\varepsilon(T_s / T) - 1] \quad (5)$$

Con $\varepsilon = E / (R \times T_s)$; asimismo el módulo de Thiele se puede expresar como:

$$\phi = L(k(T_s) / D_A)^{0.5} \text{ y } \frac{\phi^2}{L^2} = \frac{k(T_s)}{D_A}$$

ε : Numero de Arrhenius

E : Energía de activación

ϕ : Modulo de Thiele

β : Numero de Pratter

T_s : Temperatura de la superficie

Con estos cambios, la ecuación (4) se transforma en:

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{\phi^2}{L^2} \times \exp[-\varepsilon(T_s / T - 1)] \times C_A = 0 \quad (6)$$



Dado que el método es simplificado, el balance de energía se presenta de la siguiente forma:

$$q_z = -\Delta H_R \times N_{AZ} \quad (7)$$

Usando las leyes de Fourier y de Fick respectivamente:

$$-k \frac{dT}{dz} = -\Delta H_R \times \frac{dC_A}{dz} \quad (8)$$

Integrando la ecuación (8)

$$T = T_S + \frac{\Delta H_R}{k_e} \times D_{Ae} (C_A - C_{AS}) \quad (9)$$

Reacomodando la ecuación (9)

$$T = T_S + \frac{\Delta H_R \times D_{Ae}}{k_e} \times C_A \times \frac{T_S}{T_S} \times \frac{C_{AS}}{C_{AS}} - \frac{\Delta H_R \times D_{Ae}}{k_e} \times C_A \times \frac{T_S}{T_S} \quad (10)$$

$$T = T_S \times (1 - \beta) + \beta \times \frac{T_S}{C_{AS}} \times C_A \quad (11)$$

Hacemos el siguiente cambio de variable:

$$\beta = \frac{\Delta H_R \times D_{Ae}}{k_e} \times \frac{C_{AS}}{T_S} \quad (12)$$

Reemplazando (12) en (11)

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{\phi^2}{L^2} \times \exp \left[-\varepsilon \left(T_S \left(T_S + \beta \times T_S \times \frac{C_A}{C_{AS}} - \beta \times T_S \right) \right)^{-1} - 1 \right] \times C_A = 0 \quad (13)$$

La ecuación (13) puede ser simplificada del siguiente modo:

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{\phi^2}{L^2} \times \exp \left[-\varepsilon \left(1 + \beta_S \times \frac{C_A}{C_{AS}} - \beta \right)^{-1} - 1 \right] \times C_A = 0 \quad (14)$$

Las condiciones de frontera son:

$$z = 0 \quad \frac{dC_A}{dz} = 0 \quad T = ?$$

$$z = L \quad C_A = C_{AS} \quad T = T_S$$

Discretizando la ecuación (13)

$$C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1} - \frac{\phi^2}{L^2} \times \Delta z^2 \times \exp \left(-\varepsilon \left(1 + \beta_S \times \frac{C_i}{C_{AS}} - \beta \right)^{-1} - 1 \right) \times C_i \quad (15)$$

La ecuación (15) se expande desde i=0 hasta i=9



$$i = 0 \quad C_1 - 2C_0 + C_{-1} - \frac{\phi^2}{L^2} \times \Delta z^2 \times \exp(-\varepsilon(1 + \beta_S \times \frac{C_0}{C_{AS}} - \beta)^{-1} - 1) \times C_0 \quad (15.1)$$

Con $C_{-1} = C_0$ debido a la primera condición de frontera

$$i = 1 \quad C_2 - 2C_1 + C_0 - \frac{\phi^2}{L^2} \times \Delta z^2 \times \exp(-\varepsilon(1 + \beta_S \times \frac{C_1}{C_{AS}} - \beta)^{-1} - 1) \times C_1 \quad (15.2)$$

$$i = 2 \quad C_3 - 2C_2 + C_1 - \frac{\phi^2}{L^2} \times \Delta z^2 \times \exp(-\varepsilon(1 + \beta_S \times \frac{C_2}{C_{AS}} - \beta)^{-1} - 1) \times C_2 \quad (15.3)$$

Y así sucesivamente:

$$i = 9 \quad C_{10} - 2C_9 + C_8 - \frac{\phi^2}{L^2} \times \Delta z^2 \times \exp(-\varepsilon(1 + \beta_S \times \frac{C_9}{C_{AS}} - \beta)^{-1} - 1) \times C_9 \quad (15.10)$$

Con $C_{10} = C_{AS}$

El perfil de temperatura se obtiene a partir de la ecuación (9)

$$T_i = T_S + \frac{\Delta H_R \times D_{Ae}}{k_e} (C_i - C_{AS})$$

El factor de efectividad se calcula usando los métodos B, C o D

Para implementar el método B se debe calcular la derivada de la concentración en la superficie de la partícula, lo cual permitirá obtener la densidad de flujo molar, es decir:

$$N_{AZ}|_{Z=L} = -D_{Ae} \left. \frac{dC_A}{dz} \right|_{Z=L} \quad (16)$$

Luego, el factor de efectividad esta dado por:

$$\eta = \frac{1}{L} \frac{N_{AZ}|_{Z=L}}{r_A(s)} \quad (17)$$

$r_A(s)$: Es la velocidad de reacción en la superficie del catalizador

La implementación del método C se prosigue del siguiente modo:

$$\eta = \frac{\int_0^L k(T) \times C_A \times S \times dz}{k(T_S) \times C_{AS} \times S \times L} = \frac{\int_0^L k(T_S) \times \exp(-\varepsilon(T_S / T - 1)) \times C_A \times S \times dz}{k(T_S) \times C_{AS} \times S \times L} \quad (18)$$

Simplificando se tiene:



$$\eta = \frac{\int_0^L \exp(-\varepsilon(T_s / T - 1)) \times C_A \times dz}{C_{AS} S \times L} \quad (19)$$

El método diferencia puede ser implementado a partir de la ecuación (23)

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{\exp(-\varepsilon(T_s / T - 1)) \times C_A}{C_{AS} \times L} \quad (20)$$

La ecuación (19), se discretiza siguiendo los procedimientos anteriores de diferencia regresiva, es decir

$$\eta_i - \eta_{i-1} - \Delta z \frac{\exp(-\varepsilon(T_s / T_i - 1)) \times C_i}{C_{AS} \times L} = 0 \quad (21)$$

Con la condición $\eta(0) = 0$

La ecuación (20) también se puede discretizar mediante el concepto de diferencia central, que en teoría es mas exacta que la diferencia regresiva.

$$\eta_{i+1} - \eta_{i-1} - 2\Delta z \frac{\exp(-\varepsilon(T_s / T_i - 1)) \times C_i}{C_{AS} \times L} = 0 \quad (22)$$

Cabe señalar que para el primer punto es recomendable hacer una modificación y utilizar el siguiente esquema:

$$i = 0 \quad -3\eta_0 + \eta_1 - \eta_2 - 2\Delta z \frac{\exp(-\varepsilon(T_s / T_0 - 1)) \times C_0}{C_{AS} \times L} = 0 \quad (22.1)$$

$$i = 1 \quad \eta_2 - \eta_0 - 2\Delta z \frac{\exp(-\varepsilon(T_s / T_1 - 1)) \times C_1}{C_{AS} \times L} = 0 \quad (22.2)$$

$$i = 2 \quad \eta_3 - \eta_1 - 2\Delta z \frac{\exp(-\varepsilon(T_s / T_2 - 1)) \times C_2}{C_{AS} \times L} = 0 \quad (22.3)$$

Se continua del mismo modo hasta $i=8$

$$i = 8 \quad \eta_9 - \eta_7 - 2\Delta z \frac{\exp(-\varepsilon(T_s / T_8 - 1)) \times C_8}{C_{AS} \times L} = 0 \quad (22.9)$$

El valor del factor de eficiencia en el ultimo punto, se calcula mediante:

$$\eta_{10} = (4\eta_9 - \eta_8) / 3$$

Se resuelve simultáneamente la ecuación (14) proveniente del balance de materia juntamente con la ecuación (21) o (22) expandidas.



Tabla 41.

Datos para la ejecución del programa en coordenadas rectangulares

| | |
|--|--------------------------------------|
| Longitud de difusión en el interior de la partícula | 0.01 m |
| Concentración del gas en la superficie de la partícula | 0.01 mol/L |
| Entalpia de reacción | ±80000000 KJ/mol |
| Coeficiente de difusión efectiva | 1x10 ⁻⁶ m ² /s |
| Conductividad térmica efectiva | 0.02W/m oC |
| Temperatura del gas en la superficie de la partícula | 400 K |
| Numero de Arrhenius | 30 |

Fuente: Brenner et al. (2008)

RESULTADO 22

Se ha elaborado el PROGRAMA_23 que permite obtener los perfiles de concentración y temperatura dentro de la partícula de catalizador. El modelo ha sido resuelto usando el Método IV y el factor de efectividad se ha evaluado mediante los métodos C y D. Se ha considerado una reacción exotérmica ($\beta = -1$) y una reacción endotérmica ($\beta = 1$).

Tabla 42.

Factor de efectividad endotérmico y exotérmico de un catalizador planar obtenido mediante los Métodos C y D

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|-----------|----------|----------|----------|---|
| MÉTODO IV | | | 0.5708 | 0.5868 ¹ - 0.5582 ² |
| | | | 1.8307 | 1.8282 ¹ - 1.7102 ² |

¹Calculado con la diferencia regresiva

² Calculado con la diferencia central

----- **Proceso endotérmico**

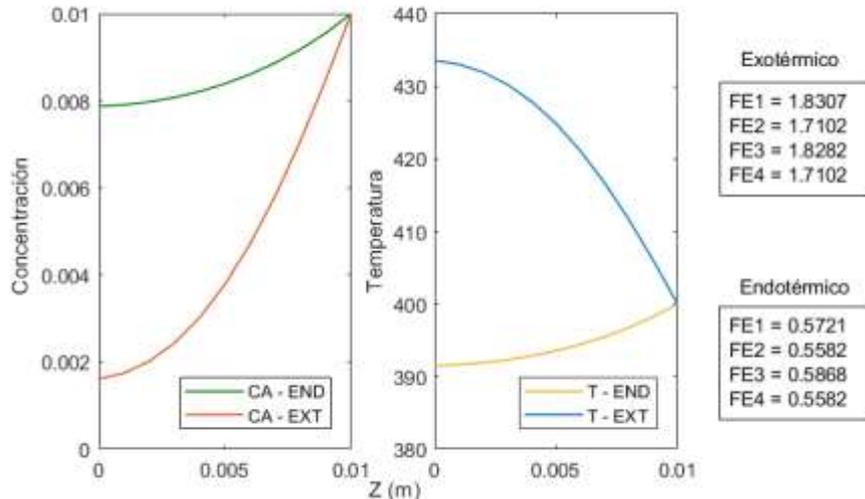
----- **Proceso exotérmico**

La tabla muestra el factor de efectividad de un catalizador planar obtenida a partir de la ejecución del PROGRAMA_23; las ecuaciones del modelo fueron previamente parametrizadas en términos de los números adimensionales. De esta manera, un mismo programa puede ser utilizado tanto para una reacción endotérmica como para una reacción exotérmica.



Figura 41.

Perfil de concentración y temperatura para un proceso exotérmico y endotérmico en un catalizador planar



Las figuras muestran los perfiles de concentración y de temperatura obtenido por diversos métodos, los mismos que fueron elaborados a partir de la ejecución del PROGRAMA_23. Se observa para un mismo sistema la diferencia de concentraciones y temperatura obtenidas al considerarlo como endotérmico o exotérmico.

Aplicación del Método V a la solución de la ecuación diferencial

En este método, no es posible parametrizar las constantes como, por ejemplo, obtener la constante β , el módulo de Thiele (aunque este último parámetro se podría utilizar; sin embargo, se requiere de la introducción del coeficiente de difusión), pues las ecuaciones planteadas no lo permiten.

Balance de materia:

$$\frac{dN_{AZ}}{dz} = -k(T_s) \exp(-\varepsilon / (T_s / T - 1)) \times C_A \quad (1)$$

$$\frac{dN_{AZ}}{dz} = -D_A \frac{\phi^2}{L^2} \times \exp(-\varepsilon / (T_s / T - 1)) \times C_A$$

Ley de Fick

$$N_{AZ} = -D_A \frac{dC_A}{dz} \quad (2)$$

Balance de energía aproximado

$$q_z = -\Delta H_R \times N_{AZ} \quad (3)$$

Utilizando la ley de Fourier y reemplazando (2) en (3)

$$-k_e \frac{dT}{dz} = -\Delta H_R \times D_A \frac{dC_A}{dz} \quad (4)$$

Integrando la ecuación (4) e introduciendo términos

$$T = T_S + \frac{\Delta H_R \times D_{Ae}}{k_e} \times C_A \times \frac{T_S}{T_S} \times \frac{C_{AS}}{C_{AS}} - \frac{\Delta H_R \times D_{Ae}}{k_e} \times C_A \times \frac{T_S}{T_S} \quad (5)$$

Las constantes pueden ser reagrupadas para obtener

$$\beta = \frac{\Delta H_R \times D_{Ae}}{k_e} \times \frac{C_{AS}}{T_S} \quad (6)$$

Luego, se obtiene:

$$T = T_S \times (1 - \beta) + \beta \times \frac{T_S}{C_{AS}} \times C_A \quad (7)$$

Se resuelve simultáneamente las ecuaciones (1), (2) y (7)

Discretizando (1)

$$N_i - N_{i-1} + \Delta z \times k_0 \exp(-E / (RT_i)) \times C_A = 0 \quad (8)$$

En este ítem E representa la energía de activación; no es el número de Arrhenius

Discretizando la ecuación (2)

$$C_i - C_{i-1} + \Delta z \frac{N_i}{D_A} = 0 \quad (9)$$

A partir de la ecuación (5) se tiene:

$$T_{i+1} = T_S (1 - \beta) + \beta \times \frac{T_S}{C_{AS}} \times C_i \quad (10)$$



Se resuelve simultáneamente el sistema conformado por las ecuaciones (8), (9) y (10) con las condiciones:

$$z = 0 \quad N = 0 \quad C_A = ? \quad q_z = 0 \quad T = ?$$

$$z = L \quad N = ? \quad C_A = C_{AS} \quad q_z = ? \quad T = T_S$$

El factor de efectividad se obtiene mediante el Método B, que previamente consiste en resolver el sistema anterior y usar la ecuación (11)

$$\eta = \frac{1}{L} \frac{N_{AS}}{k(T_S) \exp(-\varepsilon / (T_S / T - 1)) \times C_{AS}} = \frac{1}{L} \frac{N_{AS}}{k(T_S) \times C_{AS}} \quad (11)$$

Mediante el Método C:

$$\eta = \frac{\int_0^L \exp(-\varepsilon(T_S / T - 1)) \times C_A \times dz}{C_{AS} \times L} \quad (12)$$

Con la relación de temperaturas dada por:

$$\frac{T_S}{T} = (1 + \beta \times \frac{C_A}{C_{AS}} - \beta)^{-1} \quad (13)$$

Mediante el método D:

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{\exp(-\varepsilon(T_S / T - 1)) \times C_A}{C_{AS} \times L} \quad (14)$$

Se discretiza la ecuación (14) y se resuelve simultáneamente con las ecuaciones (8), (9) y (10)

RESULTADO 23

Se ha obtenido el factor de efectividad de un proceso endotérmico y exotérmico de un catalizador planar, así como los respectivos perfiles de temperatura y concentración



Tabla 43.

Factor de efectividad obtenida mediante los Métodos B, C y D

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|-----------------|----------|---------------|---------------|---|
| MÉTODO V | | 0.5881 | 0.5832 | 0.5357¹- 0.6237² |
| | | 1.7829 | 1.8161 | 1.7315¹- 1.6989² |

¹Calculado con la diferencia regresiva

² Calculado con la diferencia central

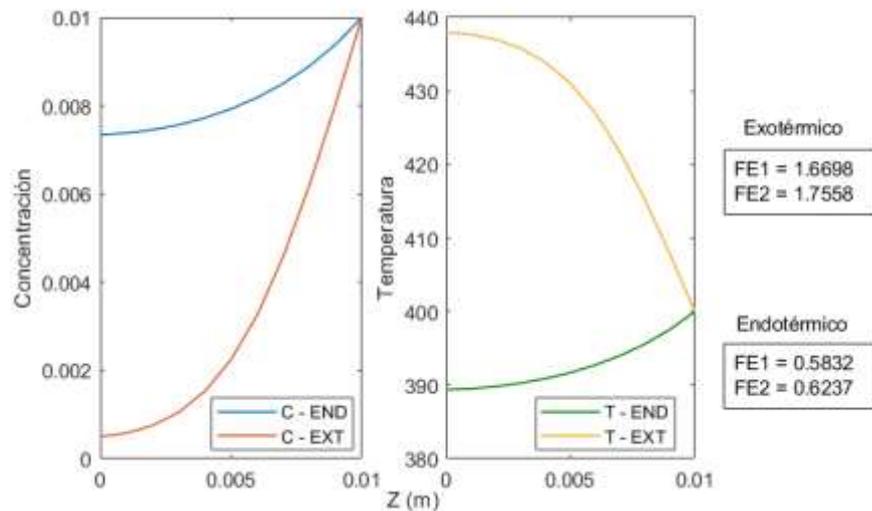
----- **Proceso endotérmico**

----- **Proceso exotérmico**

En la tabla se observa que se ha utilizado el método V para la solución del modelo y los métodos B, C y D para el calculo del factor de efectividad en condiciones no isotérmicas; los valores numéricos permiten notar las discrepancias debido a la aplicación de los diferentes métodos.

Figura 42.

Perfil de concentración y temperatura de un catalizador planar en condiciones exotérmicas y endotérmicas



Las figuras muestran los perfiles de concentración y temperatura para sistemas endotérmicos y exotérmicos, en un sistema de coordenadas rectangulares; estos perfiles son necesarios para la obtención de los factores de efectividad y fueron obtenidos a partir de la ejecución del PROGRAMA_24

Sistema de coordenadas cilíndricas

Aplicación del Método IV a la solución de la ecuación diferencial

Aplicable a sistemas de pseudo primer orden u orden superior e irreversibles

Balance de materia

$$\frac{1}{r} \frac{d(rN_{Ar})}{dr} = -k(T) \times C_A \quad (1)$$

Ley de Fick

$$N_{Ar} = -D_A \frac{dC_A}{dz} \quad (2)$$

Reemplazando (2) en (1)

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (-D_A r \frac{dC_A}{dr}) = -k(T) \times C_A \quad (3)$$

La constante de velocidad de reacción está dada por:

$$k(T) = k(T_S) \times \exp[-\varepsilon(T_S / T - 1)] \quad (4)$$

Reemplazando (4) en (3) y derivando

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dC_A}{dr} - \frac{k(T_S)}{D_A} \times \exp(-\varepsilon(T_S / T_i - 1)) \times C_A \quad (5)$$

Definimos el módulo de Thiele como: $\phi = R(k(T_S) / D_A)^{0.5}$, en consecuencia se

puede esta expresión conduce a: $\frac{\phi^2}{L^2} = \frac{k(T_S)}{D_A}$, con lo cual (5) se transforma en:

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dC_A}{dr} - \frac{\phi^2}{R^2} \times \exp(-\varepsilon(T_S / T_i - 1)) \times C_A \quad (6)$$

De la ecuación (11) del ítem anterior, se tiene:

$$T = T_S \times (1 - \beta) + \beta \times \frac{T_S}{C_{AS}} \times C_A \quad (7)$$



Reemplazando (7) en (6)

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dC_A}{dr} - \frac{\phi^2}{R^2} \times \exp \left[-\varepsilon \left(T_S \times (T_S + \beta \times T_S \times \frac{C_A}{C_{AS}} - \beta \times T_S)^{-1} - 1 \right) \right] \times C_A = 0 \quad (8)$$

Simplificando la ecuación (8)

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dC_A}{dr} - \frac{\phi^2}{R^2} \times \exp \left[-\varepsilon \left(1 + \beta_S \times \frac{C_A}{C_{AS}} - \beta \right)^{-1} - 1 \right] \times C_A = 0 \quad (9)$$

La ecuación (9) es una ecuación diferencial de segundo orden, se resuelve usando el Método IV, con las condiciones de frontera siguientes:

$$r = 0 \quad \frac{dC_A}{dz} = 0 \quad T = ? \quad \text{y} \quad r = R \quad C_{10} = C_{AS} \quad T = T_S$$

Cuando $r=0$, se aplica el Teorema de L'Hospital y se tiene a partir de (9)

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} - \frac{\phi^2}{2R^2} \times \exp \left[-\varepsilon \left(1 + \beta_S \times \frac{C_A}{C_{AS}} - \beta \right)^{-1} - 1 \right] \times C_A = 0 \quad (10)$$

Discretizando (10)

$$C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1} - \frac{\phi^2}{2R^2} \times \Delta r^2 \times \exp(-\varepsilon(1 + \beta_S \times \frac{C_i}{C_{AS}} - \beta)^{-1} - 1) \times C_i \quad (11)$$

Para $i = 0$

$$i = 0 \quad C_1 - 2C_0 + C_{-1} - \frac{\phi^2}{2R^2} \times \Delta r^2 \times \exp(-\varepsilon(1 + \beta_S \times \frac{C_0}{C_{AS}} - \beta)^{-1} - 1) \times C_0 \quad (12)$$

De la primera condición se tiene: $C_{-1} = C_0$

Ahora cuando $i \neq 0$

$$C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1} + \frac{1}{i}(C_i - C_{i-1}) + \frac{\phi^2}{R^2} \times \Delta r^2 \times \exp(-\varepsilon(1 + \beta_S \times \frac{C_i}{C_{AS}} - \beta)^{-1} - 1) \times C_i \quad (13)$$

Se expande la ecuación (13)

$$i = 1 \quad C_2 - 2C_1 + C_0 + \frac{1}{1}(C_1 - C_0) + \frac{\phi^2}{R^2} \times \Delta r^2 \times \exp(-\varepsilon(1 + \beta_S \times \frac{C_1}{C_{AS}} - \beta)^{-1} - 1) \times C_1 \quad (13.1)$$

$$i = 2 \quad C_3 - 2C_2 + C_1 + \frac{1}{2}(C_2 - C_1) + \frac{\phi^2}{R^2} \times \Delta r^2 \times \exp(-\varepsilon(1 + \beta_S \times \frac{C_2}{C_{AS}} - \beta)^{-1} - 1) \times C_2 \quad (13.2)$$

Y así sucesivamente



$$i = 9 \quad C_{10} - 2C_9 + C_8 + \frac{1}{9}(C_9 - C_8) + \frac{\phi^2}{R^2} \times \Delta r^2 \times \exp(-\varepsilon(1 + \beta \times \frac{C_9}{C_{AS}} - \beta)^{-1} - 1) \times C_9 \quad (13.9)$$

Por la segunda condición de frontera se tiene $C_{10} = C_{AS}$

Este conjunto de ecuaciones permite calcular el perfil de concentraciones a lo largo del radio del catalizador. El perfil de temperatura se calcula con la ecuación (7)

$$\eta = \frac{\int_0^R k(T) \times C_A \times 2\pi r L \times dr}{k(T_S) \times C_{AS} \pi R^2 \times L} = 2 \frac{\int_0^R k(T_S) \times \exp(-\varepsilon(T_S / T - 1)) \times C_A \times r \times dr}{k(T_S) \times C_{AS} R^2} \quad (14)$$

Cuya simplificación conduce a:

$$\eta = \frac{2}{C_{AS} R^2} \int_0^R \exp(-\varepsilon(T_S / T - 1)) \times C_A \times r \times dr \quad (15)$$

La ecuación (15) se obtiene por integración numérica, es decir, implementando el Método C.

El factor de efectividad también se puede obtener mediante el método de ecuaciones diferenciales (Método D), la cual previamente se obtiene por derivación de la ecuación (15), es decir:

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{2}{R^2 C_{AS}} \exp(-\varepsilon(1 + \beta \times \frac{C_i}{C_{AS}} - \beta)^{-1} - 1) \times C_A \times r \quad (16)$$

La discretización se procede por diferencia regresiva del siguiente modo:

$$\eta_i - \eta_{i-1} - \frac{2\Delta r}{R^2 C_{AS}} \exp(-\varepsilon(1 + \beta \times \frac{C_i}{C_{AS}} - \beta)^{-1} - 1) \times C_i \times i\Delta r = 0 \quad (17)$$

También para poder mejorar la precisión es posible utilizar la diferencia central

$$i = 1 \quad -3\eta_0 + \eta_1 - \eta_2 - \frac{2 \times 2\Delta r}{R^2 C_{AS}} \exp(-\varepsilon(1 + \beta \times \frac{C_1}{C_{AS}} - \beta)^{-1} - 1) \times C_1 \times (1 \times \Delta r) = 0 \quad (17.1)$$

$$i = 2 \quad \eta_2 - \eta_0 - \frac{2 \times 2\Delta r}{R^2 C_{AS}} \exp(-\varepsilon(1 + \beta \times \frac{C_2}{C_{AS}} - \beta)^{-1} - 1) \times C_2 \times (2 \times \Delta r) = 0 \quad (17.2)$$

$$i = 3 \quad \eta_3 - \eta_1 - \frac{2 \times 2\Delta r}{R^2 C_{AS}} \exp(-\varepsilon(1 + \beta \times \frac{C_3}{C_{AS}} - \beta)^{-1} - 1) \times C_3 \times (3 \times \Delta r) = 0 \quad (17.3)$$

Y así sucesivamente



$$i=9 \quad \eta_9 - \eta_7 - \frac{2 \times 2 \Delta r}{R^2 C_{AS}} \exp\left(-\varepsilon \left(1 + \beta \times \frac{C_9}{C_{AS}} - \beta\right)^{-1} - 1\right) \times C_9 \times (9 \times \Delta r) = 0 \quad (17.9)$$

El ultimo valor se calcula mediante:

$$\eta_{10} = (4\eta_9 - \eta_8) / 3$$

Tabla 44.

Datos para la ejecución del programa en coordenadas cilíndricas

| | |
|--|--------------------------------------|
| Radio de la partícula (longitud de difusión) | 0.01 m |
| Concentración del gas en la superficie de la partícula | 0.01 mol/L |
| Entalpia de reacción | ±80000000 KJ/mol |
| Coeficiente de difusión efectiva | 1x10 ⁻⁶ m ² /s |
| Conductividad térmica efectiva | 0.02W/m oC |
| Temperatura del gas en la superficie de la partícula | 400 K |
| Numero de Arrhenius | 30 |

Fuente: Brenner et al. (2008)

RESULTADO 24

Se ha elaborado el PROGRAMA_25 que permite obtener los perfiles de concentración y temperatura y el factor de efectividad por los métodos C y D; es este último caso se ha utilizado la discretización mediante la diferencia central descrita anteriormente.

Se considera previamente una reacción endotérmica; se ha acondicionado los datos que permiten obtener un parámetro β positivo.

Nota para lograr que el sistema sea endotérmico se hace ΔH_R positivo y para una reacción exotérmica ΔH_R se considera negativa.



Tabla 45.

Factor de efectividad de un catalizador cilíndrico para un proceso endotérmico y exotérmico obtenido mediante los Métodos C y D

| | Método A | Método B | Método C | Método C |
|------------------|----------|----------|---------------|---|
| MÉTODO IV | | | 0.5832 | 0.5357¹- 0.6237² |
| | | | 1.6698 | 1.6519¹- 1.7557² |

¹Calculado con la diferencia regresiva

² Calculado con la diferencia central

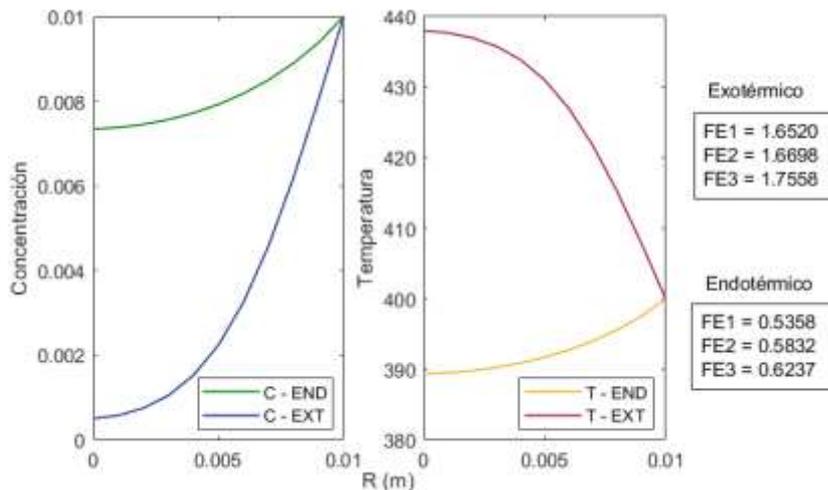
----- **Proceso endotérmico**

----- **Proceso exotérmico**

La tabla muestra la solución del sistema de ecuaciones diferenciales usando el Método IV y el factor de efectividad en condiciones no isotérmicas; en el Método D se ha utilizado en la discretización tanto la diferencia regresiva como la diferencia central; dichos valores fueron calculados a partir de la ejecución del PROGRAMA_25

Figura 43.

Perfil de concentración y temperatura en condiciones endotérmicas y exotérmicas para un catalizador cilíndrico



Las figuras muestran los perfiles de concentración y temperatura en función del radio de la partícula para una reacción endotérmica y exotérmica; estos perfiles son necesarios para el cálculo del factor de efectividad; estos gráficos han sido elaborados a partir de la ejecución del PROGRAMA_25.

Aplicación del Método V a la solución de la ecuación diferencial

Balance de materia

$$\frac{1}{r} \frac{d(rN_{Ar})}{dr} = -k(T_S) \exp(-\varepsilon / (T_S / T - 1)) \times C_A \quad (1)$$

Ley de Fick

$$N_{Ar} = -D_A \frac{dC_A}{dr} \quad (2)$$

Discretizando la ecuación (1)

$$N_i - N_{i-1} + \frac{1}{i} N_i + \Delta r \times k(T_S) \exp(-\varepsilon / (T_S / T_i - 1)) \times C_A = 0 \quad (3)$$

Discretizando la ecuación (2)

$$C_i - C_{i-1} + \Delta r \frac{N_i}{D_A} = 0 \quad (4)$$

De los ítems anteriores se tiene:

$$T_{i+1} = T_S (1 - \beta) + \beta \times \frac{T_S}{C_{AS}} \times C_i \quad (5)$$

Se resuelve simultáneamente las ecuaciones (3), (4) y (5)

El factor de efectividad se obtiene mediante el Método B

$$\eta = \frac{2}{R} \frac{N_{AS}}{k(T_S) \exp(-\varepsilon / (T_S / T - 1)) \times C_{AS}} = \frac{2}{R} \frac{N_{AS}}{k(T_S) \times C_{AS}} \quad (6)$$

Mediante el Método C

$$\eta = \frac{2}{R^2} \frac{\int_0^L \exp(-\varepsilon(T_S / T - 1)) \times C_A \times r dr}{C_{AS}} \quad (7)$$

Mediante el Método D



$$\frac{d\eta}{dr} = \frac{2}{R^2} \frac{\exp(-\varepsilon(T_s/T-1)) \times C_A \times r}{C_{AS}} \quad (8)$$

$$r=0 \quad N=0 \quad C_A=? \quad q_r=0 \quad T=?$$

$$r=R \quad N=? \quad C_A=C_{AS} \quad q_r=? \quad T=T_s$$

RESULTADO 25

Tabla 46.

Factor de efectividad en coordenadas cilíndricas para un proceso endotérmico y exotérmico obtenido mediante los Métodos B, C y D

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|-----------------|----------|---------------|---------------|--|
| MÉTODO V | | 0.6062 | 0.5607 | 0.5124¹ - 0.5989² |
| | | 1.5775 | 1.6405 | 1.6213¹ - 1.7225² |

¹Calculado con la diferencia regresiva

² Calculado con la diferencia central

----- **Proceso endotérmico**

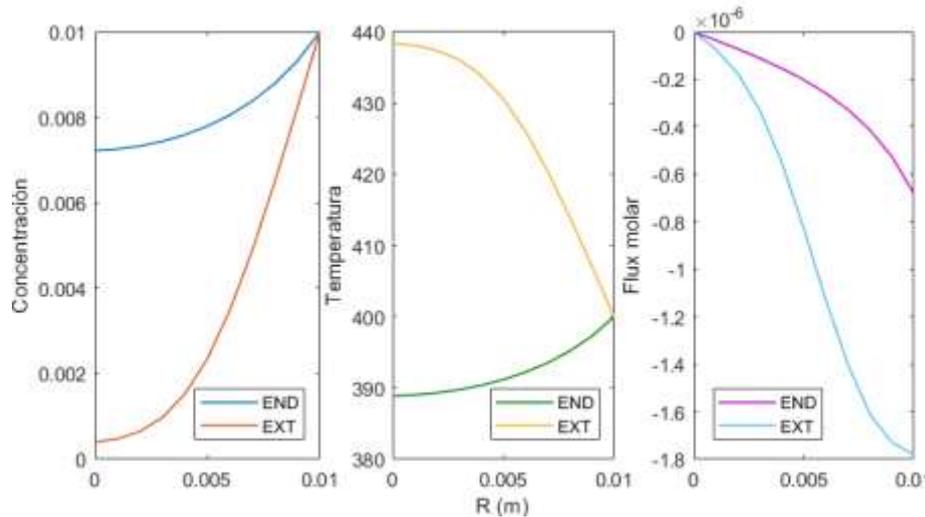
----- **Proceso exotérmico**

La tabla muestra el resultado de la implementación del Método V para la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales; asimismo, la implementación de los métodos indicados para el cálculo del factor de efectividad tanto para sistemas endotérmicos como para sistemas exotérmicos; en el caso del Método D, se ha procedido a aplicar las diferencias finitas regresiva y central, a partir de la ejecución del PROGRAMA_26



Figura 44.

Perfil de concentración, temperatura y densidad de flujo molar para un proceso en condiciones exotérmicas y endotérmicas, para un catalizador cilíndrico



Las figuras muestran los perfiles de concentración, temperatura y densidad de flujo molar de los procesos que ocurren en el interior de una partícula cilíndrica; estos perfiles son necesarios para el cálculo del factor de efectividad en condiciones no isotérmicas y fueron elaborados a partir de la ejecución del PROGRAMA_26

Sistema de coordenadas esféricas

Aplicación del Método IV a la solución de la ecuación diferencial

Para reacciones de primer orden

Balance de materia

$$\frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 N_{Ar})}{dr} = -k(T) \times C_A \quad (1)$$

Ley de Fick

$$N_{Ar} = -D_A \frac{dC_A}{dz} \quad (2)$$

Reemplazando (2) en (1)

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(-D_A r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = -k(T) \times C_A \quad (3)$$

La constante de velocidad de reacción está dada por:

$$k(T) = k(T_s) \times \exp[-\varepsilon(T_s / T - 1)] \quad (4)$$

Reemplazando (4) en (3) y derivando

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} - \frac{k(T_s)}{D_A} \times \exp(-\varepsilon(T_s / T_i - 1)) \times C_A \quad (5)$$

Definimos el módulo de Thiele como: $\phi = R(k(T_s) / D_A)^{0.5}$, en consecuencia, se

puede esta expresión conduce a: $\frac{\phi^2}{L^2} = \frac{k(T_s)}{D_A}$, con lo cual (5) se transforma en:

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} - \frac{\phi^2}{R^2} \times \exp(-\varepsilon(T_s / T_i - 1)) \times C_A \quad (6)$$

De la ecuación (12) del ítem anterior, se tiene:

$$T = T_s \times (1 - \beta) + \beta \times \frac{T_s}{C_{AS}} \times C_A \quad (7)$$

Reemplazando (7) en (6)

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} - \frac{\phi^2}{R^2} \times \exp \left[-\varepsilon \left(T_s \left(T_s + \beta \times T_s \times \frac{C_A}{C_{AS}} - \beta \times T_s \right)^{-1} - 1 \right) \right] \times C_A = 0 \quad (8)$$

Simplificando la ecuación (8)

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} - \frac{\phi^2}{R^2} \times \exp \left[-\varepsilon \left(1 + \beta_s \times \frac{C_A}{C_{AS}} - \beta \right)^{-1} - 1 \right] \times C_A = 0 \quad (9)$$

La ecuación (9) es una ecuación diferencial de segundo orden, se resuelve usando el Método IV, con las condiciones de frontera siguientes:

$$r = 0 \quad \frac{dC_A}{dz} = 0 \quad T = ? \quad \text{y} \quad r = R \quad C_{10} = C_{AS} \quad T = T_s$$

Cuando $r=0$, se aplica el Teorema de L'Hospital y se tiene a partir de (9)



$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} - \frac{\phi^2}{3R^2} \times \exp \left[-\varepsilon \left(1 + \beta_S \times \frac{C_A}{C_{AS}} - \beta \right)^{-1} - 1 \right] \times C_A = 0 \quad (10)$$

Discretizando (10)

$$C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1} - \frac{\phi^2}{3R^2} \times \Delta r^2 \times \exp \left(-\varepsilon \left(1 + \beta_S \times \frac{C_i}{C_{AS}} - \beta \right)^{-1} - 1 \right) \times C_i \quad (11)$$

Para $i = 0$

$$i = 0 \quad C_1 - 2C_0 + C_{-1} - \frac{\phi^2}{3R^2} \times \Delta r^2 \times \exp \left(-\varepsilon \left(1 + \beta_S \times \frac{C_0}{C_{AS}} - \beta \right)^{-1} - 1 \right) \times C_0 \quad (12)$$

De la primera condición se tiene: $C_{-1} = C_0$

Ahora cuando $i \neq 0$

$$C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1} + \frac{2}{i} (C_i - C_{i-1}) + \frac{\phi^2}{R^2} \times \Delta r^2 \times \exp \left(-\varepsilon \left(1 + \beta_S \times \frac{C_i}{C_{AS}} - \beta \right)^{-1} - 1 \right) \times C_i \quad (13)$$

Se expande la ecuación (13)

$$i = 1 \quad C_2 - 2C_1 + C_0 + \frac{2}{1} (C_1 - C_0) + \frac{\phi^2}{R^2} \times \Delta r^2 \times \exp \left(-\varepsilon \left(1 + \beta_S \times \frac{C_1}{C_{AS}} - \beta \right)^{-1} - 1 \right) \times C_1$$

$$i = 2 \quad C_3 - 2C_2 + C_1 + \frac{2}{2} (C_2 - C_1) + \frac{\phi^2}{R^2} \times \Delta r^2 \times \exp \left(-\varepsilon \left(1 + \beta_S \times \frac{C_2}{C_{AS}} - \beta \right)^{-1} - 1 \right) \times C_2$$

Y así sucesivamente

$$i = 9 \quad C_{10} - 2C_9 + C_8 + \frac{2}{9} (C_9 - C_8) + \frac{\phi^2}{R^2} \times \Delta r^2 \times \exp \left(-\varepsilon \left(1 + \beta_S \times \frac{C_9}{C_{AS}} - \beta \right)^{-1} - 1 \right) \times C_9$$

Por la segunda condición de frontera se tiene $C_{10} = C_{AS}$

Este conjunto de ecuaciones permite calcular el perfil de concentraciones a lo largo del radio del catalizador. El perfil de temperatura se calcula con la ecuación (7)



$$\eta = \frac{\int_0^R k(T) \times C_A \times 4\pi r^2 \times dr}{k(T_S) \times C_{AS} (4/3)\pi R^3} = \frac{3 \int_0^R k(T_S) \times \exp(-\varepsilon(T_S/T - 1)) \times C_A \times r^2 \times dr}{k(T_S) \times C_{AS} R^3} \quad (14)$$

Cuya simplificación conduce a:

$$\eta = \frac{3}{C_{AS} R^3} \int_0^R \exp(-\varepsilon(T_S/T - 1)) \times C_A \times r^2 \times dr \quad (15)$$

La ecuación (15) se obtiene por integración numérica, es decir, implementando el Método C.

El factor de efectividad también se puede obtener mediante el método de ecuaciones diferenciales (Método D), la cual previamente se obtiene por derivación de la ecuación (15), es decir:

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{3}{R^3 C_{AS}} \exp(-\varepsilon(1 + \beta \times \frac{C_i}{C_{AS}} - \beta)^{-1} - 1) \times C_A \times r^2 \quad (16)$$

La discretización se procede por diferencia regresiva del siguiente modo:

$$\eta_i - \eta_{i-1} - \frac{2\Delta r}{R^3 C_{AS}} \exp(-\varepsilon(1 + \beta \times \frac{C_i}{C_{AS}} - \beta)^{-1} - 1) \times C_i \times i^2 \Delta r^2 = 0$$

También para poder mejorar la precisión es posible utilizar la diferencia central

$$i=1 \quad -3\eta_0 + \eta_1 - \eta_2 - \frac{3 \times 2\Delta r}{R^3 C_{AS}} \exp(-\varepsilon(1 + \beta \times \frac{C_1}{C_{AS}} - \beta)^{-1} - 1) \times C_1 \times (1 \times \Delta r)^2 = 0$$

$$i=2 \quad \eta_2 - \eta_0 - \frac{3 \times 2\Delta r}{R^3 C_{AS}} \exp(-\varepsilon(1 + \beta \times \frac{C_2}{C_{AS}} - \beta)^{-1} - 1) \times C_2 \times (2 \times \Delta r)^2 = 0$$

$$i=3 \quad \eta_3 - \eta_1 - \frac{3 \times 2\Delta r}{R^3 C_{AS}} \exp(-\varepsilon(1 + \beta \times \frac{C_3}{C_{AS}} - \beta)^{-1} - 1) \times C_3 \times (3 \times \Delta r)^2 = 0$$

Y así sucesivamente

$$i=9 \quad \eta_9 - \eta_7 - \frac{3 \times 2\Delta r}{R^3 C_{AS}} \exp(-\varepsilon(1 + \beta \times \frac{C_9}{C_{AS}} - \beta)^{-1} - 1) \times C_9 \times (9 \times \Delta r)^2 = 0$$



El ultimo valor se calcula mediante:

$$\eta_{10} = (4\eta_9 - \eta_8) / 3$$

Tabla 47.

Datos para la ejecución del programa en coordenadas cilíndricas

| | |
|--|---|
| Radio de la partícula (longitud de difusión) | 0.01 m |
| Concentración del gas en la superficie de la partícula | 0.01 mol/L |
| Entalpia de reacción | 80000000 KJ/mol |
| Coeficiente de difusión efectiva | $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ |
| Conductividad térmica efectiva | 0.02 W/m °C |
| Temperatura del gas en la superficie de la partícula | 400 K |
| Numero de Arrhenius | 30 |

Fuente: Brenner et al. (2008)

RESULTADO 26

Se ha elaborado el PROGRAMA_27, cuya finalidad es calcular los perfiles de concentración y temperatura, además del factor de efectividad, considerando una reacción exotérmica ($\beta = -1$) y una reacción endotérmica ($\beta = 1$); es decir, el programa puede ser ejecutado para una variación razonable de los parámetros requeridos para su ejecución.

Tabla 48.

Factor de efectividad de un catalizador esférico para un proceso endotérmico y exotérmico obtenido mediante los Métodos B y C

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|-----------|----------|----------|----------|---|
| METODO IV | | | 0.6968 | 0.6243 ¹ - 0.7566 ² |
| | | | 1.6076 | 1.5633 ¹ - 1.7174 ² |

¹Calculado con la diferencia regresiva

² Calculado con la diferencia central



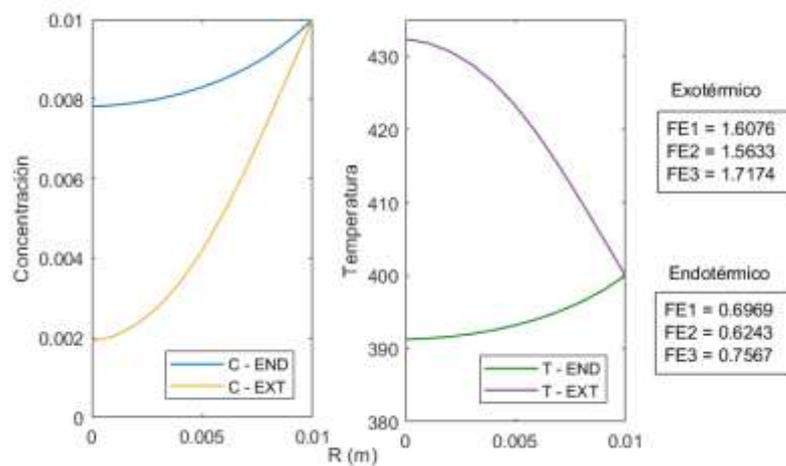
----- Proceso endotérmico

----- Proceso exotérmico

La tabla muestra los valores del factor de efectividad mediante la implementación del método IV para la solución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, así como los métodos para la obtención del factor de efectividad antes indicado; por otro lado, también la aplicación de las diferencias finitas regresiva y central para el caso del Método D; estos fueron obtenidos a partir de la ejecución del PROGRAMA_27

Figura 45.

Perfil de concentración y temperatura para un sistema endotérmico y exotérmico



Las figuras muestran los perfiles de concentración y temperatura de un sistema no isotérmico; dichos perfiles son requeridos para el cálculo del factor de efectividad no isotérmico en coordenadas esféricas, los mismos que fueron elaborados a partir de la ejecución del PROGRAMA_27.

Aplicación del Método V a la solución de la ecuación diferencial

Balance de materia

$$\frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 N_{Ar})}{dr} = -k_0 \exp(-E / (R \times T)) \times C_A \quad (1)$$

Ley de Fick

$$N_{Ar} = -D_A \frac{dC_A}{dr} \quad (2)$$

Discretizando la ecuación (1)

$$N_i - N_{i-1} + \frac{2}{i} N_i + \Delta r \times k_0 \exp(-E / (RT_i)) \times C_A = 0 \quad (3)$$

Discretizando la ecuación (2)

$$C_i - C_{i-1} + \Delta r \frac{N_i}{D_A} = 0 \quad (4)$$

De los ítems anteriores se tiene:

$$T_{i+1} = T_S(1 - \beta) + \beta \times \frac{T_S}{C_{AS}} \times C_i \quad (5)$$

Se resuelve simultáneamente las ecuaciones (3), (4) y (5)

El factor de efectividad se obtiene mediante el Método B

$$\eta = \frac{3}{R} \frac{N_{AS}}{k_0 \exp(-E / (RT_S)) \times C_{AS}} \quad (6)$$

Mediante el Método C

$$\eta = \frac{3}{R^3} \frac{\int_0^L \exp(-\varepsilon(T_S / T - 1)) \times C_A \times r^2 dr}{C_{AS}} \quad (7)$$

Mediante el Método D

$$\frac{d\eta}{dr} = \frac{3}{R^3} \frac{\exp(-\varepsilon(T_S / T - 1)) \times C_A \times r^2}{C_{AS} R^2} \quad (8)$$

$$r = 0 \quad N = 0 \quad C_A = ? \quad q_r = 0 \quad T = ?$$

$$r = R \quad N = ? \quad C_A = C_{AS} \quad q_r = ? \quad T = T_S$$

En todos los casos, la precisión dependerá de varios factores: La fuerte no linealidad de las ecuaciones, el numero de puntos elegidos y el metodo de discretización.



RESULTADO 27

Se ha elaborado el PROGRAMA_28 que permite calcular los perfiles de densidad de flujo molar, de concentración y temperatura para condiciones endotérmicas y exotérmicas.

Tabla 49.

Factor de efectividad de un catalizador esférico en condiciones endotérmicas y exotérmicas obtenidas mediante los Métodos B, C y D

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|-----------------|----------|---------------|---------------|---|
| METODO V | | 0.7205 | 0.6808 | 0.7385¹- 0.7385² |
| | | 1.5038 | 1.5672 | 1.7222¹- 1.6744² |

¹Calculado con la diferencia regresiva

² Calculado con la diferencia central

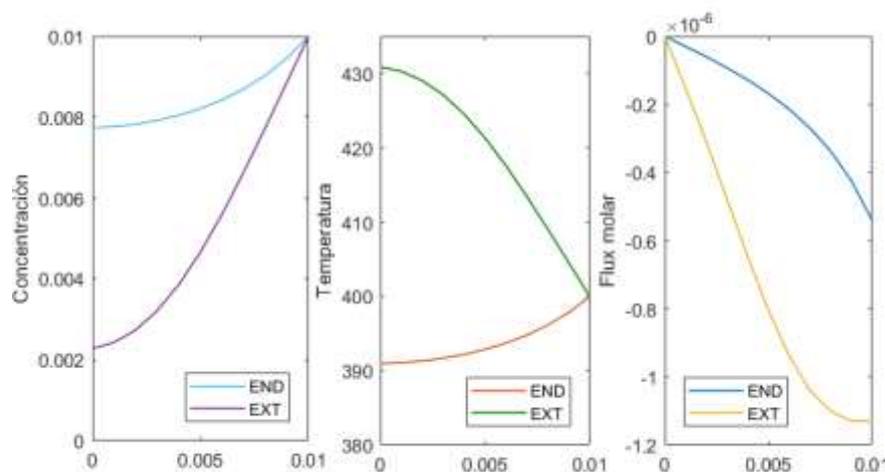
----- **Proceso endotérmico**

----- **Proceso exotérmico**

La tabla muestra los resultados de la implementación del Método V para el calcul del sistema de ecuaciones diferenciaes ordinarias resultantes del modelamiento del proceso de transferencia de calor y masa en el interior de un catalizador esférico; estos datos fueron obtenida a partir de la ejecución del PROGRAMA_28. En el caso del Método D. se ha utilizados las diferencias finitas regresiva y cenral, lo cual permite visualizar las diferencias existentes en la aplicación de uno u otro método.

Figura 46.

Perfil de concentración, temperatura y densidad de flujo molar para un sistema endotérmico y exotérmico



Las figuras muestran los perfiles de concentración, temperatura y densidad de flujo molar para un sistema no isotérmico; estos perfiles son requeridos en el cálculo del factor de efectividad, los mismos que fueron elaborados a partir de la ejecución del PROGRAMA_28

5.3.6. Analisis del factor de efectividad no isotermico usando el metodo general

Consiste en resolver simultáneamente las ecuaciones de balance de materia, de energía, Ley de Fick y Ley de Fourier.

Sistema de coordenadas rectangulares

Tabla 50.

Datos para la ejecución del programa en coordenadas rectangulares

| | |
|---|-------------------------------------|
| Reacción | $A \rightarrow B$ |
| Cinética de la reacción (heterogénea) | $r_A = -k_0 \exp(-E'/T) \times C_A$ |
| Cinética de la reacción (homogénea) | $R_A = r_A \times \rho_A$ |
| Factor de frecuencia | 19600 s^{-1} |
| Concentración de A en la superficie | 0.004 lb/Lb cat. |
| Temperatura de la superficie | 610 °R |
| Coeficiente de difusión efectiva | 5 pies ² /hr |
| Espesor de lecho catalítico | 0.015625 pies |
| Conductividad térmica efectiva | 0.025 BTU/hr pie oF |
| Entalpia de reacción | -30 000 BTU/lb |
| Densidad del catalizador | 100 Lb cat/pie ³ |
| Energía de activación dividida entre la constante universal | 9700 °R |

Fuente: Theodore (1995)

Aplicación del Método IV a la solución de la ecuación diferencial

Balance de materia:



$$\frac{dN_{AZ}}{dz} = -k(T_S) \exp(-\varepsilon / (T_S / T - 1)) \times C_A \quad (1)$$

Ley de Fick

$$N_{AZ} = -D_A \frac{dC_A}{dz} \quad (2)$$

Balance de energía

$$\frac{dq_z}{dz} = \Delta H_R \times r_A \quad (3)$$

Ley de Fourier

$$q_z = -\frac{dT}{dz} \quad (4)$$

Reemplazando (2) en (1)

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{k(T_S) \times \exp[-\varepsilon(T_S / T - 1)]}{D_A} \times C_A = 0 \quad (5)$$

Por otro lado, se sabe que: $\frac{\phi^2}{L^2} = \frac{k(T_S)}{D_A}$

Reemplazando la igualdad en (5) se tiene:

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{\phi^2}{L^2} \times \exp[-\varepsilon(T_S / T - 1)] C_A = 0 \quad (6)$$

Reemplazando (4) en (3) y tomando en consideración la velocidad de reacción se tiene:

$$\frac{d}{dz} \left(-k \frac{dT}{dz} \right) = \Delta H_R \times k(T_S) \times \exp(-\varepsilon(T_S / T - 1)) \times C_A \quad (7)$$

Derivando la ecuación (7)

$$\frac{d^2 T}{dz^2} - \frac{\Delta H_R}{k} \frac{D_A}{D_A} \times k(T_S) \exp[-\varepsilon(T_S / T - 1)] C_A = 0 \quad (8)$$

La ecuación (8) es equivalente a:



$$\frac{d^2T}{dz^2} - \frac{\Delta H_R}{k} \frac{\phi^2}{L^2} \times D_A \exp[-\varepsilon(T_S / T - 1)] C_A = 0 \quad (9)$$

Se resuelve simultáneamente las ecuaciones (6) y (9), considerando:

$$z = 0 \quad \frac{dC_A}{dz} = 0 \quad \frac{dT}{dz} = 0$$

$$z = L \quad C_A = C_{AS} \quad T = T_S$$

Ahora se procede a discretizar la ecuación (6)

$$C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1} - \Delta z^2 \times \frac{\phi^2}{L^2} \times \exp(-\varepsilon(T_S / T_i - 1)) \times C_i = 0 \quad (10)$$

Cuando $i=0$ se tiene: $\frac{dC_A}{dz} = 0$, luego: $C_{-1} = C_0$

Por tanto, la ecuación (10) se transforma en:

$$C_1 - 2C_0 + C_{-1} - \Delta z^2 \times \frac{\phi^2}{L^2} \times \exp(-\varepsilon(T_S / T_0 - 1)) \times C_0 \quad (10.1)$$

Ahora para los diferentes valores de i se tiene:

$$i = 1 \quad C_2 - 2C_1 + C_0 - \Delta z^2 \times \frac{\phi^2}{L^2} \times \exp(-\varepsilon(T_S / T_1 - 1)) \times C_1 \quad (10.2)$$

$$i = 2 \quad C_3 - 2C_2 + C_1 - \Delta z^2 \times \frac{\phi^2}{L^2} \times \exp(-\varepsilon(T_S / T_2 - 1)) \times C_2 \quad (10.3)$$

$$i = 3 \quad C_4 - 2C_3 + C_2 - \Delta z^2 \times \frac{\phi^2}{L^2} \times \exp(-\varepsilon(T_S / T_3 - 1)) \times C_3 \quad (10.4)$$

Y así sucesivamente

$$i = 9 \quad C_{10} - 2C_9 + C_8 - \Delta z^2 \times \frac{\phi^2}{L^2} \times \exp(-\varepsilon(T_S / T_9 - 1)) \times C_9 \quad (10.10)$$

Con $C_{10} = C_{AS}$

Ahora discretizando la ecuación (9)



$$T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1} - \Delta z^2 \times D_A \frac{\Delta H_R}{k} \frac{\phi^2}{L^2} \times \exp(-\varepsilon(T_s / T_i - 1)) \times C_i \quad (11)$$

Cuando $i=0$ se tiene: $\frac{dT}{dz} = 0$, luego: $T_{-1} = T_0$

Por tanto, la ecuación (11) se transforma en:

$$T_1 - 2T_0 + T_{-1} - \Delta z^2 \times D_A \frac{\Delta H_R}{k} \frac{\phi^2}{L^2} \times \exp(-\varepsilon(T_s / T_0 - 1)) \times C_0 \quad (11.1)$$

Ahora para diferentes valores de i se tiene:

$$i = 1 \quad T_2 - 2T_1 + T_0 - \Delta z^2 \times D_A \frac{\Delta H_R}{k} \frac{\phi^2}{L^2} \times \exp(-\varepsilon(T_s / T_1 - 1)) \times C_1 \quad (11.2)$$

$$i = 2 \quad T_3 - 2T_2 + T_1 - \Delta z^2 \times D_A \frac{\Delta H_R}{k} \frac{\phi^2}{L^2} \times \exp(-\varepsilon(T_s / T_2 - 1)) \times C_2 \quad (11.3)$$

$$i = 3 \quad T_4 - 2T_3 + T_2 - \Delta z^2 \times D_A \frac{\Delta H_R}{k} \frac{\phi^2}{L^2} \times \exp(-\varepsilon(T_s / T_3 - 1)) \times C_3 \quad (11.4)$$

Y así sucesivamente

$$i = 9 \quad T_{10} - 2T_9 + T_8 - \Delta z^2 \times D_A \frac{\Delta H_R}{k} \frac{\phi^2}{L^2} \times \exp(-\varepsilon(T_s / T_9 - 1)) \times C_9 \quad (11.10)$$

Con $T_{10} = T_s$

El factor de efectividad se puede obtener mediante los métodos C y D

Mediante el Método C

$$\eta = \frac{1}{C_{AS} L} \int_0^L \exp(-\varepsilon(T_s / T - 1)) \times C_A \times dz \quad (12)$$

Mediante el método D, el cual previamente se discretiza y se resuelve simultáneamente conjuntamente con las ecuaciones de balance de masa y energía



$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{\exp(-\varepsilon(T_s/T-1)) \times C_A}{C_{AS} \times L} \quad (13)$$

Dado que muchas veces los modelos cinéticos son complejos, se requiere utilizar el concepto de conversión.

Balance de materia

Luego de introducir la Ley de Fick en la ecuación de conservación de materia se obtiene:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dz^2} + R_A = 0 \quad (1)$$

Por otro lado, se tiene la velocidad de reacción en términos de la ecuación de Arrhenius como:

$$R_A = r_A \times C_{AS} \times \rho_c = -C_{AS} \times \rho_c \times k_0 \exp(-E'/T)(1-x) \quad (2)$$

La ecuación de conservación de materia se convierte en:

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{C_{AS}}{D_A} \times \rho_c \times k_0 \exp(-E'/T)(1-x) = 0 \quad (3)$$

La ecuación (3) expresada en términos de conversión

$$\frac{d^2 x}{dz^2} + \frac{\rho_c}{D_A} \times k_0 \exp(-E'/T)(1-x) = 0 \quad (4)$$

La ecuación (4) se discretiza del siguiente modo:

$$x_{i+1} - 2x_i + x_{i-1} + \Delta z^2 \times \frac{\rho_c}{D_A} \times k_0 \exp(-E'/T_i)(1-x_i) = 0 \quad (5)$$

La ecuación (5) puede ser expandida

$$i=0 \quad x_1 - 2x_0 + x_{-1} + \Delta z^2 \times \frac{\rho_c}{D_A} \times k_0 \exp(-E'/T_0)(1-x_0) = 0 \quad (5.1)$$

$$z=0 \quad \frac{dx}{dz} = 0 \quad x_{-1} = x_0$$



$$i = 1 \quad x_2 - 2x_1 + x_0 + \Delta z^2 \times \frac{\rho_c}{D_A} \times k_0 \exp(-E'/T_1)(1 - x_1) = 0 \quad (5.2)$$

$$i = 2 \quad x_3 - 2x_2 + x_1 + \Delta z^2 \times \frac{\rho_c}{D_A} \times k_0 \exp(-E'/T_2)(1 - x_2) = 0 \quad (5.3)$$

$$i = 3 \quad x_4 - 2x_3 + x_2 + \Delta z^2 \times \frac{\rho_c}{D_A} \times k_0 \exp(-E'/T_3)(1 - x_3) = 0 \quad (5.4)$$

Y así sucesivamente

$$i = 9 \quad x_{10} - 2x_9 + x_8 + \Delta z^2 \times \frac{\rho_c}{D_A} \times k_0 \exp(-E'/T_9)(1 - x_9) = 0 \quad (5.10)$$

$$z = L \quad x_{10} = x_S = 0$$

Balance de energía

$$k_e \frac{d^2 T}{dz^2} + \Delta H_R \times R_A = 0 \quad (6)$$

Reemplazando (2) en (5)

$$k_e \frac{d^2 T}{dz^2} + \Delta H_R \times r_A \times C_{AS} \times \rho_c = 0 \quad (7)$$

Luego reemplazando la velocidad de reacción r_A y reordenando

$$\frac{d^2 T}{dz^2} - \frac{\Delta H_R}{k_e} \times C_{AS} \times \rho_c \times k_0 \exp(-E'/T)(1 - x) = 0 \quad (8)$$

Discretizando la ecuación (8)

$$T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1} - \Delta z^2 \times \frac{\Delta H_R}{k_e} \times C_{AS} \times \rho_c \times k_0 \exp(-E'/T_i)(1 - x_i) = 0 \quad (9)$$

Expandiendo la ecuación (9)

$$i = 0 \quad T_1 - 2T_0 + T_{-1} - \Delta z^2 \times \frac{\Delta H_R}{k_e} \times C_{AS} \times \rho_c \times k_0 \exp(-E'/T_0)(1 - x_0) = 0$$



$$z = 0 \quad \frac{dT}{dz} = 0 \quad T_{-1} = T_0$$

$$i = 1 \quad T_2 - 2T_1 + T_0 - \Delta z^2 \times \frac{\Delta H_R}{k_e} \times C_{AS} \times \rho_c \times k_0 \exp(-E'/T_1)(1-x_1) = 0$$

$$i = 2 \quad T_3 - 2T_2 + T_1 - \Delta z^2 \times \frac{\Delta H_R}{k_e} \times C_{AS} \times \rho_c \times k_0 \exp(-E'/T_2)(1-x_2) = 0$$

$$i = 3 \quad T_4 - 2T_3 + T_2 - \Delta z^2 \times \frac{\Delta H_R}{k_e} \times C_{AS} \times \rho_c \times k_0 \exp(-E'/T_3)(1-x_3) = 0$$

Y así sucesivamente

$$i = 9 \quad T_{10} - 2T_9 + T_8 - \Delta z^2 \times \frac{\Delta H_R}{k_e} \times C_{AS} \times \rho_c \times k_0 \exp(-E'/T_9)(1-x_9) = 0$$

$$z = L \quad T_{10} = T_s$$

RESULTADO 28

Se ha elaborado el PROGRAMA_29 que permite calcular los perfiles de conversión y temperatura de una reacción de primer orden, los mismos que fueron utilizado para el calculo de los factores de efectividad.

Tabla 51.

Factor de efectividad de un catalizador planar de un proceso endotérmico y exotérmico obtenido mediante los Métodos C y D

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|------------------|----------|----------|---------------|---|
| MÉTODO IV | | | 0.9380 | 0.8756¹- 0.9377² |
| | | | 1.0734 | 1.0738¹- 1.0016² |

¹Calculado con la diferencia regresiva

²Calculado con la diferencia central

----- **Proceso endotérmico**

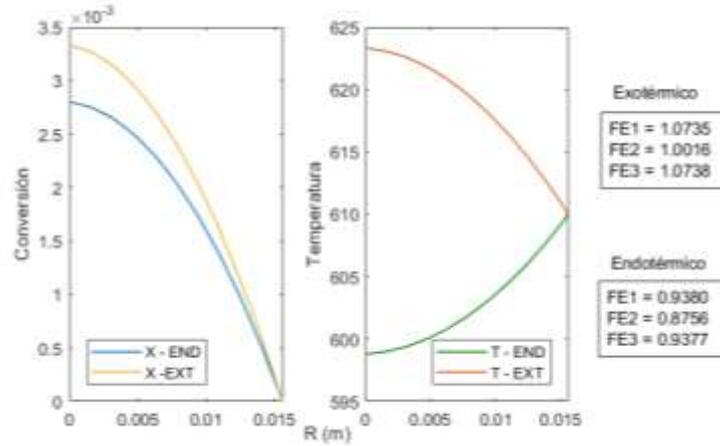
----- **Proceso exotérmico**

La tabla muestra la implementación del Método IV para la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias como resultado de la aplicación del método general. Los valores del factor de efectividad fueron encontrados a partir de la implementación de los Métodos C y D; y, para este ultimo método se ha aplicado las diferencias finitas regresiva y central, los mismos que fueron obtenidos a partir de la ejecución del PROGRAMA_29



Figura 47.

Perfil de conversión y temperatura para un sistema endotérmico y exotérmico de un catalizador planar



Las figuras muestran los perfiles de conversión y temperatura considerando condiciones endotérmicas y exotérmicas; estos perfiles son requeridos para el cálculo del factor de efectividad y fueron elaborados a partir de la ejecución del PROGRAMA_29. Se observa un mayor incremento de la conversión y temperatura en un proceso exotérmico respecto a uno endotérmico.

Aplicación del Método V a la solución de la ecuación diferencial

Consiste en plantear y resolver en forma simultánea las ecuaciones de balance de masa, de energía, la Ley de Fick y la Ley de Fourier y la ecuación para el cálculo del factor de efectividad

Balance de masa

$$\frac{dN_{AZ}}{dz} = -k(T_s) \exp(-\varepsilon / (T_s / T - 1)) \times C_A \quad (1)$$

Ley de Fick

$$N_{AZ} = -D_A \frac{dC_A}{dz} \quad (2)$$

Balance de energía

$$\frac{dq_z}{dz} = \Delta H_R \times r_A \quad (3)$$

Ley de Fourier

$$q_z = -k \frac{dT}{dz} \quad (4)$$

Ecuación para el calculo del factor de efectividad

$$\frac{d\eta}{dz} - \frac{\exp(-\varepsilon(T_s / T - 1)) \times C_A}{C_{AS} \times L} = 0 \quad (5)$$

Discretizando la ecuación (1)

$$N_i - N_{i-1} + \Delta z \times k(T_s) \exp(-\varepsilon / (T_s / T_i - 1)) \times C_A = 0 \quad (6)$$

Discretizando la ecuación (2)

$$C_i - C_{i-1} + \Delta z \frac{N_i}{D_A} = 0 \quad (7)$$

Discretizando la ecuación (3)

$$q_i - q_{i-1} + \Delta z \times \Delta H_R \times k(T_s) \exp(-\varepsilon(T_s / T_i - 1)) \times C_i = 0 \quad (8)$$

Discretizando la ecuación (4)

$$T_i - T_{i-1} + \frac{\Delta z \times q_i}{k} = 0 \quad (9)$$

Discretizando la ecuación (5)

$$\eta_i - \eta_{i-1} - \frac{\Delta z}{L \times C_{AS}} \times \exp(-\varepsilon(T_s / T_i - 1)) \times C_i = 0 \quad (10)$$

Se resuelve simultáneamente el sistema conformado por las ecuaciones (6) a (10), previamente expandidas, con las siguientes condiciones de frontera:

$$z = 0 \quad N_0 = 0 \quad q_0 = 0 \quad C_A = ? \quad T = ?$$

$$z = L \quad C_A = C_{AS} \quad T = T_s \quad N = ? \quad q = ?$$

El factor de efectividad se obtiene mediante la ecuación (10); sin embargo, también es posible utilizar la siguiente ecuación:



$$\eta = \frac{1}{L} \frac{N_{AZ} |_{z=L}}{r_A(s)} = \frac{1}{L} \times \frac{N_{10}}{k(T_s)C_{AS}} \quad (11)$$

O mediante el método integral

$$\eta = \frac{\int_0^L \exp(-\varepsilon(T_s / T - 1)) \times C_A \times dz}{C_{AS} \times L} \quad (12)$$

RESULTADO 29

Se ha obtenido los perfiles de concentración y densidad de flujo molar, densidad de flujo molar, densidad de flujo de calor y temperatura en condiciones endotérmicas y exotérmicas para el catalizador planar

Tabla 52.

Factor de efectividad de un catalizador planar para un proceso endotérmico y exotérmico obtenido mediante los Métodos B y D

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|-----------------|----------|---------------|----------|---|
| MÉTODO V | | 0.9424 | | 0.9406¹- 0.9372² |
| | | 1.0669 | | 1.0689¹- 1.0731² |

¹Calculado con la diferencia regresiva

² Calculado con la diferencia central

----- **Proceso endotérmico**

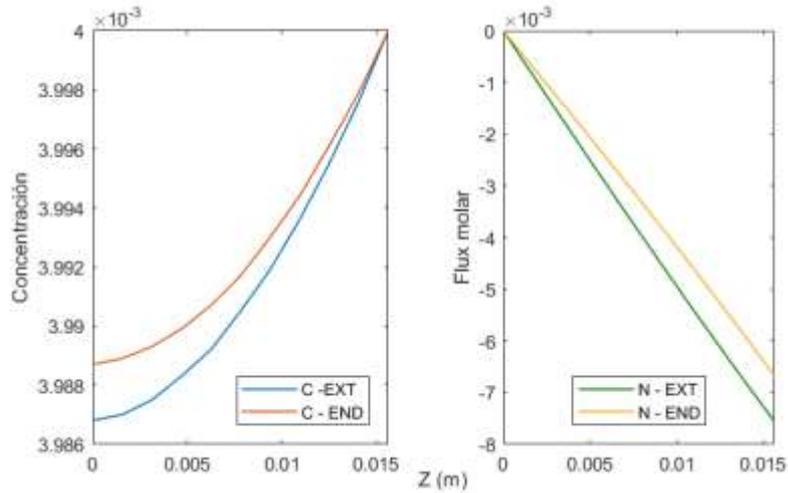
----- **Proceso exotérmico**

Se ha implementado el Metodo V para la solución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias y los Métodos B y D para el calculo del factor de efectividad para un proceso endotérmico y exotermico; estos datos fueron obtenidos a partir de la ejecución del PROGRAMA_30. En el caso del Método D se ha utilizado las diferencias finitas regresiva y central.



Figura 48.

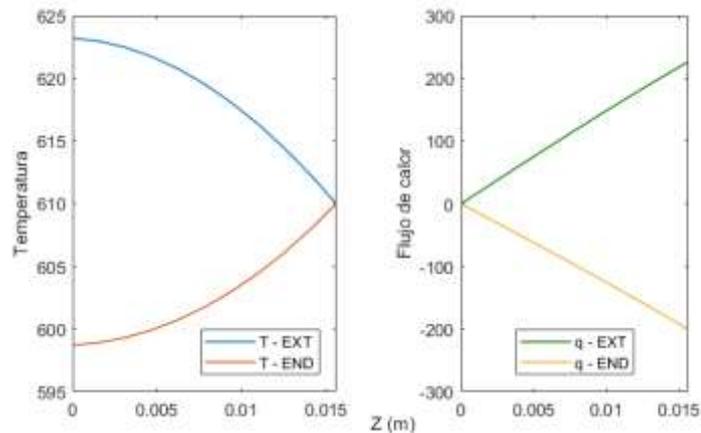
Perfil de conversión y densidad de flujo molar para un sistema endotérmico y exotérmico de un catalizador planar



Las figuras muestran los perfiles de concentración y densidad de flujo molar del componente A, los mismos que fueron elaborados a partir de la ejecución del PROGRAMA_30 tanto para un proceso endotérmico como para un proceso exotérmico. Estos perfiles son requeridos para el cálculo del factor de efectividad.

Figura 49.

Perfil de temperatura y densidad de flujo de calor para un sistema endotérmico y exotérmico de un catalizador planar



Las figuras muestran los perfiles de temperatura y densidad de flujo de calor del sistema, los mismos que fueron elaborados a partir de la ejecución del PROGRAMA_30 tanto para un proceso endotérmico como para un proceso exotérmico. Estos perfiles son requeridos para el cálculo del factor de efectividad.

Sistema de coordenadas cilíndricas

Tabla 53.

Datos para la ejecución del programa en coordenadas cilíndricas

| | |
|---|------------------------------------|
| Reacción | $A \rightarrow B$ |
| Cinética de la reacción (heterogénea) | $r_A = k_0 \exp(-E'/T) \times C_A$ |
| Cinética de la reacción (homogénea) | $R_A = r_A \times \rho_A$ |
| Factor de frecuencia | 19600 hr^{-1} |
| Concentración inicial de A | 0.004 lb/Lb cat. |
| Densidad del catalizador | 100 Lb cat/pie ³ |
| Coeficiente de difusión efectiva | 5 pies ² /hr |
| Radio de la partícula | 0.015625 pies |
| Conductividad térmica efectiva | 0.025 BTU/hr pie Of |
| Entalpia de reacción | -30 000 BTU/lb |
| Energia de activación dividida entre la constante universal | -9700 °R |

Fuente: Theodore (1995)

Aplicación del Método IV a la solución de la ecuación diferencial

Balance de materia

$$\frac{1}{r} \frac{d(rN_{Ar})}{dr} = -k(T_s) \exp(-\varepsilon / (T_s / T - 1)) \times C_A \quad (1)$$

Ley de Fick

$$N_{Ar} = -D_A \frac{dC_A}{dr} \quad (2)$$

Reemplazando (2) en (1)

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(-\frac{1}{r} D_A \frac{dC_A}{dr} \right) = -k(T_s) \exp(-\varepsilon / (T_s / T - 1)) \times C_A \quad (3)$$

Derivando la ecuación (3)



Definimos el módulo de Thiele como: $\phi = R(k(T_S) / D_A)^{0.5}$, en consecuencia se

puede esta expresión conduce a: $\frac{\phi^2}{L^2} = \frac{k(T_S)}{D_A}$, con lo cual (3) se transforma en:

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dC_A}{dr} - \frac{\phi^2}{R^2} \times \exp(-\varepsilon(T_S / T - 1)) \times C_A \quad (4)$$

Cuando $r = 0$, la ecuación (4) se convierte en:

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} - \frac{\phi^2}{2R^2} \times \exp(-\varepsilon(T_S / T - 1)) \times C_A \quad (5)$$

Cuya discretización conduce a:

$$C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1} - \frac{\phi^2}{2R^2} \times \Delta r^2 \times \exp(-\varepsilon(T_S / T - 1)) \times C_i \quad (6)$$

Cuando $r \neq 0$, la discretización conduce a:

$$C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1} + \frac{1}{i}(C_i - C_{i-1}) + \frac{\phi^2}{R^2} \times \Delta r^2 \times \exp(-\varepsilon(T_S / T - 1)) \times C_i \quad (7)$$

Balance de energía

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr}(rq_r) = \Delta H_R \times k(T_S) \exp[-\varepsilon(T_S / T - 1)] C_A \quad (8)$$

Derivando la ecuación (8)

$$\frac{dq_r}{dr} + \frac{1}{r} q_r + \Delta H_R \times k(T_S) \exp[-\varepsilon(T_S / T - 1)] C_A = 0 \quad (9)$$

Ahora usamos la Ley de Fourier

$$q_r = -k \frac{dT}{dr} \quad (10)$$

Reemplazando (10) en (9) y simplificando

$$\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} - \frac{\Delta H_R}{k} \times k(T_S) \exp[-\varepsilon(T_S / T - 1)] C_A = 0 \quad (11)$$



La ecuación (11) se puede expresar modificar ligeramente multiplicando y dividiendo por el coeficiente de difusión

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} - \frac{\Delta H_R}{k} \times D_A \times \frac{k(T_S)}{D_A} \exp[-\varepsilon(T_S / T - 1)] C_A = 0 \quad (12)$$

Luego, expresando en términos del módulo de Thiele

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} - \frac{\Delta H_R}{k} \times D_A \times \frac{\phi^2}{R^2} \exp[-\varepsilon(T_S / T - 1)] C_A = 0 \quad (13)$$

La ecuación (11) para $r = 0$ se transforma en:

$$\frac{d^2T}{dr^2} - \frac{\Delta H_R \times D_A}{2k} \times \frac{\phi^2}{R^2} \exp[-\varepsilon(T_S / T - 1)] C_A = 0 \quad (14)$$

Discretizando la ecuación (14)

$$T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1} - \frac{\Delta H_R \times D_A}{2k} \times \Delta r^2 \frac{\phi^2}{R^2} \exp[-\varepsilon(T_S / T_i - 1)] C_i = 0 \quad (15)$$

cuando $i = 0$ $T_{-1} = T_0$ puesto que $\frac{dT}{dr} = 0$

Ahora cuando $r \neq 0$ a partir de (13) se tiene:

$$T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1} + \frac{1}{i}(T_i - T_{i-1}) - \frac{\Delta H_R \times D_A}{k} \times \Delta r^2 \frac{\phi^2}{R^2} \exp[-\varepsilon(T_S / T_i - 1)] C_A = 0 \quad (16)$$

Se resuelve simultáneamente las ecuaciones (6), (7) y (15) y (16)

El factor de efectividad se obtiene mediante los siguientes métodos:

Método D

$$\frac{d\eta}{dz} - \frac{2}{R^2} \frac{\exp(-\varepsilon(T_S / T - 1)) \times C_A \times r}{C_{AS}} = 0 \quad (17)$$

Se discretiza la ecuación (17) y se resuelve conjuntamente con las otras ecuaciones indicadas

Método C



$$\eta = \frac{2 \int_0^R \exp(-\varepsilon(T_s / T - 1)) \times C_A \times r dr}{R^2 C_{AS}}$$

Metodo B

$$\eta = \frac{2 N_{Ar} |_{r=R}}{R r_A(s)} = \frac{2}{R} \times \frac{N_{10}}{k(T_s) C_{AS}}$$

En muchas ocasiones se prefiere expresar los modelos en términos de la conversión; con este paso, los modelos resultan ser algo mas simples que aquellos expresados en términos de concentración

Balance de materia considerando un proceso de contra difusión equimolar, en base a la cinética de primer orden.

$$D_A \times \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dC_A}{dr} \right) + R_A = 0 \quad (1)$$

La ecuación (1) escrita en términos de conversión, se transforma en:

$$\frac{d^2 x}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dx}{dr} = \frac{\rho_c}{D_A} \times k_0 \exp(-E' / T)(1 - x) \quad (2)$$

Cuando $r=0$, la ecuación (2) se transforma en:

$$\frac{d^2 x}{dr^2} - \frac{\rho_c}{2D_A} \times k_0 \exp(-E' / T)(1 - x) = 0 \quad (3)$$

Discretizando la ecuacion (2)

$$x_{i+1} - 2x_i + x_{-1} - \frac{\rho_c \times \Delta r^2}{2D_A} \times k_0 \exp(-E' / T_i)(1 - x_i) = 0 \quad (4)$$

La ecuación (4) es valida solo para $i=0$

$$i = 0 \quad x_1 - 2x_0 + x_{-1} - \frac{\rho_c \times \Delta r^2}{2D_A} \times k_0 \exp(-E' / T_0)(1 - x_0) = 0 \quad (5)$$

Dado que se dispone de la condición de frontera:



$$r=0 \quad \frac{dx}{dr} = 0 \quad x_{-1} = x_0$$

Ahora cuando $r \neq 0$ la discretización de la ecuación (2) conduce a:

$$x_{i+1} - 2x_i + x_{i-1} + \left(\frac{1}{i}\right)(x_i - x_{i-1}) - \frac{\rho_c \times \Delta r^2}{D_A} \times k_0 \exp(-E'/T_i)(1-x_i) = 0 \quad (6)$$

$$i=1 \quad x_2 - 2x_1 + x_0 + \left(\frac{1}{1}\right)(x_1 - x_0) - \frac{\rho_c \times \Delta r^2}{D_A} \times k_0 \exp(-E'/T_1)(1-x_1) = 0 \quad (6.1)$$

$$i=2 \quad x_3 - 2x_2 + x_1 + \left(\frac{1}{2}\right)(x_2 - x_1) - \frac{\rho_c \times \Delta r^2}{D_A} \times k_0 \exp(-E'/T_2)(1-x_2) = 0 \quad (6.2)$$

$$i=3 \quad x_4 - 2x_3 + x_2 + \left(\frac{1}{3}\right)(x_3 - x_2) - \frac{\rho_c \times \Delta r^2}{D_A} \times k_0 \exp(-E'/T_3)(1-x_3) = 0 \quad (6.3)$$

Y así sucesivamente:

$$i=9 \quad x_{10} - 2x_9 + x_8 + \left(\frac{1}{9}\right)(x_9 - x_8) - \frac{\rho_c \times \Delta r^2}{D_A} \times k_0 \exp(-E'/T_9)(1-x_9) = 0 \quad (6.9)$$

Con $x_{10} = x_s = 0$ (Conversión en la superficie nula)

Balance de energía

$$k_e \times \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) + G = 0 \quad (7)$$

La ecuación (7) se transforma en

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} = \frac{\rho_c}{k_e} \times C_{AS} \times \Delta H_R \times k_0 \exp(-E'/T)(1-x) \quad (8)$$

Con $E' = E/R$

Cuando $r=0$, la ecuación (8) se transforma en:

$$\frac{d^2T}{dr^2} - \frac{\rho_c}{2k_e} \times C_{AS} \times \Delta H_R \times k_0 \exp(-E'/T)(1-x) = 0 \quad (9)$$

Ahora podemos discretizar la ecuación (9)



$$T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1} - \frac{\rho_c}{k_e} \times \Delta r^2 \times C_{AS} \times \Delta H_R \times k_0 \exp(-E'/T_i)(1-x_i) = 0 \quad (10)$$

Usamos la condición de frontera:

$$r=0 \quad \frac{dT}{dr} = 0 \quad T_{-1} = T_0$$

De la ecuación (10) se tiene:

$$i=0 \quad T_1 - 2T_0 + T_{-1} - \frac{\rho_c}{k_e} \times \Delta r^2 \times C_{AS} \times \Delta H_R \times k_0 \exp(-E'/T_0)(1-x_0) = 0 \quad (11)$$

Ahora cuando $r \neq 0$ se discretiza la ecuación (8)

$$T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1} + \left(\frac{1}{i}\right)(T_i - T_{i-1}) - \frac{\rho_c}{k_e} \times C_{AS} \times \Delta H_R \times k_0 \exp(-E'/T_i)(1-x_i) = 0 \quad (12)$$

Ahora expandiendo la ecuación (12)

$$i=1 \quad T_2 - 2T_1 + T_0 + \left(\frac{1}{1}\right)(T_1 - T_0) - \frac{\rho_c}{k_e} \times C_{AS} \times \Delta H_R \times k_0 \exp(-E'/T_1)(1-x_1) = 0 \quad (12.1)$$

$$i=2 \quad T_3 - 2T_2 + T_1 + \left(\frac{1}{2}\right)(T_2 - T_1) - \frac{\rho_c}{k_e} \times C_{AS} \times \Delta H_R \times k_0 \exp(-E'/T_2)(1-x_2) = 0 \quad (12.2)$$

$$i=3 \quad T_4 - 2T_3 + T_2 + \left(\frac{1}{3}\right)(T_3 - T_2) - \frac{\rho_c}{k_e} \times C_{AS} \times \Delta H_R \times k_0 \exp(-E'/T_3)(1-x_3) = 0 \quad (12.3)$$

Y así sucesivamente:

$$i=9 \quad T_{10} - 2T_9 + T_8 + \left(\frac{1}{9}\right)(T_9 - T_8) - \frac{\rho_c}{k_e} \times C_{AS} \times \Delta H_R \times k_0 \exp(-E'/T_9)(1-x_9) = 0 \quad (12.9)$$

Con $T_{10} = T_s$

Se resuelve simultáneamente las ecuaciones (5), (6.1) a (6.9), (11) y (12.1) a (12.9), lo que permite obtener los perfiles de conversión y temperatura.

El factor de efectividad se obtiene mediante:



$$\eta = \frac{\int_0^R k(T) \times C_A \times 2\pi r L dr}{k(T_S) \exp(-E'/T_S) \times C_{AS} \times \pi R^2 L} = \frac{2}{R^2} \int_0^R \frac{k(T) \times C_A \times r}{k(T_S) \exp(-E'/T_S) \times C_{AS}} dr \quad (13)$$

Expresando la constante de velocidad en términos de la ecuación de Arrhenius (13) se transforma en:

$$\eta = \frac{2}{R^2} \int_0^R \frac{k(T_S) \times \exp(-E'/T) \times C_{AS} (1-x) \times r}{k(T_S) \exp(-E'/T_S) \times C_{AS}} dr = \frac{3}{R^3} \int_0^R \frac{\exp(-E'/T) \times (1-x) \times r}{\exp(-E'/T_S)} dr \quad (14)$$

La ecuación (14) se obtiene por integración del perfil de conversión y temperatura respectivamente.

El factor de efectividad también se obtiene integrando la siguiente ecuación diferencial

$$\frac{d\eta}{dr} = \frac{2}{R^2} \frac{\exp(-E'/T) \times (1-x)}{\exp(-E'/T_S)} \times r \quad (15)$$

La ecuación (15) se discretiza y se resuelve simultáneamente con las ecuaciones anteriores, con la condición inicial: $\eta(0) = 0$

RESULTADO 30

Tabla 54.

Factor de efectividad de un catalizador cilíndrico para un proceso endotérmico y exotérmico obtenido mediante los Métodos C y D

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|------------------|----------|----------|---------------|---|
| MÉTODO IV | | | 0.9754 | 1.0757¹- 0.9749² |
| | | | 1.0254 | 1.1251¹- 1.0259² |

¹Calculado con la diferencia regresiva

² Calculado con la diferencia central

----- **Proceso endotérmico**

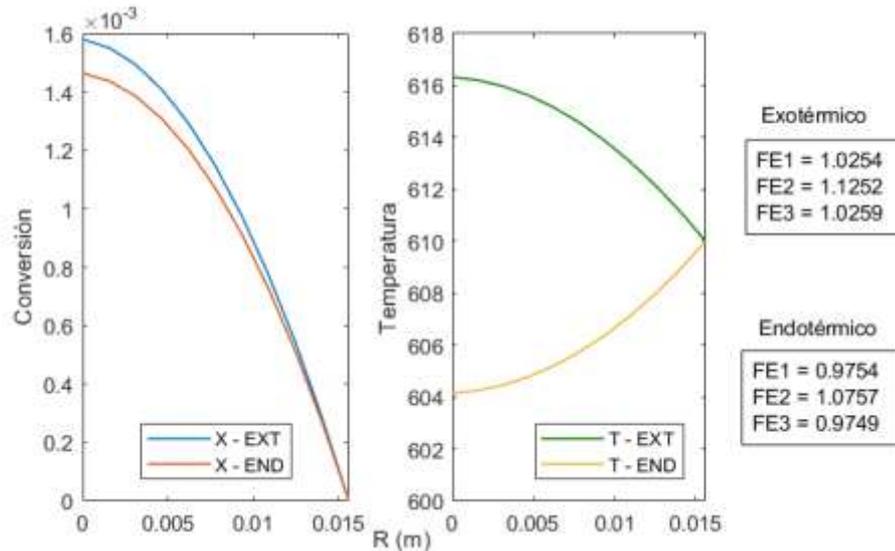
----- **Proceso exotérmico**

La tabla muestra la implementación del Método IV para la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias como resultado de la aplicación del método general. Los valores del factor de efectividad fueron encontrados a partir de la implementación de los Métodos C y D; y, para este último método se ha aplicado las diferencias finitas regresiva y central, los mismos que fueron obtenidos a partir de la ejecución del PROGRAMA_31



Figura 50.

Perfil de conversión y temperatura para un sistema exotérmico y endotérmico en un catalizador cilíndrico



Las figuras muestran los perfiles de conversión y temperatura considerando condiciones endotérmicas y exotérmicas; estos perfiles son requeridos para el cálculo del factor de efectividad y fueron elaborados a partir de la ejecución del PROGRAMA_31. Se observa un mayor incremento de la conversión y temperatura en un proceso exotérmico respecto a uno endotérmico.

Aplicación del Método V a la solución de la ecuación diferencial

Se comienza con el balance de materia respectivo

$$\frac{dN_{Ar}}{dr} + \frac{1}{r} N_{Ar} = -k(T_S) \exp(-\varepsilon(T_S / T - 1)) \times C_A \quad (1)$$

Ley de Fick

$$N_{Ar} = -D_A \frac{dC_A}{dr} \quad (2)$$

Balance de energía

$$\frac{dq_r}{dr} + \frac{1}{r} q_r = \Delta H_R \times k(T_S) \exp[-\varepsilon(T_S / T - 1)] C_A \quad (3)$$

Ley de Fourier

$$q_r = -k \frac{dT}{dr} \quad (4)$$

Ecuación diferencial del factor de efectividad

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{2}{R^2} \frac{\exp(-\varepsilon(T_s / T - 1)) \times C_A r}{C_{AS}} \quad (5)$$

El problema consiste en resolver en forma simultanea las ecuaciones (1), (2), (3), (4) y (5)

Discretizando las ecuaciones respectivas

$$N_i - N_{i-1} + \frac{1}{i} N_i + \Delta r \times k(T_s) \times \exp(-\varepsilon(T_s / T - 1)) \times C_A = 0 \quad (6)$$

$$N_i + D_A \frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta r} = 0 \quad (7)$$

$$q_i - q_{i-1} + \frac{1}{i} q_i + \Delta r \times \Delta H_R \times k(T_s) \times \exp(-\varepsilon(T_s / T_i - 1)) \times C_i = 0 \quad (8)$$

$$q_i + k \frac{T_i - T_{i-1}}{\Delta r} = 0 \quad (9)$$

$$\eta_i - \eta_{i-1} - \frac{2\Delta r}{R^2 C_{AS}} \exp(-\varepsilon(T_s / T - 1)) \times C_i \times i \Delta r = 0 \quad (10)$$

Con las condiciones de frontera siguientes:

$$r = 0 \quad N = 0 \quad C_A = ? \quad q_r = 0 \quad T = ? \quad \eta = 0$$

$$r = R \quad N = ? \quad C_A = C_{AS} \quad q_r = ? \quad T = T_s \quad \eta = ?$$

Adicionalmente el factor de efectividad se puede calcular mediante:

método C

$$\eta = \frac{2}{C_{AS} R^2} \int_0^R \exp(-\varepsilon(T_s / T - 1)) \times C_A \times r dr \quad (11)$$

método B



$$\eta = \frac{2}{R} \frac{N_{Ar}|_{r=R}}{r_A(s)} = \frac{2}{R} \times \frac{N_{10}}{k(T_S)C_{AS}} \quad (12)$$

RESULTADO 31

Tabla 55.

Factor de efectividad de un catalizador cilíndrico de un proceso endotérmico y exotérmico obtenido mediante los Métodos B y D

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|-----------------|----------|---------------|----------|--|
| MÉTODO V | | 0.9778 | | 1.0756¹ - 0.9748² |
| | | 1.0227 | | 1.1250¹ - 1.0258² |

¹Calculado con la diferencia regresiva

²Calculado con la diferencia central

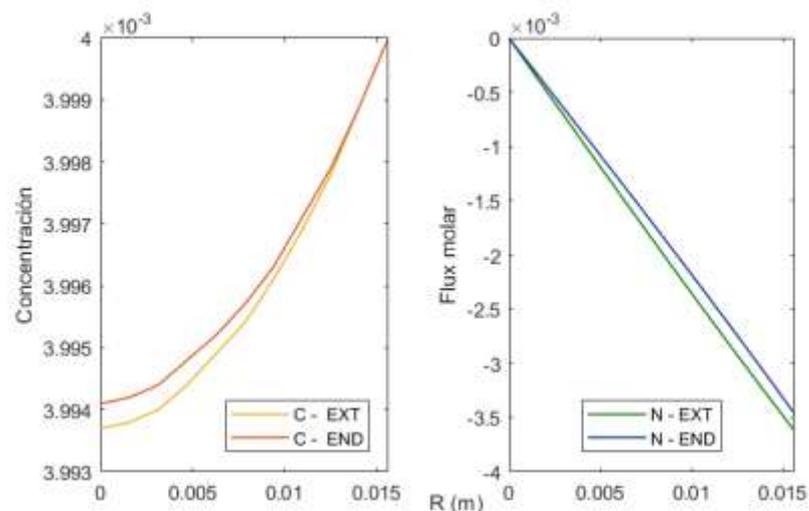
----- **Proceso endotérmico**

----- **Proceso exotérmico**

Se ha implementado el Metodo V para la solución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias y los Métodos B y D para el calculo del factor de efectividad para un proceso endotérmico y exotermico; estos datos fueron obtenidos a partir de la ejecución del PROGRAMA_32. En el caso del Método D se ha utilizado las diferencias finitas regresiva y central.

Figura 51.

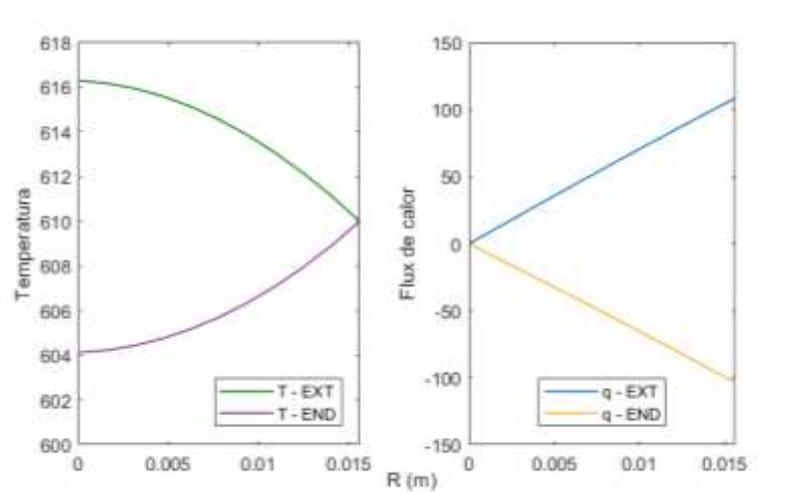
Perfil de concentración y densidad de flujo molar para un sistema exotérmico y endotérmico de un catalizador cilíndrico



Las figuras muestran los perfiles de concentración y densidad de flujo molar del componente A, los mismos que fueron elaborados a partir de la ejecución del PROGRAMA_32 tanto para un proceso endotérmico como para un proceso exotermico. Estos perfiles son requeridos para el calculo del factor de efectividad.

Figura 52.

Perfil de temperatura y densidad de flujo de calor para un catalizador cilíndrico de un sistema exotérmico y endotérmico



Las figuras muestran los perfiles de temperatura y densidad de flujo de calor del sistema, los mismos que fueron elaborados a partir de la ejecución del PROGRAMA_32 tanto para un proceso endotérmico como para un proceso exotérmico. Estos perfiles son requeridos para el cálculo del factor de efectividad.

Sistema de coordenadas esféricas

Tabla 56.

Datos para la ejecución del programa

| | |
|---|--|
| Reacción | $A \rightarrow B$ |
| Cinética de la reacción (heterogénea) | $r_A = k_0 \exp(-E / (RT)) \times C_A$ |
| Cinética de la reacción (homogénea) | $R_A = r_A \times \rho_A$ |
| Factor de frecuencia | 19600 s^{-1} |
| Concentración inicial de A | 0.004 lb/pie^3 |
| Coefficiente de difusión efectiva | $5 \text{ pies}^2/\text{hr}$ |
| Radio de la partícula | 0.015625 pies |
| Conductividad térmica efectiva | $0.015 \text{ BTU/hr pie oF}$ |
| Entalpia de reacción | $-30\,000 \text{ BTU/lb}$ |
| Energía de activación dividida entre la constante universal | $-9700 \text{ }^\circ\text{R}$ |

Fuente: Theodore (1995)

Aplicación del Método IV a la solución de la ecuación diferencial

Balance de materia

$$\frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 N_{Ar})}{dr} = -k(T_s) \exp(-\varepsilon / (T_s / T - 1)) \times C_A \quad (1)$$

Ley de Fick

$$N_{Ar} = -D_A \frac{dC_A}{dr} \quad (2)$$

Reemplazando (2) en (1)

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(-\frac{1}{r^2} D_A \frac{dC_A}{dr} \right) = -k(T_s) \exp(-\varepsilon / (T_s / T - 1)) \times C_A \quad (3)$$

Derivando la ecuación (3)

Definimos el módulo de Thiele como: $\phi = R(k(T_s) / D_A)^{0.5}$, en consecuencia, se puede esta expresión conduce a: $\frac{\phi^2}{L^2} = \frac{k(T_s)}{D_A}$, con lo cual (3) se transforma en:

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} - \frac{\phi^2}{R^2} \times \exp(-\varepsilon(T_s / T - 1)) \times C_A \quad (4)$$

Cuando $r = 0$, la ecuación (4) se convierte en:

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} - \frac{\phi^2}{3R^2} \times \exp(-\varepsilon(T_s / T - 1)) \times C_A \quad (5)$$

Cuya discretización conduce a:

$$C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1} - \frac{\phi^2}{3R^2} \times \Delta r^2 \times \exp(-\varepsilon(T_s / T - 1)) \times C_i \quad (6)$$

Cuando $r \neq 0$, la discretización conduce a:

$$C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1} + \frac{2}{i} (C_i - C_{i-1}) + \frac{\phi^2}{R^2} \times \Delta r^2 \times \exp(-\varepsilon(T_s / T - 1)) \times C_i \quad (7)$$



Balance de energía

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 q_r) = \Delta H_R \times k(T_S) \exp[-\varepsilon(T_S / T - 1)] C_A \quad (8)$$

Derivando la ecuación (8)

$$\frac{dq_r}{dr} + \frac{2}{r} q_r + \Delta H_R \times k(T_S) \exp[-\varepsilon(T_S / T - 1)] C_A = 0 \quad (9)$$

Ahora usamos la Ley de Fourier

$$q_r = -k \frac{dT}{dr} \quad (10)$$

Reemplazando (10) en (9) y simplificando

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} - \frac{\Delta H_R}{k} \times k(T_S) \exp[-\varepsilon(T_S / T - 1)] C_A = 0 \quad (11)$$

La ecuación (11) se puede expresar modificar ligeramente multiplicando y dividiendo por el coeficiente de difusión

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} - \frac{\Delta H_R}{k} \times D_A \times \frac{k(T_S)}{D_A} \exp[-\varepsilon(T_S / T - 1)] C_A = 0 \quad (12)$$

Luego, expresando en términos del módulo de Thiele

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} - \frac{\Delta H_R}{k} \times D_A \times \frac{\phi^2}{R^2} \exp[-\varepsilon(T_S / T - 1)] C_A = 0 \quad (13)$$

La ecuación (11) para $r = 0$ se transforma en:

$$\frac{d^2T}{dr^2} - \frac{\Delta H_R \times D_A}{3k} \times \frac{\phi^2}{R^2} \exp[-\varepsilon(T_S / T - 1)] C_A = 0 \quad (14)$$

Discretizando la ecuación (14)

$$T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1} - \frac{\Delta H_R \times D_A}{2k} \times \Delta r^2 \frac{\phi^2}{R^2} \exp[-\varepsilon(T_S / T_i - 1)] C_i = 0 \quad (15)$$

cuando $i = 0$ $T_{-1} = T_0$ puesto que $\frac{dT}{dr} = 0$



Ahora cuando $r \neq 0$ a partir de (13) se tiene:

$$T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1} + \frac{2}{i}(T_i - T_{i-1}) - \frac{\Delta H_R \times D_A}{k} \times \Delta r^2 \frac{\phi^2}{R^2} \exp[-\varepsilon(T_S / T_i - 1)] C_A = 0 \quad (16)$$

Se resuelve simultáneamente las ecuaciones (6), (7) y (15) y (16)

El factor de efectividad se obtiene mediante los siguientes metodos:

Metodo D

$$\frac{d\eta}{dr} - \frac{3}{R^3} \frac{\exp(-\varepsilon(T_S / T - 1)) \times C_A \times r^2}{C_{AS}} = 0 \quad (17)$$

Se discretiza la ecuacion (17) y se resuelve conjuntamente con las otras ecuaciones indicadas

Metodo C

$$\eta = \frac{3}{R^3} \frac{\int_0^R \exp(-\varepsilon(T_S / T - 1)) \times C_A \times r^2 dr}{C_{AS}} \quad (18)$$

Metodo B

$$\eta = \frac{3}{R} \frac{N_{Ar} |_{r=R}}{r_A(s)} = \frac{3}{R} \times \frac{N_{10}}{k(T_S) C_{AS}} \quad (19)$$

Ahora en términos de conversion

Balance de materia considerando un proceso de contradifusion equimolar, en base a la cinética de primer orden.

$$D_A \times \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) + R_A = 0 \quad (1)$$

La ecuación (1) escrita en términos de conversión, se transforma en:

$$\frac{d^2x}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dx}{dr} = \frac{\rho_c}{D_A} \times k_0 \exp(-E' / T)(1-x) \quad (2)$$

Cuando $r=0$, la ecuación (2) se transforma en:



$$\frac{d^2x}{dr^2} + \frac{\rho_c}{3D_A} \times k_0 \exp(-E'/T)(1-x) = 0 \quad (3)$$

Discretizando la ecuación (2)

$$x_{i+1} - 2x_i + x_{i-1} + \frac{\rho_c \times \Delta r^2}{3D_A} \times k_0 \exp(-E'/T_i)(1-x_i) = 0 \quad (4)$$

La ecuación (4) es válida solo para $i=0$

$$i=0 \quad x_1 - 2x_0 + x_{-1} + \frac{\rho_c \times \Delta r^2}{3D_A} \times k_0 \exp(-E'/T_0)(1-x_0) = 0 \quad (5)$$

Dado que se dispone de la condición de frontera:

$$r=0 \quad \frac{dx}{dr} = 0 \quad x_{-1} = x_0$$

Ahora cuando $r \neq 0$ la discretización de la ecuación (2) conduce a:

$$x_{i+1} - 2x_i + x_{i-1} + \left(\frac{2}{i}\right)(x_i - x_{i-1}) + \frac{\rho_c \times \Delta r^2}{3D_A} \times k_0 \exp(-E'/T_i)(1-x_i) = 0 \quad (6)$$

$$i=1 \quad x_2 - 2x_1 + x_0 + \left(\frac{2}{1}\right)(x_1 - x_0) + \frac{\rho_c \times \Delta r^2}{D_A} \times k_0 \exp(-E'/T_1)(1-x_1) = 0 \quad (6.1)$$

$$i=2 \quad x_3 - 2x_2 + x_1 + \left(\frac{2}{2}\right)(x_2 - x_1) + \frac{\rho_c \times \Delta r^2}{D_A} \times k_0 \exp(-E'/T_2)(1-x_2) = 0 \quad (6.2)$$

$$i=3 \quad x_4 - 2x_3 + x_2 + \left(\frac{2}{3}\right)(x_3 - x_2) + \frac{\rho_c \times \Delta r^2}{D_A} \times k_0 \exp(-E'/T_3)(1-x_3) = 0 \quad (6.3)$$

Y así sucesivamente:

$$i=9 \quad x_{10} - 2x_9 + x_8 + \left(\frac{2}{9}\right)(x_9 - x_8) + \frac{\rho_c \times \Delta r^2}{D_A} \times k_0 \exp(-E'/T_9)(1-x_9) = 0 \quad (6.9)$$

Con $x_{10} = x_s = 0$ (Conversión en la superficie nula)



Balance de energía

$$k_e \times \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) + G = 0 \quad (7)$$

La ecuación (7) se transforma en

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} = \frac{\rho_c}{k_e} \times C_{AS} \times \Delta H_R \times k_0 \exp(-E'/T)(1-x) \quad (8)$$

Con $E' = E/R$

Cuando $r=0$, la ecuación (8) se transforma en:

$$\frac{d^2T}{dr^2} - \frac{\rho_c}{3k_e} \times C_{AS} \times \Delta H_R \times k_0 \exp(-E'/T)(1-x) = 0 \quad (9)$$

Ahora podemos discretizar la ecuación (9)

$$T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1} - \frac{\rho_c}{3k_e} \times \Delta r^2 \times C_{AS} \times \Delta H_R \times k_0 \exp(-E'/T_i)(1-x_i) = 0$$

(10)

Usamos la condición de frontera:

$$r=0 \quad \frac{dT}{dr} = 0 \quad T_{-1} = T_0$$

De la ecuación (10) se tiene:

$$i=0 \quad T_1 - 2T_0 + T_{-1} - \frac{\rho_c}{3k_e} \times \Delta r^2 \times C_{AS} \times \Delta H_R \times k_0 \exp(-E'/T_0)(1-x_0) = 0 \quad (11)$$

Ahora cuando $r \neq 0$ se discretiza la ecuación (8)

$$T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1} + \left(\frac{2}{i}\right)(T_i - T_{i-1}) - \frac{\rho_c}{k_e} \times C_{AS} \times \Delta H_R \times k_0 \exp(-E'/T_i)(1-x_i) = 0 \quad (12)$$

Ahora expandiendo la ecuación (12)

$$i=1 \quad T_2 - 2T_1 + T_0 + \left(\frac{2}{1}\right)(T_1 - T_0) - \frac{\rho_c}{k_e} \times C_{AS} \times \Delta H_R \times k_0 \exp(-E'/T_1)(1-x_1) = 0 \quad (12.1)$$



$$i = 2 \quad T_3 - 2T_2 + T_1 + \left(\frac{2}{2}\right)(T_2 - T_1) - \frac{\rho_c}{k_e} \times C_{AS} \times \Delta H_R \times k_0 \exp(-E'/T_2)(1 - x_2) = 0 \quad (12.2)$$

$$i = 3 \quad T_4 - 2T_3 + T_2 + \left(\frac{2}{3}\right)(T_3 - T_2) - \frac{\rho_c}{k_e} \times C_{AS} \times \Delta H_R \times k_0 \exp(-E'/T_3)(1 - x_3) = 0 \quad (12.3)$$

Y así sucesivamente:

$$i = 9 \quad T_{10} - 2T_9 + T_8 + \left(\frac{2}{9}\right)(T_9 - T_8) - \frac{\rho_c}{k_e} \times C_{AS} \times \Delta H_R \times k_0 \exp(-E'/T_9)(1 - x_9) = 0 \quad (12.9)$$

Con $T_{10} = T_s$

Se resuelve simultáneamente las ecuaciones (5), (6.1) a (6.9), (11) y (12.1) a (12.9), lo que permite obtener los perfiles de conversión y temperatura.

El factor de efectividad se obtiene mediante:

$$\eta = \frac{\int_0^R k(T) \times C_A \times 4\pi r^2 dr}{k(T_s) \exp(-E'/T_s) \times C_{AS} \times (4/3)\pi R^3} = \frac{3}{R^3} \int_0^R \frac{k(T) \times C_A \times r^2}{k(T_s) \exp(-E'/T_s) \times C_{AS}} dr \quad (13)$$

Expresando la constante de velocidad en términos de la ecuación de Arrhenius (13) se transforma en:

$$\eta = \frac{3}{R^3} \int_0^R \frac{k(T_s) \times \exp(-E'/T) \times C_{AS} (1-x) \times r^2}{k(T_s) \exp(-E'/T_s) \times C_{AS}} dr = \frac{3}{R^3} \int_0^R \frac{\exp(-E'/T) \times (1-x) \times r^2}{\exp(-E'/T_s)} dr \quad (14)$$

La ecuación (14) se obtiene por integración del perfil de conversión y temperatura respectivamente.

El factor de efectividad también se obtiene integrando la siguiente ecuación diferencial

$$\frac{d\eta}{dr} = \frac{3}{R^3} \frac{\exp(-E'/T) \times (1-x)}{\exp(-E'/T_s)} \times r^2 \quad (15)$$

La ecuación (15) se discretiza y se resuelve simultáneamente con las ecuaciones anteriores, con la condición inicial: $\eta(0) = 0$



RESULTADO 32

Tabla 57.

Factor de efectividad de un catalizador esférico para un proceso endotérmico y exotérmico obtenido mediante los Métodos C y D

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|------------------|----------|----------|---------------|--|
| MÉTODO IV | | | 0.9867 | 1.1418¹ - 0.9764² |
| | | | 1.0132 | 1.1680¹ - 1.0035² |

¹Calculado con la diferencia regresiva

² Calculado con la diferencia central

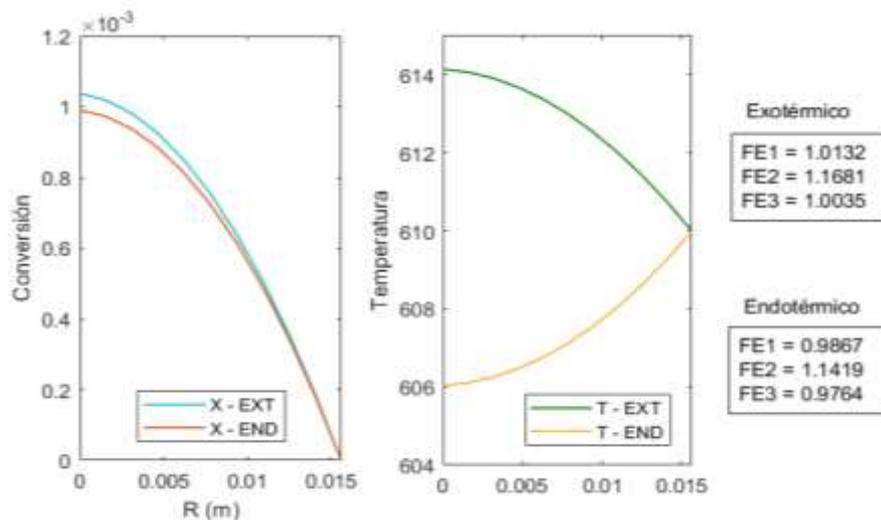
----- **Proceso endotérmico**

----- **Proceso exotérmico**

La tabla muestra la implementación del Método IV para la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias como resultado de la aplicación del método general. Los valores del factor de efectividad fueron encontrados a partir de la implementación de los Métodos C y D; y, para este último método se ha aplicado las diferencias finitas regresiva y central, los mismos que fueron obtenidos a partir de la ejecución del PROGRAMA_33

Figura 53.

Perfil de conversión y temperatura para un sistema exotérmico y endotérmico de un catalizador esférico



Las figuras muestran los perfiles de conversión y temperatura considerando condiciones endotérmicas y exotérmicas; estos perfiles son requeridos para el cálculo del factor de efectividad y fueron elaborados a partir de la ejecución del PROGRAMA_33. Se observa un mayor incremento de la conversión y temperatura en un proceso exotérmico respecto a uno endotérmico.

Aplicación del Método V a la solución de la ecuación diferencial

Se comienza con el balance de materia respectivo

$$\frac{dN_{Ar}}{dr} + \frac{2}{r} N_{Ar} = -k(T_S) \exp(-\varepsilon(T_S / T - 1)) \times C_A \quad (1)$$

Ley de Fick

$$N_{Ar} = -D_A \frac{dC_A}{dr} \quad (2)$$

Balance de energía

$$\frac{dq_r}{dr} + \frac{2}{r} q_r = \Delta H_R \times k(T_S) \exp[-\varepsilon(T_S / T - 1)] C_A \quad (3)$$

Ley de Fourier

$$q_r = -k \frac{dT}{dr} \quad (4)$$

Ecuación diferencial del factor de efectividad

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{3}{R^3} \frac{\exp(-\varepsilon(T_S / T - 1)) \times C_A r^2}{C_{AS}} \quad (5)$$

El problema consiste en resolver en forma simultánea las ecuaciones (1), (2), (3), (4) y (5)

Discretizando las ecuaciones respectivas

$$N_i - N_{i-1} + \frac{2}{i} N_i + \Delta r \times k(T_S) \times \exp(-\varepsilon(T_S / T - 1)) \times C_A = 0 \quad (6)$$

$$N_i + D_A \frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta r} = 0 \quad (7)$$

$$q_i - q_{i-1} + \frac{2}{i} q_i + \Delta r \times \Delta H_R \times k(T_S) \times \exp(-\varepsilon(T_S / T_i - 1)) \times C_i = 0 \quad (8)$$

$$q_i + k \frac{T_i - T_{i-1}}{\Delta r} = 0 \quad (9)$$



$$\eta_i - \eta_{i-1} - \frac{3\Delta r}{R^3 C_{AS}} \exp(-\varepsilon(T_s / T - 1)) \times C_i \times i^2 \Delta r^2 = 0 \quad (10)$$

Con las condiciones de frontera siguientes:

$$r = 0 \quad N = 0 \quad C_A = ? \quad q_r = 0 \quad T = ? \quad \eta = 0$$

$$r = R \quad N = ? \quad C_A = C_{AS} \quad q_r = ? \quad T = T_s \quad \eta = ?$$

Adicionalmente el factor de efectividad se puede calcular mediante:

Método C

$$\eta = \frac{3}{C_{AS} R^3} \int_0^R \exp(-\varepsilon(T_s / T - 1)) \times C_A \times r^2 dr \quad (11)$$

Método B

$$\eta = \frac{3}{R} \frac{N_{Ar} |_{r=R}}{r_A(s)} = \frac{3}{R} \times \frac{N_{10}}{k(T_s) C_{AS}} \quad (12)$$

Nota: La constante de velocidad de expresión puede ser expresada de diferentes formas

Para una reacción irreversible

$$k(T_s) \times \exp(-\varepsilon(T_s / T - 1)), \text{ con } T_s \text{ temperatura de referencia}$$

$$k_0 \exp(-E / (RT_i))$$

RESULTADO 33

Tabla 58.

Factor de efectividad de un catalizador esférico para un proceso endotérmico y exotérmico obtenido mediante los Métodos B y C

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|-----------------|----------|---------------|----------|--|
| METODO V | | 0.9881 | | 1.1418¹ - 0.9763² |
| | | 1.0117 | | 1.1680¹ - 1.0035² |



¹Calculado con la diferencia regresiva

²Calculado con la diferencia central

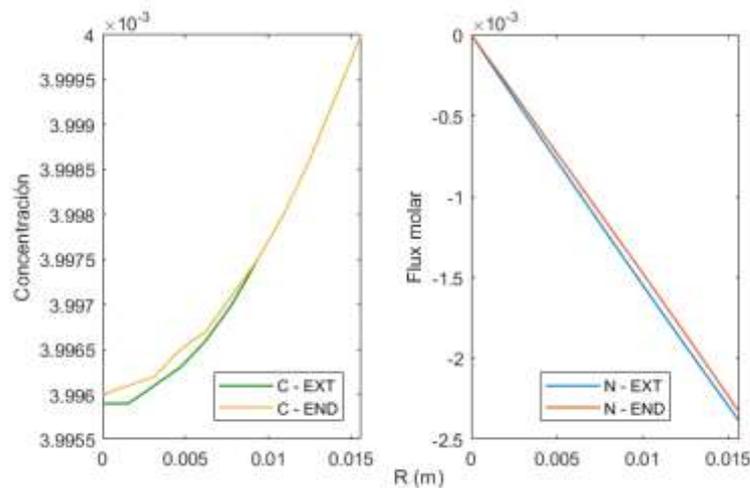
----- **Proceso endotérmico**

----- **Proceso exotérmico**

Se ha implementado el Metodo V para la solución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias y los Métodos B y D para el calculo del factor de efectividad para un proceso endotérmico y exotermico; estos datos fueron obtenidos a partir de la ejecución del PROGRAMA_34. En el caso del Método D se ha utilizado las diferencias finitas regresiva y central.

Figura 54.

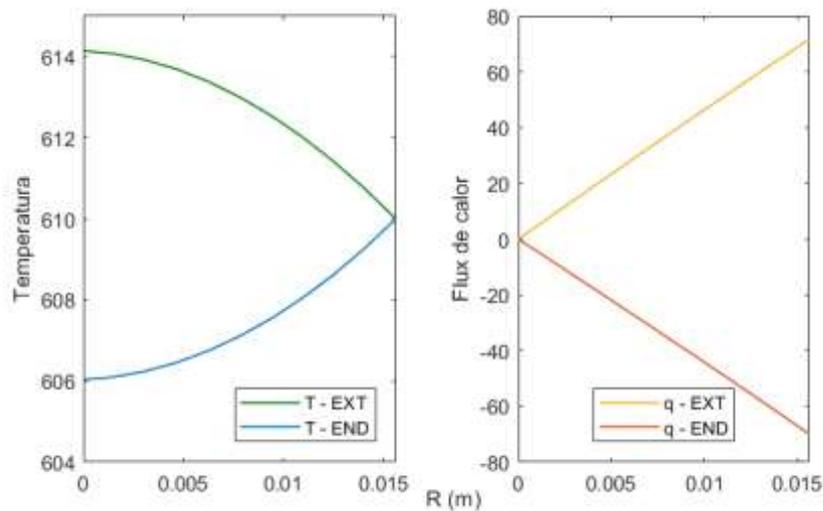
Perfil de concentración y densidad de flujo molar para un sistema exotérmico y endotérmico de un catalizador esférico



Las figuras muestran los perfiles de concentración y densidad de flujo molar del componente A, los mismos que fueron elaborados a partir de la ejecución del PROGRAMA_34 tanto para un proceso endotérmico como para un proceso exotermico. Estos perfiles son requeridos para el calculo del factor de efectividad

Figura 55.

Perfil de temperatura y densidad de flujo de calor para un sistema exotérmico y endotérmico de un catalizador esférico



Las figuras muestran los perfiles de temperatura y densidad de flujo de calor del sistema, los mismos que fueron elaborados a partir de la ejecución del PROGRAMA_34 tanto para un proceso endotérmico como para un proceso exotérmico. Estos perfiles son requeridos para el cálculo del factor de efectividad.

5.3.7. Análisis del factor de efectividad no isotérmico en régimen estacionario de reacciones complejas

En este ítem, se analiza el factor de efectividad de una reacción compleja desde el punto de vista de la ingeniería de las reacciones químicas. Este procedimiento general propuesto puede ser aplicado a procesos más complejos, pues se fundamenta en los principios de la conservación de la materia y energía, la ley de Fick y la ley de Fourier, además del conocimiento de las expresiones cinéticas de velocidad de reacción. Cabe mencionar, que es posible realizar algunas simplificaciones referidas al número de ecuaciones diferenciales resultante, utilizando el principio de conversión, lo cual permite muchas veces reducir el número de variables a manipular.

Tabla 59.

Información general para el cálculo del factor de efectividad de una cinética de pseudo primero orden en condiciones no isotérmicas

| | |
|-------------------------------|--|
| Tipo de reacción | Elemental, compleja |
| Orden de reacción | 2 respecto a A y 1 respecto a B |
| Reacción | $2A \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} B$ |
| Expresión cinética | $r_A = -r_1 + r_2$ $r_1 = k_{01} \exp(-E_1 / (R \times T)) \times C_A^2$ $r_2 = k_{02} \exp(-E_2 / (R \times T)) \times C_B$ |
| Condición térmica | No isotérmica |
| Planteamiento de la solución: | Método simplificado Método general |
| Método de solución | Método de solución; V |



Tabla 60.

Modelo físico asociado al cálculo del factor de efectividad no isotérmico

| | Coordenadas rectangulares | Coordenadas cilíndricas | Coordenadas esféricas |
|-----------------------------------|---|---|---|
| Balance de materia | $\frac{dN_{Az}}{dz} = r_A$ | $\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (rN_{Ar}) = r_A$ | $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 N_{Ar}) = r_A$ |
| Ley de Fick | $N_{Az} = -\frac{D_A}{1-0.5Y_A} \times \frac{dC_A}{dz}$ | $N_{Ar} = -\frac{D_A}{1-0.5Y_A} \times \frac{dC_A}{dr}$ | $N_{Ar} = -\frac{D_A}{1-0.5Y_A} \times \frac{dC_A}{dr}$ |
| Balance de energía | $\frac{dq_z}{dz} = \Delta H_R \times r_A$ | $\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (rq_r) = \Delta H_R \times r_A$ | $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 q_r) = \Delta H_R \times r_A$ |
| Ley de Fourier | $q_z = -k \frac{dT}{dz}$ | $q_r = -k \frac{dT}{dr}$ | $q_r = -k \frac{dT}{dr}$ |
| Condiciones de frontera | $z=0 \quad \frac{dC_A}{dz} = 0 \quad N_{Az} = 0 \quad C_A = ?$ $z=L \quad C_A = C_{AS} \quad N_{Az} = ?$ $z=0 \quad \frac{dT}{dz} = 0 \quad q_z = 0 \quad T = ?$ $z=L \quad T = T_S \quad q_z = ?$ | $r=0 \quad \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad N_{Ar} = 0 \quad C_A = ?$ $r=R \quad C_A = C_{AS} \quad N_{Ar} = ?$ $r=0 \quad \frac{dT}{dr} = 0 \quad q_r = 0 \quad T = ?$ $r=R \quad T = T_S \quad q_r = ?$ | $r=0 \quad \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad N_{Ar} = 0 \quad C_A = ?$ $r=R \quad C_A = C_{AS} \quad N_{Ar} = ?$ $r=0 \quad \frac{dT}{dr} = 0 \quad q_r = 0 \quad T = ?$ $r=R \quad T = T_S \quad q_r = ?$ |
| Solución del modelo | ✓ Método V | ✓ Método V | ✓ Método V |
| Cálculo del factor de efectividad | ✓ Método B, C, D | ✓ Método B, C, D | ✓ Método B, C, D |

5.3.8. Esquema general de aplicación

Se ilustra el modo de abordar un problema complejo aplicando de forma conveniente los balances de materia y energía y las leyes de transporte juntamente con el modelo cinético.

Sistema de coordenadas rectangulares

Aplicación del Método V a la solución de la ecuación diferencial

Tomando en consideración los parámetros de la Tabla 59 y 60

Balance de materia de A:

$$\frac{dN_{Az}}{dz} = r_A \quad (1)$$

Ley de velocidad

$$r_A = -k_{01} \exp(-E_1 / (R \times T)) \times C_A^2 + k_{02} \exp(-E_2 / (R \times T)) \times C_B \quad (2)$$

Ley de Fick aplicado al componente A:

$$N_{Az} = -\frac{D_A}{1 - 0.5Y_A} \times \frac{dC_A}{dz} \quad (3)$$

Balance de energía

$$\frac{dq_z}{dz} = \Delta H_R \times r_A \quad (4)$$

Ley de Fourier

$$q_z = -k \frac{dT}{dz} \quad (5)$$

Expresión para la fracción molar en términos de conversión, suponiendo que la concentración del componente B en la superficie es despreciable.

$$Y_A = \frac{C_A}{C_A + C_B} = \frac{C_{AS}(1 - X)}{C_{AS} - C_{AS}X + 0.5 \times C_{AS}X} = \frac{(1 - X)}{(1 - 0.5X)} \quad (6)$$

Ley de velocidad en términos de la conversión



$$r_A = -k_{01} \exp(-E_1 / (R \times T)) \times C_{AS}^2 (1 - X)^2 + k_{02} \exp(-E_2 / (R \times T)) \times \frac{C_{AS}}{2} X \quad (7)$$

Ahora se puede expresar la ecuación del balance de masa en términos de la conversión y temperatura.

$$\frac{dN_{AZ}}{dz} = -k_{01} \exp(-E_1 / (R \times T)) \times C_{AS}^2 (1 - X)^2 + k_{02} \exp(-E_2 / (R \times T)) \times \frac{C_{AS}}{2} X \quad (8)$$

Del mismo modo la ley de Fick en términos de conversión viene dada por:

$$N_{AZ} = \frac{D_A \times C_{AS}}{1 - \frac{1}{2} \frac{(1 - X)}{(1 - 0.5X)}} \frac{dX}{dz} \quad (9)$$

De la ecuación (9) se tiene:

$$\frac{dX}{dz} = \frac{N_{AZ}}{D_A \times C_{AS}} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{(1 - X)}{(1 - 0.5X)} \right] \quad (10)$$

Reemplazando (2) en (4)

$$\frac{dq_z}{dz} = \Delta H_R \times (-k_{01} \exp(-E_1 / (R \times T)) \times C_{AS}^2 (1 - X)^2 + k_{02} \exp(-E_2 / (R \times T)) \times \frac{C_{AS}}{2} X) \quad (11)$$

Se resuelve simultáneamente las ecuaciones (5), (9), (10) y (11) usando el Método V. El factor de efectividad se obtiene a partir del conocimiento de la densidad de flujo molar (Método B).

También se puede obtener a partir de la resolución de la ecuación diferencial que describe el factor de efectividad, es decir, implementando el Metodo D

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{1}{L} \times \frac{-k_{10} \exp(-E_1 / (R \times T)) C_{AS}^2 (1 - X)^2 + k_{20} \exp(-E_1 / (R \times T)) (C_{BS} + 0.5 \times C_{AS} X)}{-k_{10} \exp(-E_1 / (R \times T_s)) C_{AS}^2 (1 - X_s)^2 + k_{20} \exp(-E_1 / (R \times T_s)) (C_{BS} + 0.5 \times C_{AS} X_s)} \quad (12)$$

Las condiciones de frontera a utilizar son:

$$z = 0 \quad N_A = 0 \quad C_A = ? \quad X = ? \quad T = ? \quad \eta = 0$$

$$z = L \quad N_A = ? \quad C_A = C_{AS} \quad X = 0 \quad T = T_s \quad \eta = ?$$

Sistema de coordenadas cilíndricas

Aplicación del Método V a la solución de la ecuación diferencial

Tomando en consideración los parámetros de la Tabla 59 y 60

Balance de materia de A:

$$\frac{1}{r} \frac{d(rN_{Ar})}{dr} = r_A \quad (1)$$

Ley de Fick aplicado al componente A:

$$N_{Ar} = -\frac{D_A}{1-0.5Y_A} \times \frac{dC_A}{dr} \quad (2)$$

Balance de energía

$$\frac{dq_r}{dr} = \Delta H_R \times r_A \quad (3)$$

Ley de Fourier

$$q_r = -k \frac{dT}{dr} \quad (4)$$

Ley de velocidad

$$r_A = -k_{01} \exp(-E_1 / (R \times T)) \times C_A^2 + k_{02} \exp(-E_2 / (R \times T)) \times C_B \quad (5)$$

Expresión para la fracción molar en términos de conversión, suponiendo que la concentración del componente B en la superficie es despreciable.

$$Y_A = \frac{C_A}{C_A + C_B} = \frac{C_{AS}(1-X)}{C_{AS} - C_{AS}X + 0.5 \times C_{AS}X} = \frac{(1-X)}{(1-0.5X)} \quad (6)$$

Ahora se puede expresar la ecuación del balance de masa en términos de la conversión y temperatura.

Expresando la ley de velocidad en términos de conversión

$$r_A = -k_{01} \exp(-E_1 / (R \times T)) \times C_{AS}^2 (1-X)^2 + k_{02} \exp(-E_2 / (R \times T)) \times \frac{C_{AS}}{2} X \quad (7)$$



$$\frac{dN_{Ar}}{dr} = -\frac{1}{r} N_{Ar} - k_{01} \exp(-E_1 / (R \times T)) \times C_{AS}^2 (1 - X)^2 + k_{02} \exp(-E_2 / (R \times T)) \times \frac{C_{AS}}{2} X$$

(8)

Del mismo modo la ley de Fick en términos de conversión viene dada por:

$$N_{Ar} = \frac{D_A \times C_{AS}}{1 - \frac{1}{2} \frac{(1-X)}{(1-0.5X)}} \frac{dX}{dr} \quad (9)$$

De la ecuación (9) se tiene:

$$\frac{dX}{dr} = \frac{N_{Ar}}{D_A \times C_{AS}} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{(1-X)}{(1-0.5X)} \right] \quad (10)$$

Expresando el balance de energía en términos de la conversión

$$\frac{dq_r}{dr} + \frac{1}{r} q_r = \Delta H_R \times (-k_{01} \exp(-E_1 / (R \times T)) \times C_{AS}^2 (1 - X)^2 + k_{02} \exp(-E_2 / (R \times T)) \times \frac{C_{AS}}{2} X) \quad (11)$$

Se resuelve simultáneamente las ecuaciones (4), (8), (10) y (11) usando el Método V. El factor de efectividad se obtiene a partir del conocimiento de la densidad de flujo molar (Método B).

También se puede obtener a partir de la resolución de la ecuación diferencial que describe el factor de efectividad, es decir, implementando el Metodo D

$$\frac{d\eta}{dr} = \frac{2}{R^2} \frac{r \times r_A}{r_A(s)} \quad (10)$$

$$r_A = -k_{10} \exp(-E_1 / (R \times T)) C_{AS}^2 (1 - X)^2 + k_{20} \exp(-E_2 / (R \times T)) (C_{BS} + 0.5 \times C_{AS} X) \quad (11)$$

$$r_{AS} = -k_{10} \exp(-E_1 / (R \times T_s)) C_{AS}^2 (1 - X_s)^2 + k_{20} \exp(-E_2 / (R \times T_s)) (C_{BS} + 0.5 \times C_{AS} X_s) \quad (12)$$

La ecuación (12) es constante, por tanto, no se discretiza

Las condiciones de frontera a utilizar son:

$$r = 0 \quad N_A = 0 \quad C_A = ? \quad X = ? \quad T = ? \quad \eta = 0$$

$$r = R \quad N_A = ? \quad C_A = C_{AS} \quad X = 0 \quad T = T_s \quad \eta = ?$$

Sistema de coordenadas esféricas

Aplicación del Método V a la solución de la ecuación diferencial

Tomando en consideración los parámetros de la Tabla 59

Balance de materia de A:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 N_{Ar})}{dr} = r_A \quad (1)$$

Ley de Fick aplicado al componente A:

$$N_{Ar} = -\frac{D_A}{1-0.5Y_A} \times \frac{dC_A}{dr} \quad (2)$$

Balance de energía

$$\frac{dq_r}{dr} = \Delta H_R \times r_A \quad (3)$$

Ley de Fourier

$$q_r = -k \frac{dT}{dr} \quad (4)$$

Ley de velocidad

$$r_A = -k_{01} \exp(-E_1 / (R \times T)) \times C_A^2 + k_{02} \exp(-E_2 / (R \times T)) \times C_B \quad (5)$$

Expresión para la fracción molar en términos de conversión, suponiendo que la concentración del componente B en la superficie es despreciable.

$$Y_A = \frac{C_A}{C_A + C_B} = \frac{C_{AS}(1-X)}{C_{AS} - C_{AS}X + 0.5 \times C_{AS}X} = \frac{(1-X)}{(1-0.5X)} \quad (6)$$

Ahora se puede expresar la ecuación del balance de masa en términos de la conversión y temperatura.

Expresando la ley de velocidad en términos de conversión

$$r_A = -k_{01} \exp(-E_1 / (R \times T)) \times C_{AS}^2 (1-X)^2 + k_{02} \exp(-E_2 / (R \times T)) \times \frac{C_{AS}}{2} X \quad (7)$$



$$\frac{dN_{Ar}}{dr} = -\frac{1}{r} N_{Ar} - k_{01} \exp(-E_1 / (R \times T)) \times C_{AS}^2 (1 - X)^2 + k_{02} \exp(-E_2 / (R \times T)) \times \frac{C_{AS}}{2} X$$

(8)

Del mismo modo la ley de Fick en términos de conversión viene dada por:

$$N_{Ar} = \frac{D_A \times C_{AS}}{1 - \frac{1}{2} \frac{(1-X)}{(1-0.5X)}} \frac{dX}{dr} \quad (9)$$

De la ecuación (9) se tiene:

$$\frac{dX}{dr} = \frac{N_{Ar}}{D_A \times C_{AS}} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{(1-X)}{(1-0.5X)} \right] \quad (10)$$

Expresando el balance de energía en términos de la conversión

$$\frac{dq_r}{dr} + \frac{1}{r} q_r = \Delta H_R \times (-k_{01} \exp(-E_1 / (R \times T)) \times C_{AS}^2 (1 - X)^2 + k_{02} \exp(-E_2 / (R \times T)) \times \frac{C_{AS}}{2} X) \quad (11)$$

Se resuelve simultáneamente las ecuaciones (4), (8), (10) y (11) usando el Método V. El factor de efectividad se obtiene a partir del conocimiento de la densidad de flujo molar (Método B).

También se puede obtener a partir de la resolución de la ecuación diferencial que describe el factor de efectividad, es decir, implementando el Metodo D

$$\frac{d\eta}{dr} = \frac{3}{R^3} \frac{r \times r_A}{r_A(s)} \quad (10)$$

$$r_A = -k_{10} \exp(-E_1 / (R \times T)) C_{AS}^2 (1 - X)^2 + k_{20} \exp(-E_2 / (R \times T)) (C_{BS} + 0.5 \times C_{AS} X) \quad (11)$$

$$r_{AS} = -k_{10} \exp(-E_1 / (R \times T_s)) C_{AS}^2 (1 - X_s)^2 + k_{20} \exp(-E_2 / (R \times T_s)) (C_{BS} + 0.5 \times C_{AS} X_s) \quad (12)$$

La ecuación (12) es constante, por tanto, no se discretiza

Las condiciones de frontera a utilizar son:

$$r = 0 \quad N_A = 0 \quad C_A = ? \quad X = ? \quad T = ? \quad \eta = 0$$

$$r = R \quad N_A = ? \quad C_A = C_{AS} \quad X = 0 \quad T = T_s \quad \eta = ?$$



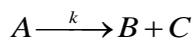
5.3.9. Proceso de deshidrogenación del ciclohexanol

La deshidrogenación del ciclohexanol es un proceso endotérmico que, por acción del catalizador, permite obtener ciclohexanona, cuyas aplicaciones son ampliamente conocidas a nivel industrial

La reacción básica es

Ciclohexanol = ciclohexanona + hidrogeno

Y en forma esquemática:



Se ilustra el Método V. en el calculo de los perfiles de conversión, temperatura, densidad de flujo de masa y densidad de flujo de calor; además del calculo del factor de efectividad utilizando alguno de los métodos ilustrados previamente, dependiendo del problema específico que se quiere resolver. Previamente, los datos deben ser acondicionados adecuadamente.

Tabla 61.

Propiedades físicas y condiciones de operación del proceso de deshidrogenación del ciclohexanol

| Propiedades físicas y condiciones de operación del proceso | Datos específicos |
|--|---|
| Condición térmica | No isotérmica |
| Entalpia de reacción | 52550 Kj/Kmol |
| Densidad del catalizador | 800 kg/m ³ |
| Presión total del sistema | 1 atm |
| Fracción molar de ciclohexanol en el alimento | 0.7 |
| Fracción molar de inerte | 0.3 |
| Temperatura de la superficie del catalizador | 367 oC |
| Conversión del ciclohexanol en la superficie | 0 |
| Conductividad térmica | 0.012 W/m K |
| Coefficiente de difusión | 1x10 ⁻⁴ m ² /s |
| Catalizador | Oxido de cinc |
| Longitud de difusión | L= 0.4 cm (coord. rectang.) R=0.4 cm (coord. cilíndricas) R=0.4 cm (coord. esféricas) |

Velocidad de reacción

$$r_A = \frac{8.13 \times 10^{27} \times \exp(-38834/T) \times P_{ol}^2}{1 + 3.41 \times 10^{15} \times \exp(-21046/T) \times P_{ol}}$$

Fuente: Adaptado de García – Ochoa et. al. (1991)

Sistema de coordenadas rectangulares

Aplicación del Método V a la solución de la ecuación diferencial

Tomando en consideración los parámetros de la Tabla 61

Balance de materia de A:

$$\frac{dN_{AZ}}{dz} = \rho_B r_A \quad (1)$$

La ley de Fick para este proceso esta dado por:

$$N_{AZ} = -D_A \frac{dC_A}{dr} + Y_A (N_{Ar} + N_{Br} + N_{Cr}) \quad (2)$$

Por la estequiometria, se tiene la siguiente relación: $-N_{Ar} = N_{Br} = N_{Cr}$

$$N_{AZ} = -\frac{D_A}{1 + \frac{C_A}{C_T}} \frac{dC_A}{dr} \quad (3)$$

De la ecuación (3) se tiene:

Con esta relación, la ecuación (2), se transforma en:

$$\frac{dC_A}{dz} = -\frac{N_{AZ}}{D_A} \left(1 + \frac{C_A}{C_T}\right) \quad (4)$$

$$C_A = C_{AS} - C_{AS}x \quad C_B = C_{AS}x \quad C_C = C_{AS}x$$

De estas relaciones se obtiene:

$$C_T = C_{AS}(1 + x) \quad (5)$$

De tal forma que la fracción molar resulta:



$$Y_A = \frac{C_A}{C_{AS}} = \frac{p_A}{P_T} = \frac{(1+x)}{(1-x)} \quad (6)$$

La ecuación (4) se transforma en:

$$\frac{dx}{dz} - \frac{N_{AZ}}{D_A C_{AS}} \left[1 + \frac{(1+x)}{(1-x)} \right] = 0 \quad (7)$$

Balace de energía

$$\frac{dq_z}{dz} = \rho_C \times \Delta H_R \times r_A \quad (8)$$

Ley de Fourier

$$\frac{dT}{dz} + \frac{q_z}{k} = 0 \quad (9)$$

La velocidad de reacción en términos de la conversión

$$r_A = \frac{8.13 \times 10^{27} \times \exp(-38834/T) \times P_{AS}^2 (1-x)^2}{1 + 3.41 \times 10^{15} \times \exp(-21046/T) \times P_{AS} (1-x)} \quad (10)$$

La velocidad de reacción en la superficie se tiene:

$$r_{AS} = \frac{8.13 \times 10^{27} \times \exp(-38834/T_s) \times P_{AS}^2 (1-x_s)^2}{1 + 3.41 \times 10^{15} \times \exp(-21046/T_s) \times P_{AS} (1-x_s)} \quad (11)$$

Discretizando la ecuación (1)

$$\frac{N_i - N_{i-1}}{\Delta r} - \rho_B \times r_A(x_i, T_i) = 0$$

(12)

Discretizando la ecuación (7)

$$\frac{x_i - x_{i-1}}{\Delta z} - \frac{N_{AZ}}{D_A C_{AS}} \left[1 + \frac{(1-x_i)}{(1+x_i)} \right] = 0 \quad (13)$$

Discretizando la ecuación (8)

$$\frac{q_i - q_{i-1}}{\Delta z} - \rho_B \times \Delta H_R \times r_A(x_i, T_i) = 0 \quad (14)$$



Discretizando la ecuación (9)

$$\frac{T_i - T_{i-1}}{\Delta z} + \frac{q_z}{k} = 0 \quad (15)$$

Ahora la velocidad de reacción discretizada se da:

$$r_{Ai} = \frac{8.13 \times 10^{27} \times \exp(-38834/T_i) \times P_{AS}^2 (1-x_i)^2}{1 + 3.41 \times 10^{15} \times \exp(-21046/T_i) \times P_{AS} (1-x_i)} \quad (16)$$

El factor de efectividad se obtiene mediante el Método C

$$\eta = \frac{\int_0^L S \times r_A(x, T) dz}{r_A(x_s, T_s) \times S \times L} = \frac{1}{L \times r_A(x_s, T_s)} \int_0^L r_A(x, T) dz \quad (17)$$

y mediante el Método D

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{1}{L} \frac{r_A(x, T)}{r_A(x_s, T_s)} \quad (18)$$

$$\frac{\eta_i - \eta_{i-1}}{\Delta z} - \frac{1}{L} \frac{r_A(x_i, T_i)}{r_A(x_s, T_s)} = 0 \quad (19)$$

Se resuelve simultáneamente el sistema de ecuaciones algebraicas no lineales conformada por (14), (15), (16), (17) y (20), con las condiciones de frontera:

Las condiciones de frontera a utilizar son:

$$z = 0 \quad N_A = 0 \quad C_A = ? \quad X = ? \quad q = 0 \quad T = ? \quad \eta = 0$$

$$z = L \quad N_A = ? \quad C_A = C_{AS} \quad X = 0 \quad q = ? \quad T = T_s \quad \eta = ?$$

RESULTADO 34

El PROGRAMA_35 permite obtener el factor de efectividad no isotérmico de una reacción que tiene una cinética compleja con una entalpía de reacción positiva (endotérmica), para lo cual se ha aplicado el balance de materia, la ley de Fick, el balance de energía y la ley de Fourier.

Tabla 62.

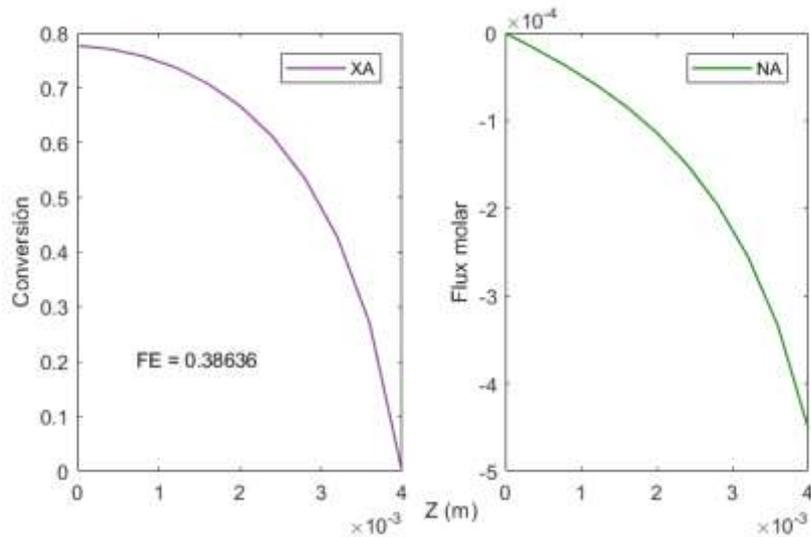
Factor de efectividad no isotérmico de la deshidrogenación del ciclohexanol en un catalizador planar obtenido mediante el Método D

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|----------|----------|----------|----------|---------------|
| MÉTODO V | | | | 0.3863 |

Dada que la cinética del proceso de deshidrogenación del ciclohexanol es compleja, se ha implementado el Método V para la resolución de las ecuaciones diferenciales; asimismo, se ha implementado el método D para el cálculo del factor de efectividad. Dado que este proceso es endotérmico, el factor de efectividad tiene un valor muy bajo, lo cual se explica por la naturaleza del sistema; este dato fue obtenido a partir de la ejecución del PROGRAMA_35

Figura 56.

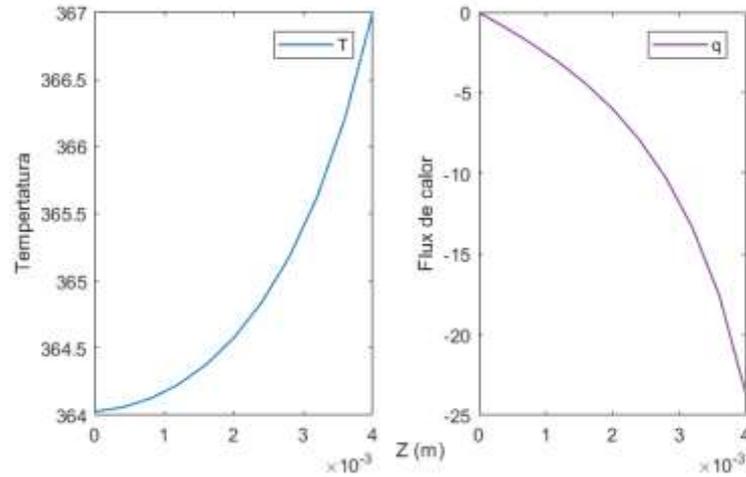
Perfil de conversión y de densidad de flujo molar de un catalizador planar en el proceso de deshidrogenación del ciclohexanol



Las figuras muestran los perfiles de conversión y la densidad de flujo molar del proceso de conversión del ciclohexanol. Estos perfiles son requeridos para el cálculo del factor de efectividad, el modelo propuesto es el general y ha sido elaborado a partir de la ejecución del PROGRAMA_35.

Figura 57.

Perfiles de temperatura y de densidad de flujo de calor de un catalizador planar en el proceso de deshidrogenación del ciclohexanol



Las figuras muestran los perfiles de temperatura y la densidad de flujo de calor del proceso de conversión del ciclohexanol. Estos perfiles son requeridos para el cálculo del factor de efectividad, el modelo propuesto es el general y ha sido elaborado a partir de la ejecución del PROGRAMA_35.

Sistema de coordenadas cilíndricas

Aplicación del Método V a la solución de la ecuación diferencial

Tomando en consideración los parámetros de la Tabla 61

Balance de materia de A:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (rN_{Ar}) = \rho_B r_A \quad (1)$$

La ley de Fick para este proceso está dado por:

$$N_{Ar} = -D_A \frac{dC_A}{dr} + Y_A (N_{Ar} + N_{Br} + N_{Cr}) \quad (2)$$

Por la estequiometría, se tiene la siguiente relación: $-N_{Ar} = N_{Br} = N_{Cr}$

$$N_{Ar} = -\frac{D_A}{1 + \frac{C_A}{C_T}} \frac{dC_A}{dr} \quad (3)$$

De la ecuación (3) se tiene:

Con esta relación, la ecuación (2), se transforma en:

$$\frac{dC_A}{dr} = -\frac{N_{Ar}}{D_A} \left(1 + \frac{C_A}{C_T}\right) \quad (4)$$

$$C_A = C_{AS} - C_{AS}x \quad C_B = C_{AS}x \quad C_C = C_{AS}x$$

De estas relaciones se obtiene:

$$C_T = C_{AS}(1+x) \quad (5)$$

De tal forma que la fracción molar resulta:

$$Y_A = \frac{C_A}{C_{AS}} = \frac{p_A}{P_T} = \frac{(1+x)}{(1-x)} \quad (6)$$

La ecuación (4) se transforma en:

$$\frac{dx}{dr} - \frac{N_{Ar}}{D_A C_{AS}} \left[1 + \frac{(1+x)}{(1-x)}\right] = 0 \quad (7)$$

Balance de energía

$$\frac{1}{r} \frac{d(rq_r)}{dr} = \rho_C \times \Delta H_R \times r_A \quad (8)$$

Ley de Fourier

$$\frac{dT}{dr} + \frac{q_r}{k} = 0 \quad (9)$$

La velocidad de reacción en términos de la conversión

$$r_A = \frac{8.13 \times 10^{27} \times \exp(-38834/T) \times P_{AS}^2 (1-x)^2}{1 + 3.41 \times 10^{15} \times \exp(-21046/T) \times P_{AS} (1-x)} \quad (10)$$

La velocidad de reacción en la superficie se tiene:

$$r_{AS} = \frac{8.13 \times 10^{27} \times \exp(-38834/T_S) \times P_{AS}^2 (1-x_S)^2}{1 + 3.41 \times 10^{15} \times \exp(-21046/T_S) \times P_{AS} (1-x_S)} \quad (11)$$



Discretizando la ecuación (1)

$$\frac{N_i - N_{i-1}}{\Delta r} + \frac{N_i}{i\Delta r} - \rho_B \times r_A(x_i, T_i) = 0 \quad (12)$$

Discretizando la ecuación (7)

$$\frac{x_i - x_{i-1}}{\Delta r} - \frac{N_{Ar}}{D_A C_{AS}} \left[1 + \frac{(1-x_i)}{(1+x_i)} \right] = 0 \quad (13)$$

Discretizando la ecuación (8)

$$\frac{q_i - q_{i-1}}{\Delta r} + \frac{q_i}{i\Delta r} - \rho_B \times \Delta H_R \times r_A(x_i, T_i) = 0 \quad (14)$$

Discretizando la ecuación (9)

$$\frac{T_i - T_{i-1}}{\Delta r} + \frac{q_i}{k} = 0 \quad (15)$$

Ahora la velocidad de reacción discretizada se da:

$$r_{Ai} = \frac{8.13 \times 10^{27} \times \exp(-38834/T_i) \times P_{AS}^2 (1-x_i)^2}{1 + 3.41 \times 10^{15} \times \exp(-21046/T_i) \times P_{AS} (1-x_i)} \quad (16)$$

El factor de efectividad se obtiene mediante el Método C

$$\eta = \frac{\int_0^R 2\pi r L \times r_A(x, T) dr}{r_A(x_S, T_S) \times \pi R^2 \times L} = \frac{2}{R^2 \times r_A(x_S, T_S)} \int_0^R r \times r_A(x, T) dr \quad (17)$$

y mediante el Método D

$$\frac{d\eta}{dr} = \frac{2}{R^2} \frac{r \times r_A(x, T)}{r_A(x_S, T_S)} \quad (18)$$

$$\frac{\eta_i - \eta_{i-1}}{\Delta r} - \frac{i\Delta r}{R^2} \frac{r_A(x_i, T_i)}{r_A(x_S, T_S)} = 0 \quad (19)$$

Se resuelve simultáneamente el sistema de ecuaciones algebraicas no lineales conformada por (12), (13) (14), (15) y (19), con las condiciones de frontera:

Las condiciones de frontera a utilizar son:

$$r=0 \quad N_A=0 \quad C_A=? \quad X=? \quad q=0 \quad T=? \quad \eta=0$$

$$r=R \quad N_A=? \quad C_A=C_{A_S} \quad X=0 \quad q=? \quad T=T_S \quad \eta=?$$

RESULTADO 35

El PROGRAMA_36 permite obtener el factor de efectividad no isotérmico de una reacción que tiene una cinética compleja con una entalpia de reacción positiva (endotérmica), para lo cual se ha aplicado el balance de materia, la ley de Fick, el balance de energía y la ley de Fourier.

Tabla 63.

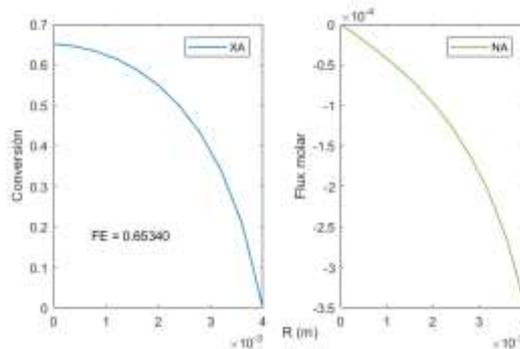
Factor de efectividad no isotérmico de un catalizador cilíndrico obtenido mediante el Método D

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|----------|----------|----------|----------|---------------|
| MÉTODO V | | | | 0.6534 |

Dada que la cinética del proceso de deshidrogenación del ciclohexanol es compleja, se ha implementado el Metodo V para la resolución de las ecuaciones diferenciales; asimismo, se ha implemetado el método D para el calculo del factor de efectividad. Dado que este proceso es endotérmico, el factor de efectividad tiene un valor muy bajo, lo cual se explica por la naturaleza del sistema; este dato fue obtenido a partir de la ejecución del PROGRAMA_36

Figura 58.

Perfil de conversión y densidad de flujo molar de un proceso no isotérmico de la deshidrogenación del ciclohexanol en un catalizador cilíndrico

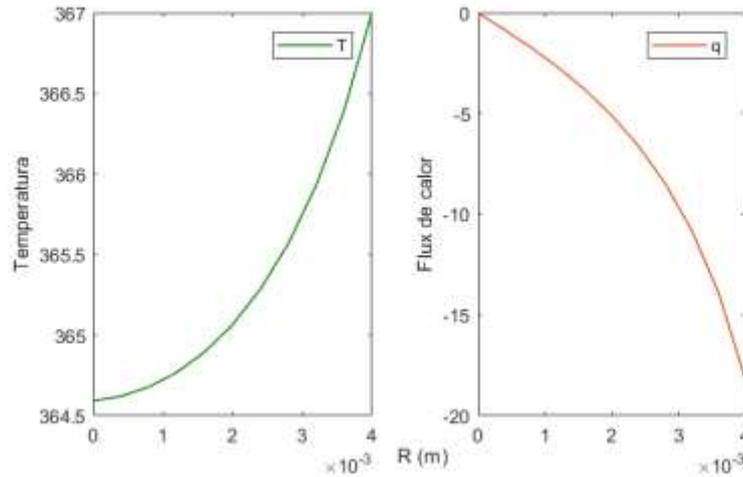


Las figuras muestran los perfiles de conversión y la densidad de flujo molar del proceso de conversión del ciclohexanol. Estos perfiles son requeridos para el calculo del factor de

efectividad, el modelo propuesto es el general y ha sido elaborado a partir de la ejecución del PROGRAMA_36.

Figura 59.

Perfiles de temperatura y densidad de flujo de calor de catalizador cilíndrico en condiciones no isotérmicas



Las figuras muestran los perfiles de temperatura y la densidad de flujo de calor del proceso de conversión del ciclohexanol. Estos perfiles son requeridos para el cálculo del factor de efectividad, el modelo propuesto es el general y ha sido elaborado a partir de la ejecución del PROGRAMA_36

Sistema de coordenadas esféricas

Aplicación del Método V a la solución de la ecuación diferencial

Tomando en consideración los parámetros de la Tabla 61

Balance de materia de A:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 N_{Ar}) = \rho_B r_A \quad (1)$$

La ley de Fick para este proceso esta dado por:

$$N_{Ar} = -D_A \frac{dC_A}{dr} + Y_A (N_{Ar} + N_{Br} + N_{Cr}) \quad (2)$$

Por la estequiometria, se tiene la siguiente relación: $-N_{Ar} = N_{Br} = N_{Cr}$

$$N_{Ar} = -\frac{D_A}{1 + \frac{C_A}{C_T}} \frac{dC_A}{dr} \quad (3)$$

De la ecuación (3) se tiene:

Con esta relación, la ecuación (2), se transforma en:

$$\frac{dC_A}{dr} = -\frac{N_{Ar}}{D_A} \left(1 + \frac{C_A}{C_T}\right) \quad (4)$$

$$C_A = C_{AS} - C_{AS}x \quad C_B = C_{AS}x \quad C_C = C_{AS}x$$

De estas relaciones se obtiene:

$$C_T = C_{AS}(1+x) \quad (5)$$

De tal forma que la fracción molar resulta:

$$Y_A = \frac{C_A}{C_{AS}} = \frac{p_A}{P_T} = \frac{(1+x)}{(1-x)} \quad (6)$$

La ecuación (4) se transforma en:

$$\frac{dx}{dr} - \frac{N_{Ar}}{D_A C_{AS}} \left[1 + \frac{(1+x)}{(1-x)}\right] = 0 \quad (7)$$

Balance de energía

$$\frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 q_r)}{dr} = \rho_C \times \Delta H_R \times r_A \quad (8)$$

Ley de Fourier

$$\frac{dT}{dr} + \frac{q_r}{k} = 0 \quad (9)$$

La velocidad de reacción en términos de la conversión

$$r_A = \frac{8.13 \times 10^{27} \times \exp(-38834/T) \times P_{AS}^2 (1-x)^2}{1 + 3.41 \times 10^{15} \times \exp(-21046/T) \times P_{AS} (1-x)} \quad (10)$$



La velocidad de reacción en la superficie se tiene:

$$r_{AS} = \frac{8.13 \times 10^{27} \times \exp(-38834/T_S) \times P_{AS}^2 (1-x_S)^2}{1 + 3.41 \times 10^{15} \times \exp(-21046/T_S) \times P_{AS} (1-x_S)} \quad (11)$$

Discretizando la ecuación (1)

$$\frac{N_i - N_{i-1}}{\Delta r} + \frac{2}{i\Delta r} N_i - \rho_B \times r_A(x_i, T_i) = 0 \quad (12)$$

Discretizando la ecuación (7)

$$\frac{x_i - x_{i-1}}{\Delta r} - \frac{N_{Ar}}{D_A C_{AS}} \left[1 + \frac{(1-x_i)}{(1+x_i)} \right] = 0 \quad (13)$$

Discretizando la ecuación (8)

$$\frac{q_i - q_{i-1}}{\Delta r} + \frac{2}{i\Delta r} q_i - \rho_B \times \Delta H_R \times r_A(x_i, T_i) = 0 \quad (14)$$

Discretizando la ecuación (9)

$$\frac{T_i - T_{i-1}}{\Delta r} + \frac{q_r}{k} = 0 \quad (15)$$

Ahora la velocidad de reacción discretizada se da:

$$r_{Ai} = \frac{8.13 \times 10^{27} \times \exp(-38834/T_i) \times P_{AS}^2 (1-x_i)^2}{1 + 3.41 \times 10^{15} \times \exp(-21046/T_i) \times P_{AS} (1-x_i)} \quad (16)$$

El factor de efectividad se obtiene mediante el Método C

$$\eta = \frac{\int_0^R 4\pi r^2 \times r_A(x, T) dr}{r_A(x_S, T_S) \times \frac{4}{3} \pi R^3} = \frac{3}{R^3 \times r_A(x_S, T_S)} \int_0^R r^2 \times r_A(x, T) dr \quad (17)$$

y mediante el Método D

$$\frac{d\eta}{dr} = \frac{3}{R^3} \frac{r^2 \times r_A(x, T)}{r_A(x_S, T_S)} \quad (18)$$



$$\frac{\eta_i - \eta_{i-1}}{\Delta r} - \frac{i^2 \Delta r^2}{R^3} \frac{r_A(x_i, T_i)}{r_A(x_S, T_S)} = 0 \quad (19)$$

Se resuelve simultáneamente el sistema de ecuaciones algebraicas no lineales conformada por (12), (13), (14), (15) y (19), con las condiciones de frontera:

Las condiciones de frontera a utilizar son:

$$r=0 \quad N_A=0 \quad C_A=? \quad X=? \quad q=0 \quad T=? \quad \eta=0$$

$$r=R \quad N_A=? \quad C_A=C_{AS} \quad X=0 \quad q=? \quad T=T_S \quad \eta=?$$

RESULTADO 36

El PROGRAMA_37 permite obtener el factor de efectividad no isotérmico de una reacción que tiene una cinética compleja con una entalpia de reacción positiva (endotérmica), para lo cual se ha aplicado el balance de materia, la ley de Fick, el balance de energía y la ley de Fourier.

Tabla 64.

Factor de efectividad obtenido mediante el Método D

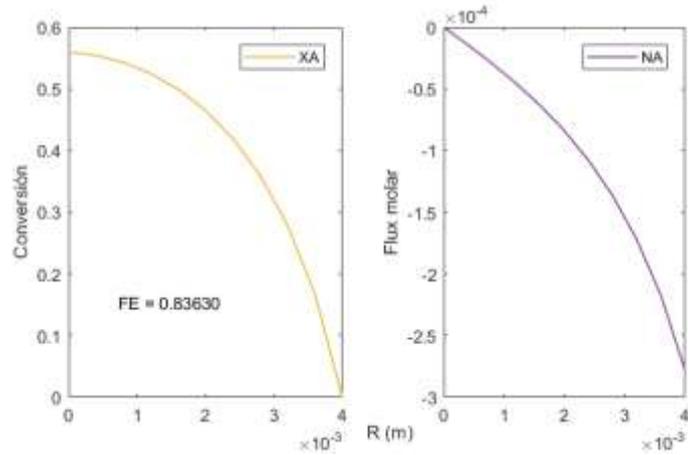
| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|----------|----------|----------|----------|--------------|
| MÉTODO V | | | | 0.863 |

Dada que la cinética del proceso de deshidrogenación del ciclohexanol es compleja, se ha implementado el Método V para la resolución de las ecuaciones diferenciales; asimismo, se ha implementado el método D para el cálculo del factor de efectividad. Dado que este proceso es endotérmico, el factor de efectividad tiene un valor muy bajo, lo cual se explica por la naturaleza del sistema; este dato fue obtenido a partir de la ejecución del PROGRAMA_37



Figura 60.

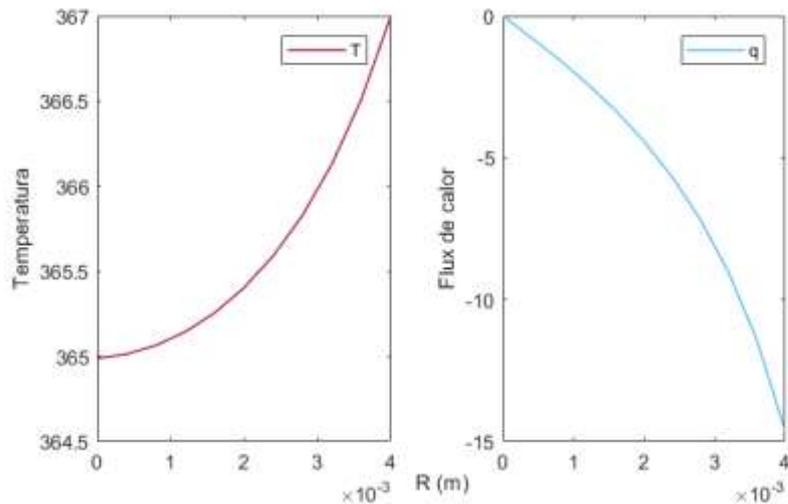
Perfil de conversión y densidad de flujo molar de la deshidrogenación del ciclohexanol en un catalizador esférico



Las figuras muestran los perfiles de conversión y la densidad de flujo molar del proceso de conversión del ciclohexanol. Estos perfiles son requeridos para el calculo del factor de efectividad, el modelo propuesto es el general y ha sido elaborado a partir de la ejecución del PROGRAMA_37.

Figura 61.

Perfiles de temperatura y densidad de flujo de calor del proceso de deshidrogenación del ciclohexanol en un catalizador esférico



Las figuras muestran los perfiles de temperatura y la densidad de flujo de calor del proceso de conversión del ciclohexanol. Estos perfiles son requeridos para el calculo del factor de efectividad, el modelo propuesto es el general y ha sido elaborado a partir de la ejecución del PROGRAMA_37

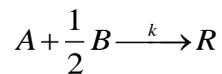
5.3.10. Proceso de oxidación del dióxido de azufre

La oxidación del dióxido de azufre con aire u oxígeno es un proceso altamente exotérmico; es utilizado para la producción de trióxido de azufre y posteriormente a ácido sulfúrico, materia prima importante para el desarrollo industrial de nuestro país.

La reacción básica es

Dióxido de azufre + aire = trióxido de azufre

Y en forma esquemática:



Se ilustra el Método V. en el cálculo de los perfiles de conversión, temperatura, densidad de flujo de masa y densidad de flujo de calor; además del cálculo del factor de efectividad utilizando alguno de los métodos ilustrados previamente, dependiendo del problema específico que se quiere resolver. Previamente, los datos deben ser acondicionados adecuadamente.

Tabla 65.

Propiedades físicas y condiciones de operación del proceso de oxidación del dióxido de azufre

| Propiedades físicas y condiciones de operación del proceso | Datos específicos |
|--|------------------------|
| Condición térmica | No isotérmica |
| Entalpía de reacción | -94886 Kj/Kmol |
| Densidad del catalizador | 1025 kg/m ³ |
| Presión total del sistema | 1 atm |
| Fracción molar de ciclohexanol en el alimento | 0.065 |
| Fracción molar de oxígeno | (1-0.065) *0.21 |
| Temperatura de la superficie del catalizador | 420 Oc |
| Conversión del dióxido de azufre en la superficie | 0 |
| Conductividad térmica | 0.025 W/m K |



| | |
|--------------------------|---|
| Coefficiente de difusión | $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ |
| Catalizador | Pentóxido de vanadio |
| Longitud de difusión | $L = 0.2 \text{ cm}$ (coord. rectang.) |
| | $R = 0.2 \text{ cm}$ (coord. cilíndricas) |
| | $R = 0.2 \text{ cm}$ (coord. esféricas) |
| Velocidad de reacción | $r_A = \frac{k_1(T) \times p_A \times p_B \left(1 - \frac{p_R}{p_A \times p_B^{0.5} K_p(T)}\right)}{22.414(1 + k_2(T)p_A + k_3(T)p_A)^2}$ |
| | Kmol/Kg cat h |

Fuente: Adaptado de: García – Ochoa et. al. (1991)

Sistema de coordenadas rectangulares

Aplicación del Método V a la solución de la ecuación diferencial

Tomando en consideración los parámetros de la Tabla 65

Balance de materia de A:

$$\frac{dN_{AZ}}{dz} = \rho_B r_A \quad (1)$$

La ley de Fick para este proceso esta dado por:

$$N_{AZ} = -D_A \frac{dC_A}{dz} + Y_A (N_{Az} + N_{Bz} + N_{Cz}) \quad (2)$$

Por la estequiometria, se tiene la siguiente relación: $-N_{Az} = -2N_{Bz} = N_{Cz}$

$$N_{AZ} = -\frac{D_A}{1 - 0.5Y_A} \frac{dC_A}{dz} \quad (3)$$

De la ecuación (3) se tiene:

Con esta relación, la ecuación (3), se transforma en:

$$\frac{dC_A}{dz} = -\frac{N_{AZ}}{D_A} (1 - 0.5Y_A) \quad (4)$$

$$P_A = P_{AS} - P_{AS}x$$

$$P_B = P_{BS} - 0.5P_{AS}x$$

$$P_C = P_{AS}x$$



De estas relaciones se obtiene:

$$P_T = (p_{AS} + p_{BS}) - 0.5p_{AS}x = P_{TS} - 0.5p_{AS}x \quad (5)$$

De tal forma que la fracción molar resulta:

$$Y_A = \frac{p_A}{P_T} = \frac{P_{AS}(1-x)}{P_{T0} - 0.5p_{AS}x} \quad (6)$$

La ecuación (6) se transforma en:

$$\frac{dx}{dz} - \frac{N_{AZ}}{D_A C_{AS}} \left[1 - \frac{0.5p_{AS}(1-x)}{P_{TS} - 0.5p_{AS}x} \right] = 0 \quad (7)$$

Balance de energía

$$\frac{dq_z}{dz} = \rho_C \times \Delta H_R \times r_A \quad (8)$$

Ley de Fourier

$$\frac{dT}{dz} + \frac{q_z}{k} = 0 \quad (9)$$

La velocidad de reacción en términos de la conversión

$$r_A = \frac{k_1(T) \times p_A \times p_B \left(1 - \frac{p_R}{p_A \times p_B^{0.5} K_p(T)} \right)}{22.414(1 + k_2(T)p_A + k_3(T)p_R)^2} \quad (10)$$

Las constantes específicas de velocidad de reacción, están definidas por

$$k_1(T) = \exp(12.160 - 5473/T) \quad (11)$$

$$k_2(T) = \exp(-9.953 + 8619/T) \quad (12)$$

$$k_3(T) = \exp(-71.745 + 52596/T) \quad (13)$$

$$K_p(T) = \exp(11300/T - 10.68) \quad (14)$$

La velocidad de reacción en la superficie se tiene:



$$r_{AS} = \frac{k_1(T_S) \times p_A \times p_B \left(1 - \frac{p_R}{p_A \times p_B^{0.5} K_P(T_S)}\right)}{22.414(1 + k_2(T_S)p_A + k_3(T_S)p_R)^2} \quad (15)$$

Discretizando la ecuación (1)

$$\frac{N_i - N_{i-1}}{\Delta z} - \rho_B \times r_A(x_i, T_i) = 0 \quad (16)$$

Discretizando la ecuación (7)

$$\frac{x_i - x_{i-1}}{\Delta z} - \frac{N_i}{D_A C_{AS}} \left[1 - \frac{0.5 p_{AS}(1 - x_i)}{P_{T0} - 0.5 p_{AS} x_i}\right] = 0 \quad (17)$$

Discretizando la ecuación (8)

$$\frac{q_i - q_{i-1}}{\Delta z} - \rho_B \times \Delta H_R \times r_A(x_i, T_i) = 0 \quad (18)$$

Discretizando la ecuación (9)

$$\frac{T_i - T_{i-1}}{\Delta z} + \frac{q_i}{k} = 0 \quad (19)$$

Ahora la velocidad de reacción discretizada se da:

$$r_{Ai} = \frac{k_1(T_i) \times p_A \times p_B \left(1 - \frac{p_R}{p_A \times p_B^{0.5} K_P(T_i)}\right)}{22.414(1 + k_2(T_i)p_A + k_3(T_i)p_R)^2} \quad (20)$$

$$k_1(T_i) = \exp(12.160 - 5473 / T_i) \quad (21)$$

$$k_2(T_i) = \exp(-9.953 + 8619 / T_i) \quad (22)$$

$$k_3(T_i) = \exp(-71.745 + 52596 / T_i) \quad (23)$$

$$K_P(T_i) = \exp(11300 / T_i - 10.68) \quad (24)$$

El factor de efectividad se obtiene mediante el Método C

$$\eta = \frac{\int_0^L S \times r_A(x, T) dz}{r_A(x_S, T_S) \times S \times L} = \frac{1}{L \times r_A(x_S, T_S)} \int_0^L r_A(x, T) dz \quad (25)$$



y mediante el Método D

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{1}{L} \frac{r_A(x, T)}{r_A(x_S, T_S)} \quad (26)$$

$$\frac{\eta_i - \eta_{i-1}}{\Delta z} - \frac{1}{L} \frac{r_A(x_i, T_i)}{r_A(x_S, T_S)} = 0 \quad (27)$$

Se resuelve simultáneamente el sistema de ecuaciones algebraicas no lineales conformada por (16), (17), (18), (19) y (27), con las ecuaciones auxiliares (21), (22), (23), (24) y con las condiciones de frontera:

Las condiciones de frontera a utilizar son:

$$z = 0 \quad N_A = 0 \quad C_A = ? \quad X = ? \quad q = 0 \quad T = ? \quad \eta = 0$$

$$z = L \quad N_A = ? \quad C_A = C_{AS} \quad X = 0 \quad q = ? \quad T = T_S \quad \eta = ?$$

RESULTADO 37

El PROGRAMA_37 permite obtener el factor de efectividad no isotérmico de una reacción que tiene una cinética compleja con una entalpía de reacción negativa (exotérmica), para lo cual se ha aplicado el balance de materia, la ley de Fick, el balance de energía y la ley de Fourier.

Tabla 66.

Factor de efectividad de la oxidación del dióxido de azufre en un catalizador esférico obtenido mediante el Método D

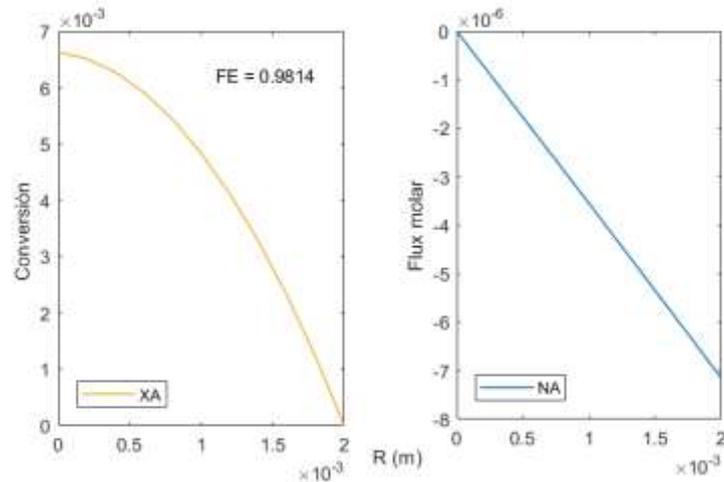
| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|-----------------|----------|----------|----------|---------------|
| METODO V | | | | 0.9814 |

La tabla muestra la implementación del Método V para el cálculo del factor de efectividad del proceso de oxidación del dióxido de azufre a trióxido de azufre, el cual es un proceso exotérmico y exhibe valores elevados del factor de efectividad, que en muchos casos es superior a la unidad, debido a que los procesos en el interior de la partícula se llevan a cabo a mayor velocidad que en la parte externa; este valor fue obtenido a partir de la ejecución del PROGRAMA_38



Figura 62.

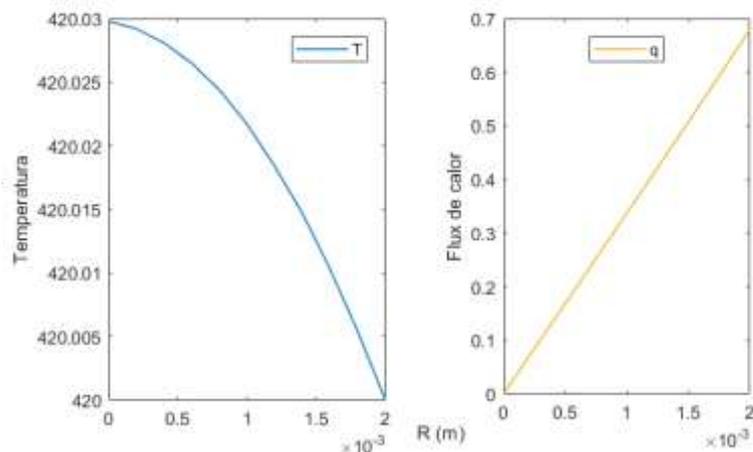
Perfil de conversión y la densidad del flujo molar del proceso de oxidación del dióxido de azufre en un catalizador esférico



Las figuras muestran los perfiles de conversión y la densidad de flujo molar del proceso de oxidación del dióxido de azufre en el interior de un vatalizador planar; el conocimiento de estos perfiles es necesrio para obtener posteriormente el factor de efectividad, el mismo que fue obtenida a partir de la ejecución del PROGRAMA_38

Figura 63.

Perfil de temperatura y densidad del flujo de calor del proceso de oxidación del dióxido de azufre en un catalizador esférico



Las figuras muestran los perfiles de temperatura y la densidad de flujo calor del proceso de oxidación del dióxido de azufre en el interior de un vatalizador planar; el conocimiento de estos perfiles es necesrio para obtener posteriormente el factor de efectividad, el mismo que fue obtenida a partir de la ejecución del PROGRAMA_38

Sistema de coordenadas cilindricas

Aplicación del Método V a la solución de la ecuación diferencial

Tomando en consideración los parámetros de la Tabla 65

Balance de materia de A:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (rN_{Ar}) = \rho_B r_A \quad (1)$$

La ley de Fick para este proceso esta dado por:

$$N_{Ar} = -D_A \frac{dC_A}{dr} + Y_A (N_{Ar} + N_{Br} + N_{Cr}) \quad (2)$$

Por la estequiometria, se tiene la siguiente relación: $-N_{Az} = -2N_{Bz} = N_{Rz}$

$$N_{Ar} = -\frac{D_A}{1-0.5Y_A} \frac{dC_A}{dr} \quad (3)$$

De la ecuación (3) se tiene:

Con esta relación, la ecuación (2), se transforma en:

$$\frac{dC_A}{dr} = -\frac{N_{Ar}}{D_A} (1-0.5Y_A) \quad (4)$$

$$p_A = p_{AS} - p_{AS}x \quad p_B = p_{BS} - 0.5p_{AS}x \quad p_C = p_{AS}x$$

De estas relaciones se obtiene:

$$P_T = (p_{AS} + p_{BS}) - 0.5p_{AS}x = P_{TS} - 0.5p_{AS}x \quad (5)$$

De tal forma que la fracción molar resulta:

$$Y_A = \frac{p_A}{P_T} = \frac{P_{AS}(1-x)}{P_{T0} - 0.5p_{AS}x} \quad (6)$$

La ecuación (6) se transforma en:



$$\frac{dx}{dr} - \frac{N_{Ar}}{D_A C_{AS}} \left[1 - \frac{0.5 p_{AS} (1-x)}{P_{TS} - 0.5 p_{AS} x} \right] = 0 \quad (7)$$

Balance de energía

$$\frac{1}{r} \frac{d(rq_r)}{dr} = \rho_C \times \Delta H_R \times r_A \quad (8)$$

Ley de Fourier

$$\frac{dT}{dr} + \frac{q_r}{k} = 0 \quad (9)$$

La velocidad de reacción en términos de la conversión

$$r_A = \frac{k_1(T) \times p_A \times p_B \left(1 - \frac{p_R}{p_A \times p_B^{0.5} K_p(T)} \right)}{22.414 (1 + k_2(T) p_A + k_3(T) p_A)^2} \quad (10)$$

Las constantes específicas de velocidad de reacción, están definidas por

$$k_1(T) = \exp(12.160 - 5473/T) \quad (11)$$

$$k_2(T) = \exp(-9.953 + 8619/T) \quad (12)$$

$$k_3(T) = \exp(-71.745 + 52596/T) \quad (13)$$

$$K_p(T) = \exp(11300/T - 10.68) \quad (14)$$

La velocidad de reacción en la superficie se tiene:

$$r_{AS} = \frac{k_1(T_S) \times p_A \times p_B \left(1 - \frac{p_R}{p_A \times p_B^{0.5} K_p(T_S)} \right)}{22.414 (1 + k_2(T_S) p_A + k_3(T_S) p_A)^2} \quad (15)$$

Discretizando la ecuación (1)

$$\frac{N_i - N_{i-1}}{\Delta r} + \frac{N_i}{i \Delta r} - \rho_B \times r_A(x_i, T_i) = 0 \quad (16)$$

Discretizando la ecuación (7)



$$\frac{x_i - x_{i-1}}{\Delta r} - \frac{N_{Ar}}{D_A C_{AS}} \left[1 + \frac{(1-x_i)}{(1+x_i)} \right] = 0 \quad (17)$$

Discretizando la ecuación (8)

$$\frac{q_i - q_{i-1}}{\Delta r} + \frac{q_i}{i\Delta r} - \rho_B \times \Delta H_R \times r_A(x_i, T_i) = 0 \quad (18)$$

Discretizando la ecuación (9)

$$\frac{T_i - T_{i-1}}{\Delta r} + \frac{q_r}{k} = 0 \quad (19)$$

Ahora la velocidad de reacción discretizada se da:

$$r_{Ai} = \frac{k_1(T_i) \times p_A \times p_B \left(1 - \frac{P_R}{p_A \times p_B^{0.5} K_p(T_i)}\right)}{22.414(1 + k_2(T_i)p_A + k_3(T_i)p_A)^2} \quad (20)$$

$$k_1(T_i) = \exp(12.160 - 5473/T_i) \quad (21)$$

$$k_2(T_i) = \exp(-9.953 + 8619/T_i) \quad (22)$$

$$k_3(T_i) = \exp(-71.745 + 52596/T_i) \quad (23)$$

$$K_p(T_i) = \exp(11300/T_i - 10.68) \quad (24)$$

El factor de efectividad se obtiene mediante el Método C

$$\eta = \frac{\int_0^R 2\pi r L \times r_A(x, T) dr}{r_A(x_S, T_S) \times \pi R^2 \times L} = \frac{2}{R^2 \times r_A(x_S, T_S)} \int_0^R r \times r_A(x, T) dr \quad (25)$$

y mediante el Método D

$$\frac{d\eta}{dr} = \frac{2}{R^2} \frac{r \times r_A(x, T)}{r_A(x_S, T_S)} \quad (26)$$

$$\frac{\eta_i - \eta_{i-1}}{\Delta r} - \frac{i\Delta r}{R^2} \frac{r_A(x_i, T_i)}{r_A(x_S, T_S)} = 0 \quad (27)$$



Se resuelve simultáneamente el sistema de ecuaciones algebraicas no lineales conformada por (16), (17), (18), (19) y (27), con las ecuaciones auxiliares (21), (22), (23), (24) y con las condiciones de frontera:

Las condiciones de frontera a utilizar son:

$$r = 0 \quad N_A = 0 \quad C_A = ? \quad X = ? \quad q = 0 \quad T = ? \quad \eta = 0$$

$$r = R \quad N_A = ? \quad C_A = C_{AS} \quad X = 0 \quad q = ? \quad T = T_s \quad \eta = ?$$

RESULTADO 38

El PROGRAMA_38 permite obtener el factor de efectividad no isotérmico de una reacción que tiene una cinética compleja con una entalpia de reacción negativa (exotérmica), para lo cual se ha aplicado el balance de materia, la ley de Fick, el balance de energía y la ley de Fourier.

Tabla 67.

Factor de efectividad de la oxidación del dióxido de azufre en un catalizador cilíndrico obtenido mediante el Método D

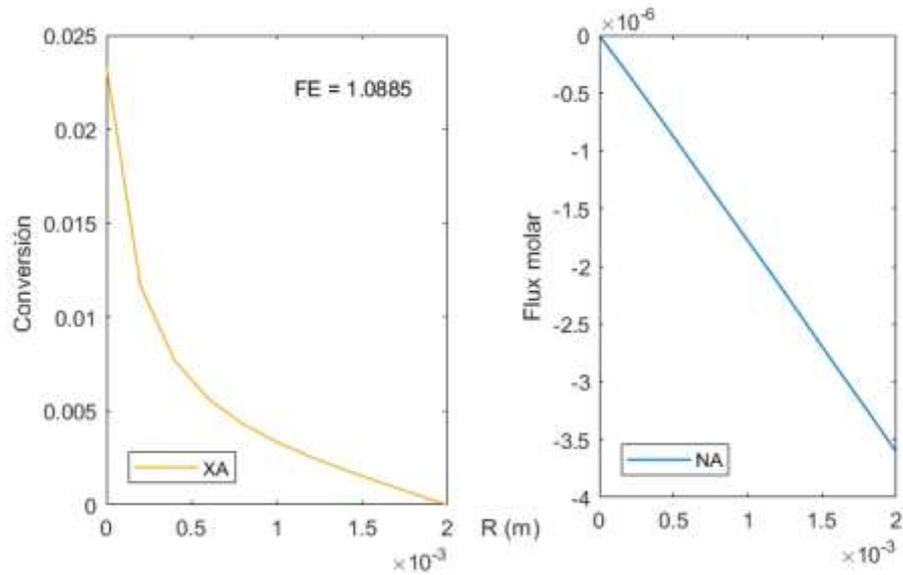
| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| METODO V | | | | 1.0885 |

La tabla muestra la implementación del Método V para el cálculo del factor de efectividad del proceso de oxidación del dióxido de azufre a trióxido de azufre, el cual es un proceso exotérmico y exhibe valores elevados del factor de efectividad, que en muchos casos es superior a la unidad como sucede en este caso, debido a que los procesos en el interior de la partícula se llevan a cabo a mayor velocidad que en la parte externa; este valor fue obtenida a partir de la ejecución del PROGRAMA_39



Figura 64.

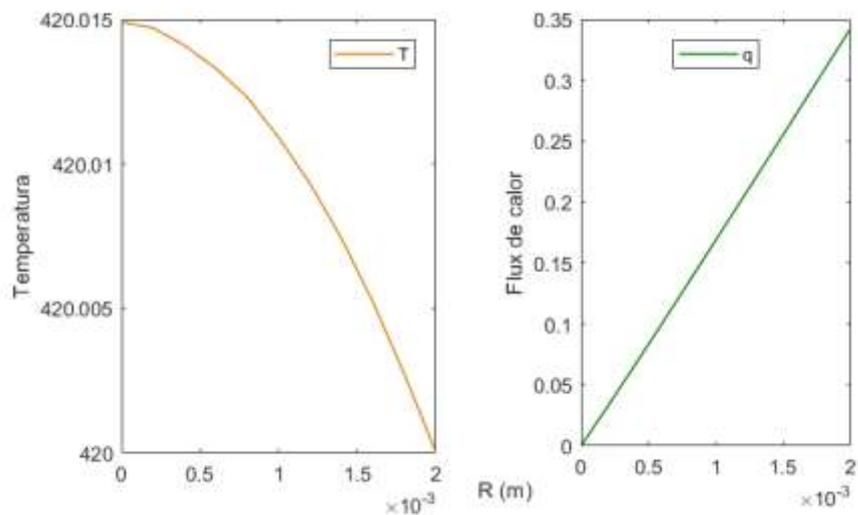
Perfil de conversión y densidad de flujo de calor del proceso de oxidación del dióxido de azufre en un catalizador cilíndrico



Las figuras muestran los perfiles de conversión y la densidad de flujo molar del proceso de oxidación del dióxido de azufre en el interior de un vatalizador planar; el conocimiento de estos perfiles es necesario para obtener posteriormente el factor de efectividad, el mismo que fue obtenida a partir de la ejecución del PROGRAMA_39

Figura 65.

Perfil de temperatura y de densidad de flujo de calor del proceso de oxidción del dióxido de azufre en un catalizador cilíndrico



Las figuras muestran los perfiles de temperatura y la densidad de flujo calor del proceso de oxidación del dióxido de azufre en el interior de un vatalizador planar; el conocimiento de estos perfiles es necesario para obtener posteriormente el factor de efectividad, el mismo que fue obtenida a partir de la ejecución del PROGRAMA_39

Sistema de coordenadas esfericas

Aplicación del Método V a la solución de la ecuación diferencial

Tomando en consideración los parámetros de la Tabla 65

Balance de materia de A:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 N_{Ar}) = \rho_B r_A \quad (1)$$

La ley de Fick para este proceso esta dado por:

$$N_{Ar} = -D_A \frac{dC_A}{dr} + Y_A (N_{Ar} + N_{Br} + N_{Cr}) \quad (2)$$

Por la estequiometria, se tiene la siguiente relación: $-N_{Az} = -2N_{Bz} = N_{Rz}$

$$N_{Ar} = -\frac{D_A}{1-0.5Y_A} \frac{dC_A}{dr} \quad (3)$$

De la ecuación (3) se tiene:

Con esta relación, la ecuación (3), se transforma en:

$$\frac{dC_A}{dr} = -\frac{N_{Ar}}{D_A} (1-0.5Y_A) \quad (4)$$

$$p_A = p_{AS} - p_{AS}x \quad p_B = p_{BS} - 0.5p_{AS}x \quad p_C = p_{AS}x$$

De estas relaciones se obtiene:

$$p_T = (p_{AS} + p_{BS}) - 0.5p_{AS}x = p_{TS} - 0.5p_{AS}x \quad (5)$$

De tal forma que la fracción molar resulta:

$$Y_A = \frac{p_A}{p_T} = \frac{p_{AS}(1-x)}{p_{T0} - 0.5p_{AS}x} \quad (6)$$

La ecuación (6) se transforma en:

$$\frac{dx}{dr} - \frac{N_{Ar}}{D_A C_{AS}} \left[1 - \frac{0.5 p_{AS} (1-x)}{P_{TS} - 0.5 p_{AS} x} \right] = 0 \quad (7)$$

Balance de energía

$$\frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 q_r)}{dr} = \rho_C \times \Delta H_R \times r_A \quad (8)$$

Ley de Fourier

$$\frac{dT}{dr} + \frac{q_r}{k} = 0 \quad (9)$$

La velocidad de reacción en términos de la conversión

$$r_A = \frac{k_1(T) \times p_A \times p_B \left(1 - \frac{p_R}{p_A \times p_B^{0.5} K_p(T)} \right)}{22.414 (1 + k_2(T) p_A + k_3(T) p_A)^2} \quad (10)$$

Las constantes específicas de velocidad de reacción, están definidas por

$$k_1(T) = \exp(12.160 - 5473/T) \quad (11)$$

$$k_2(T) = \exp(-9.953 + 8619/T) \quad (12)$$

$$k_3(T) = \exp(-71.745 + 52596/T) \quad (13)$$

$$K_p(T) = \exp(11300/T - 10.68) \quad (14)$$

La velocidad de reacción en la superficie se tiene:

$$r_{AS} = \frac{k_1(T_S) \times p_A \times p_B \left(1 - \frac{p_R}{p_A \times p_B^{0.5} K_p(T_S)} \right)}{22.414 (1 + k_2(T_S) p_A + k_3(T_S) p_A)^2} \quad (15)$$

Discretizando la ecuación (1)

$$\frac{N_i - N_{i-1}}{\Delta r} + \frac{2}{i \Delta r} N_i - \rho_B \times r_A(x_i, T_i) = 0 \quad (16)$$

Discretizando la ecuación (7)



$$\frac{x_i - x_{i-1}}{\Delta r} - \frac{N_{Ar}}{D_A C_{AS}} \left[1 + \frac{(1 - x_i)}{(1 + x_i)} \right] = 0 \quad (17)$$

Discretizando la ecuación (8)

$$\frac{q_i - q_{i-1}}{\Delta r} + \frac{2}{i\Delta r} q_i - \rho_B \times \Delta H_R \times r_A(x_i, T_i) = 0 \quad (18)$$

Discretizando la ecuación (9)

$$\frac{T_i - T_{i-1}}{\Delta r} + \frac{q_r}{k} = 0 \quad (19)$$

Ahora la velocidad de reacción discretizada se da:

$$r_{Ai} = \frac{k_1(T_i) \times p_A \times p_B \left(1 - \frac{P_R}{p_A \times p_B^{0.5} K_p(T_i)} \right)}{22.414(1 + k_2(T_i)p_A + k_3(T_i)p_A)^2} \quad (20)$$

$$k_1(T_i) = \exp(12.160 - 5473 / T_i) \quad (21)$$

$$k_2(T_i) = \exp(-9.953 + 8619 / T_i) \quad (22)$$

$$k_3(T_i) = \exp(-71.745 + 52596 / T_i) \quad (23)$$

$$K_p(T_i) = \exp(11300 / T_i - 10.68) \quad (24)$$

El factor de efectividad se obtiene mediante el Método C

$$\eta = \frac{\int_0^R 4\pi r^2 \times r_A(x, T) dr}{r_A(x_S, T_S) \times \frac{4}{3} \pi R^3} = \frac{3}{R^3 \times r_A(x_S, T_S)} \int_0^R r^2 \times r_A(x, T) dr \quad (25)$$

y mediante el Método D

$$\frac{d\eta}{dr} = \frac{3}{R^3} \frac{r^2 \times r_A(x, T)}{r_A(x_S, T_S)} \quad (26)$$

$$\frac{\eta_i - \eta_{i-1}}{\Delta r} - \frac{3i^2 \Delta r^2}{R^3} \frac{r_A(x_i, T_i)}{r_A(x_S, T_S)} = 0 \quad (27)$$



Se resuelve simultáneamente el sistema de ecuaciones algebraicas no lineales conformada por (16), (17), (18), (19) y (27), con las ecuaciones auxiliares (21), (22), (23), (24) y con las condiciones de frontera:

Las condiciones de frontera a utilizar son:

$$r=0 \quad N_A=0 \quad C_A=? \quad X=? \quad q=0 \quad T=? \quad \eta=0$$

$$r=R \quad N_A=? \quad C_A=C_{AS} \quad X=0 \quad q=? \quad T=T_s \quad \eta=?$$

RESULTADO 39

El PROGRAMA_40 permite obtener el factor de efectividad no isotérmico de una reacción que tiene una cinética compleja con una entalpia de reacción negativa (exotérmica), para lo cual se ha aplicado el balance de materia, la ley de Fick, el balance de energía y la ley de Fourier.

Tabla 68.

Factor de efectividad obtenido mediante el Método D

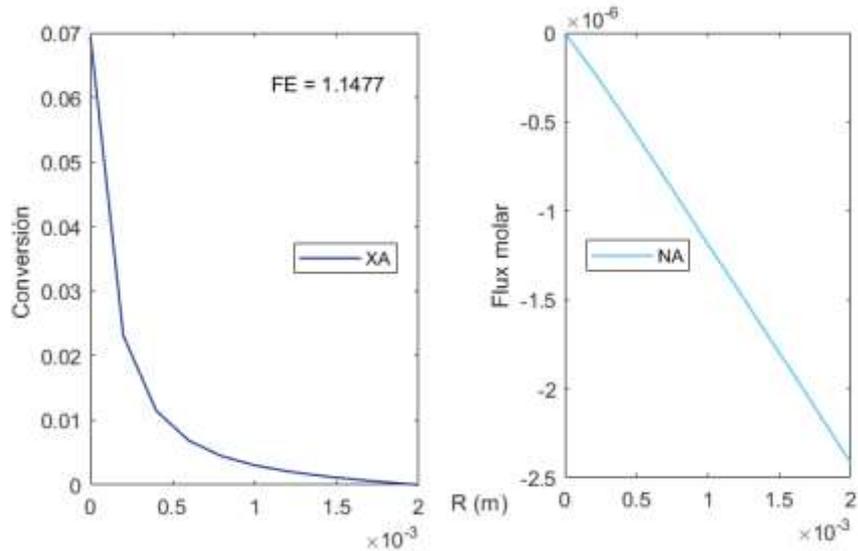
| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| MÉTODO V | | | | 1.1477 |

La tabla muestra la implementación del Método V para el cálculo del factor de efectividad del proceso de oxidación del dióxido de azufre a trióxido de azufre, el cual es un proceso exotérmico y exhibe valores elevados del factor de efectividad, que en muchos casos es superior a la unidad como sucede en este caso, debido a que los procesos en el interior de la partícula se llevan a cabo a mayor velocidad que en la parte externa; este valor fue obtenido a partir de la ejecución del PROGRAMA_40



Figura 66.

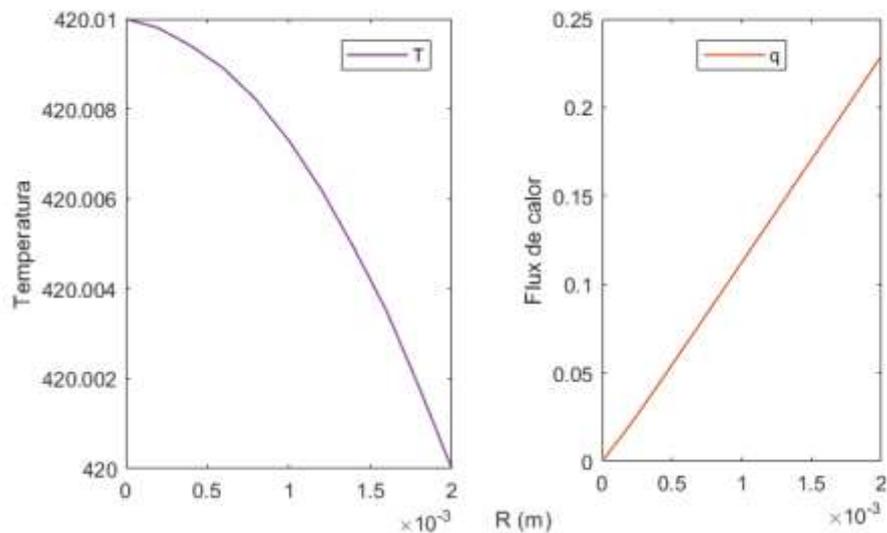
Perfil de conversión y flux molar de la oxidación del dióxido de azufre en un catalizador esférico



Las figuras muestran los perfiles de conversión y la densidad de flujo molar del proceso de oxidación del dióxido de azufre en el interior de un vatalizador planar; el conocimiento de estos perfiles es necesrio para obtener posteriormente el factor de efectividad, el mismo que fue obtenida a partir de la ejecución del PROGRAMA_40

Figura 67.

Perfil de temperatura y densidad de flujo de calor de la oxidación del dióxido de azufre en un catalizador esférico



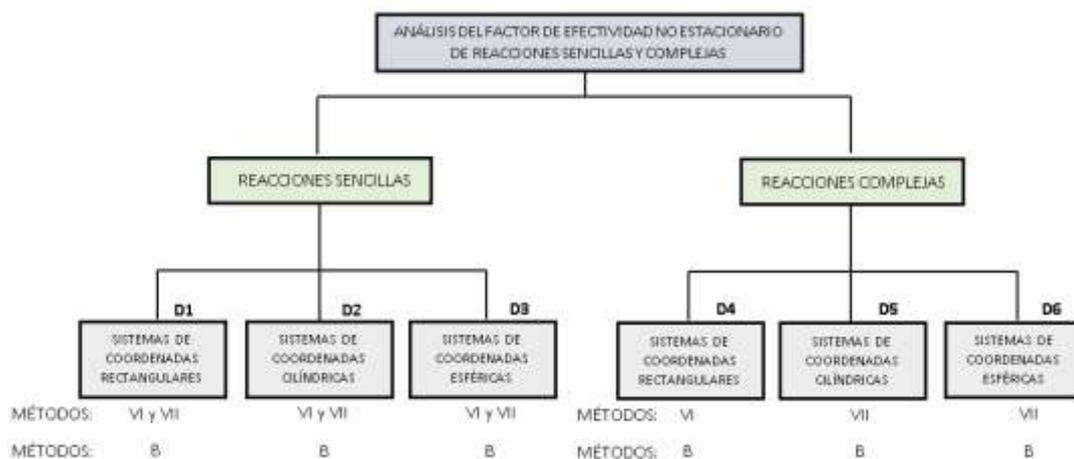
Las figuras muestran los perfiles de temperatura y la densidad de flujo calor del proceso de oxidación del dióxido de azufre en el interior de un vatalizador planar; el conocimiento

de estos perfiles es necesario para obtener posteriormente el factor de efectividad, el mismo que fue obtenida a partir de la ejecución del PROGRAMA_40

5.3.11. Análisis del factor de efectividad en régimen no estacionario

Figura 68.

Esquema para el cálculo del factor de efectividad no estacionario de reacciones sencillas y complejas



5.3.12. Análisis de factor de efectividad de régimen no estacionario aplicada a reacciones sencillas

Tabla 69.

Información general para el cálculo del factor de efectividad de una cinética de pseudo primer orden en condiciones no isotérmicas

| | |
|-------------------------------|--|
| Tipo de reacción | Elemental, compleja |
| Orden de reacción | Primer |
| Reacción | $A \xrightarrow{k} B$ |
| Expresión cinética | $r_A = -k \times C_A$ |
| Condición térmica | Isotérmica |
| Planteamiento de la solución: | Método de Lines Método de diferencias finitas |
| Método de solución | Método de solución; V |

Tabla 70.

Modelo físico asociado al cálculo del factor de efectividad no isotérmico

| | Coordenadas rectangulares | Coordenadas cilíndricas | Coordenadas esféricas |
|---|--|--|--|
| Balance de materia | $\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} + r_A$ | $\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r N_{Ar}) + r_A$ | $\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 N_{Ar}) + r_A$ |
| Ley de Fick | $N_{Az} = -D_A \times \frac{dC_A}{dz}$ | $N_{Ar} = -D_A \times \frac{dC_A}{dr}$ | $N_{Ar} = -D_A \times \frac{dC_A}{dr}$ |
| Condición inicial y condiciones de frontera | $t = 0 \quad C_A = 0 \quad \forall z > 0$ $z = 0 \quad \frac{dC_A}{dz} = 0 \quad N_{Az} = 0 \quad \forall t > 0$ $z = L \quad C_A = C_{AS} \quad N_{Az} = ? \quad \forall t > 0$ | $t = 0 \quad C_A = 0 \quad \forall r > 0$ $r = 0 \quad \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad N_{Ar} = 0 \quad \forall t > 0$ $r = R \quad C_A = C_{AS} \quad N_{Ar} = ? \quad \forall t > 0$ | $t = 0 \quad C_A = 0 \quad \forall r > 0$ $r = 0 \quad \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad N_{Ar} = 0 \quad \forall t > 0$ $r = R \quad C_A = C_{AS} \quad N_{Ar} = ? \quad \forall t > 0$ |
| Solución del modelo | ✓ Métodos VI y VII | ✓ Métodos VI y VII | ✓ Métodos VI y VII |
| Cálculo del factor de efectividad | ✓ Método B y C | ✓ Método B y C | ✓ Método B y C |

Análisis del factor de efectividad no estacionario en coordenadas rectangulares en condiciones isotérmicas

Aplicación del Método VI a la solución de la ecuación diferencial

Consiste en utilizar el método de Lines para obtener los perfiles de concentración dependientes del tiempo y la posición longitudinal.

Balance de materia

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} + r_A \quad (1)$$

Ley de Fick

$$N_{Az} = -D_A \times \frac{dC_A}{dz} \quad (2)$$

Reemplazando (2) en (1)

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - k \times C_A \quad (3)$$

Con las condiciones

$$t = 0 \quad C_A = 0 \quad \forall z > 0$$

$$z = 0 \quad \frac{dC_A}{dz} = 0 \quad N_{Az} = 0 \quad \forall t > 0$$

$$z = L \quad C_A = C_{AS} \quad N_{Az} = ? \quad \forall t > 0$$

Discretizando la ecuación (3)

$$\frac{dC_i}{dt} = D_A \frac{(C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}))}{\Delta z^2} - k \times C_i \quad (4)$$

La ecuación (4) puede ser expandida en función al número de divisiones establecidas para la longitud de difusión de la mezcla reaccionante en el interior del catalizador.



$$i = 0 \quad \frac{dC_0}{dt} = D_A \frac{(C_1 - 2C_0 + C_{-1})}{\Delta z^2} - kC_0 \quad (4.1)$$

$$i = 1 \quad \frac{dC_1}{dt} = D_A \frac{(C_2 - 2C_1 + C_0)}{\Delta z^2} - kC_1 \quad (4.2)$$

$$i = 2 \quad \frac{dC_2}{dt} = D_A \frac{(C_3 - 2C_2 + C_1)}{\Delta z^2} - kC_2 \quad (4.3)$$

Y así sucesivamente

$$i = 9 \quad \frac{dC_9}{dt} = D_A \frac{(C_{10} - 2C_9 + C_8)}{\Delta z^2} - kC_9 \quad (4.10)$$

Con las condiciones: $C_i(0) = 0$ $C_{-1} = C_0$ $C_{10} = C_{AS}$

Para obtener el factor de efectividad se procede del siguiente modo: Los resultados cuya entrada es bidimensional se obtiene la derivada para cada tiempo y luego se aplica el Método B.

Tabla 71.

Esquema para el cálculo de la derivada de la concentración en la superficie del catalizador planar

| t | C ₀ | C ₁ | C ₂ | | C ₁₀ | $\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right _{z=L}$ |
|---|----------------|----------------|----------------|-------|-----------------|--|
| - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | - | - |

----- Obtenida de la resolución de las ecuaciones diferenciales

----- Calculada mediante la derivada de 11 puntos o mediante un polinomio interpolante.

La derivada para cada tiempo se obtiene mediante

$$N_{Az}|_{z=L} = -D_A \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=L} \quad (5)$$

El factor de efectividad al aplicar el Método B, resulta:

$$\eta = \frac{N_{Az}|_{z=L} \times S}{r_A(s) \times S \times L} = \frac{1}{L} \times \frac{N_{Az}|_{z=L}}{kC_{AS}} \quad (6)$$



Para el desarrollo se utiliza la ecuación (3) y su discretización respectiva por el método de Lines; también se han utilizado los mismos datos de la Tabla 7

RESULTADO 40

Se ha elaborado el PROGRAMA_41 que permite el calculo de perfil de concentración y el factor de efectividad en régimen no estacionario en sistema de coordenadas rectangulares. Se requirió de un programa auxiliar denominado PROGRAMA_41A para el calculo de la derivada de la función, puesto que en el calculo se requiere de esta función tal como indica la ecuación (6)



Tabla 72.

Reporte de datos de perfil de concentración en función al tiempo para cada longitud de la pastilla de catalizador

| Tiempo | | | | | Longitud | | | | | | | |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----|--|
| 1.05E+04 | 0.0081801 | 0.0104173 | 0.0151396 | 0.0228053 | 0.0340104 | 0.0493857 | 0.0694787 | 0.0946417 | 0.124956 | 0.1602179 | 0.2 | |
| 2.05E+04 | 0.0312682 | 0.0340845 | 0.0397566 | 0.0483581 | 0.0599881 | 0.0747602 | 0.0927934 | 0.1142067 | 0.1391203 | 0.1676653 | 0.2 | |
| 3.01E+04 | 0.0492584 | 0.051802 | 0.0569092 | 0.0646204 | 0.0749971 | 0.0881232 | 0.1041083 | 0.1230913 | 0.1452466 | 0.1707922 | 0.2 | |
| 4.05E+04 | 0.0624657 | 0.0647306 | 0.0692834 | 0.076171 | 0.085466 | 0.0972694 | 0.1117144 | 0.128971 | 0.1492523 | 0.1728213 | 0.2 | |
| 5.01E+04 | 0.0704861 | 0.0725734 | 0.0767748 | 0.0831444 | 0.0917657 | 0.1027539 | 0.1162598 | 0.1324742 | 0.1516333 | 0.1740256 | 0.2 | |
| 6.05E+04 | 0.076188 | 0.0781482 | 0.082098 | 0.0880973 | 0.0962376 | 0.1066448 | 0.1194826 | 0.1349568 | 0.1533199 | 0.1748786 | 0.2 | |
| 7.01E+04 | 0.079631 | 0.0815143 | 0.0853121 | 0.0910875 | 0.0989371 | 0.1089934 | 0.1214278 | 0.136455 | 0.1543378 | 0.1753932 | 0.2 | |
| 8.05E+04 | 0.0820765 | 0.0839051 | 0.0875949 | 0.0932113 | 0.1008544 | 0.1106614 | 0.1228093 | 0.137519 | 0.1550606 | 0.1757587 | 0.2 | |
| 9.01E+04 | 0.0835529 | 0.0853486 | 0.0889731 | 0.0944935 | 0.102012 | 0.11116684 | 0.1236433 | 0.1381614 | 0.155497 | 0.1759794 | 0.2 | |
| 1.00E+05 | 0.0845584 | 0.0863316 | 0.0899117 | 0.0953667 | 0.1028003 | 0.1123543 | 0.1242113 | 0.1385989 | 0.1557942 | 0.1761297 | 0.2 | |



Tabla 73.

Modificación de la Tabla 72 que muestra los datos de concentración en función a la longitud del catalizador para cada tiempo. Estos datos son llevados al programa auxiliar antes indicado para el calculo de la derivada

| Longitud | Tiempo | | | | | | | | | |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 1.05E+04 | 2.05E+04 | 3.01E+04 | 4.05E+04 | 5.01E+04 | 6.05E+04 | 7.01E+04 | 8.05E+04 | 9.01E+04 | 1.00E+05 |
| 0 | 0.0081801 | 0.0312682 | 0.0492584 | 0.0624657 | 0.0704861 | 0.076188 | 0.079631 | 0.0820765 | 0.0835529 | 0.0845584 |
| 0.001 | 0.0104173 | 0.0340845 | 0.051802 | 0.0647306 | 0.0725734 | 0.0781482 | 0.0815143 | 0.0839051 | 0.0853486 | 0.0863316 |
| 0.002 | 0.0151396 | 0.0397566 | 0.0569092 | 0.0692834 | 0.0767748 | 0.082098 | 0.0853121 | 0.0875949 | 0.0889731 | 0.0899117 |
| 0.003 | 0.0228053 | 0.0483581 | 0.0646204 | 0.076171 | 0.0831444 | 0.0880973 | 0.0910875 | 0.0932113 | 0.0944935 | 0.0953667 |
| 0.004 | 0.0340104 | 0.0599881 | 0.0749971 | 0.085466 | 0.0917657 | 0.0962376 | 0.0989371 | 0.1008544 | 0.102012 | 0.1028003 |
| 0.005 | 0.0493857 | 0.0747602 | 0.0881232 | 0.0972694 | 0.1027539 | 0.1066448 | 0.1089934 | 0.1106614 | 0.1116684 | 0.1123543 |
| 0.006 | 0.0694787 | 0.0927934 | 0.1041083 | 0.1117144 | 0.1162598 | 0.1194826 | 0.1214278 | 0.1228093 | 0.1236433 | 0.1242113 |
| 0.007 | 0.0946417 | 0.1142067 | 0.1230913 | 0.128971 | 0.1324742 | 0.1349568 | 0.136455 | 0.137519 | 0.1381614 | 0.1385989 |
| 0.008 | 0.124956 | 0.1391203 | 0.1452466 | 0.1492523 | 0.1516333 | 0.1533199 | 0.1543378 | 0.1550606 | 0.155497 | 0.1557942 |
| 0.009 | 0.1602179 | 0.1676653 | 0.1707922 | 0.1728213 | 0.1740256 | 0.1748786 | 0.1753932 | 0.1757587 | 0.1759794 | 0.1761297 |
| 0.01 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |

Con los datos de la Tabla 73 se obtiene la derivada de la concentración respecto de la longitud para cada tiempo y se obtiene:

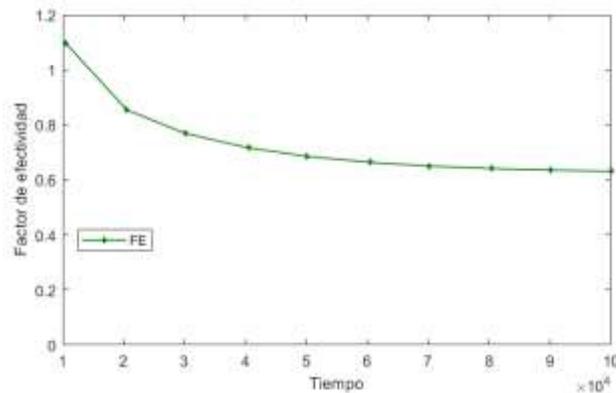
Tabla 74.

Derivada de la concentración y factor de efectividad en función al tiempo en la superficie del catalizador

| Tiempo | 1.05E+04 | 2.05E+04 | 3.01E+04 | 4.05E+04 | 5.01E+04 | 6.05E+04 | 7.01E+04 | 8.05E+04 | 9.01E+04 | 1.00E+05 |
|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Derivada | 43.89405 | 34.19869 | 30.76753 | 28.66105 | 27.42503 | 26.55145 | 26.02445 | 25.65022 | 25.4241 | 25.27043 |
| FE | 1.097351 | 0.8549673 | 0.7691883 | 0.7165263 | 0.6856258 | 0.6637863 | 0.6506113 | 0.6412555 | 0.6356078 | 0.631708 |

Figura 69.

Evolucion temporal del factor de efectividad.



La figura muestra la evolución del factor de efectividad a lo largo del tiempo, logrando llegar al régimen estacionario en un tiempo aproximado de 27 horas, lo cual demuestra que los procesos de estabilización pueden llegar a ser muy largos.

En la Figura 69 se observa que el factor de efectividad es decreciente; es decir que al principio tiene un valor alto, luego va decreciendo permanentemente hasta llegar al regimen estacionario; este valor es de **0.6317**; El valor obtenido con el modelo estacionario reportado en la Tabla 8 es de **0.6281**; que desde el punto de vista practico se considera adecuado.

Se ha construido este procedimiento con la finalidad de aplicar a los otros sistemas de coordenadas en condiciones isotermicas y no isotermicas y para reacciones elementales y complejas. El procedimiento es el mismo, solo se requiere conocer previamente el perfil de concentracion para diferentes tiempos.

Aplicación del Método VII a la solución de la ecuación diferencial

Consiste en la utilización del método de diferencias finitas explícitas, implícitas, Cranck-Nicholson u otros que se caractericen por su estabilidad.

Se puede discretizar directamente la ecuación (3) del siguiente modo, usando las diferencias implícitas.

$$\frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} = D_A \frac{C_{i+1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i-1,j+1}}{\Delta z^2} - kC_{i,j+1} \quad (7)$$

$$\text{Con } L_1 = \frac{D_A \Delta t}{\Delta z^2} \quad L_2 = k \times \Delta t$$

Reordenando la ecuación (7)

$$C_{i,j+1} - C_{i,j} - L_1(C_{i+1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i-1,j+1}) + L_2 C_{i,j+1} = 0 \quad (8)$$

Simplificando

$$(1 + 2L_1 + L_2)C_{i,j+1} - C_{i,j} - L_1 C_{i+1,j+1} - L_1 C_{i-1,j+1} = 0 \quad (9)$$

$$AC_{i,j+1} - C_{i,j} - L_1 C_{i+1,j+1} - L_1 C_{i-1,j+1} = 0 \quad (10)$$

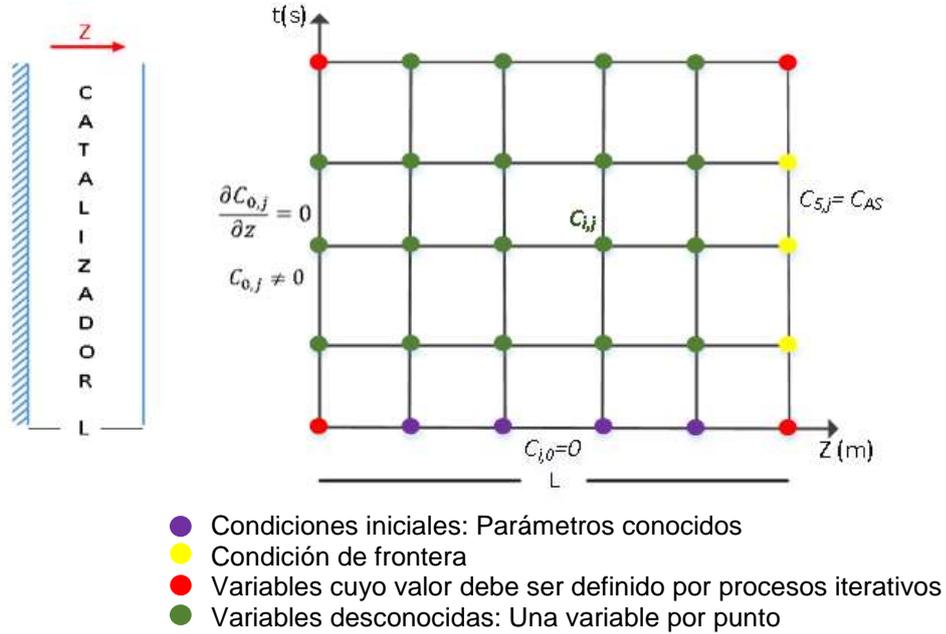
$$\text{Con } A = 1 + 2L_1 + L_2$$

La ecuacion (10) deriva en un sistema de ecuaciones algebraicas lineales



Figura 70.

Esquema para el balance de materia del componente A



Primera fila

$$i = 0 \quad j = 0 \quad AC_{0,1} - C_{0,0} - L_1 C_{1,1} - L_1 C_{-1,1} = 0$$

Por la condición de frontera: $C_{-1,1} = C_{0,1}$

Simplificando se tiene:

$$(A - L_1)C_{0,1} - L_1 C_{1,1} = C_{0,0} \tag{10.1}$$

$$BC_{0,1} - L_1 C_{1,1} = 0 \text{ puesto que } C_{0,0} = 0$$

$$i = 1 \quad j = 0 \quad AC_{1,1} - C_{1,0} - L_1 C_{2,1} - L_1 C_{0,1} = 0 \tag{10.2}$$

$$i = 2 \quad j = 0 \quad AC_{2,1} - C_{2,0} - L_1 C_{3,1} - L_1 C_{1,1} = 0 \tag{10.3}$$

$$i = 3 \quad j = 0 \quad AC_{3,1} - C_{3,0} - L_1 C_{4,1} - L_1 C_{2,1} = 0 \tag{10.4}$$

$$i = 4 \quad j = 0 \quad AC_{4,1} - C_{4,0} - L_1 C_{5,1} - L_1 C_{3,1} = 0 \tag{10.5}$$

En este caso, $C_{1,0} = C_{2,0} = C_{3,0} = C_{4,0}$ y $C_{5,1} = C_{AS}$

$$[C_{01} \quad C_{11} \quad C_{21} \quad C_{31} \quad C_{41}]$$

$$\begin{bmatrix} B & -L_1 & 0 & 0 & 0 \\ -L_1 & A & -L_1 & 0 & 0 \\ 0 & -L_1 & A & -L_1 & 0 \\ 0 & 0 & -L_1 & A & -L_1 \\ 0 & 0 & 0 & -L_1 & A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{01} \\ C_{11} \\ C_{21} \\ C_{31} \\ C_{41} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ L_1 C_{s,1} \end{bmatrix}$$

De esta manera, se resuelve el sistema de ecuaciones para la primera fila que consiste en obtener el perfil de concentración a lo largo del espesor del catalizador en un determinado tiempo; para los demás tiempos se procede del mismo modo, es decir:

$$j=1 \quad i=0 \quad i=1 \quad i=2 \quad i=3 \quad i=4$$

$$j=2 \quad i=0 \quad i=1 \quad i=2 \quad i=3 \quad i=4$$

Y así sucesivamente

$$j=n \quad i=0 \quad i=1 \quad i=2 \quad i=3 \quad i=4$$

También cabe mencionar que la resolución se puede desarrollar fila por fila o simultáneamente varias filas a la vez, en cuyo caso los elementos de la matriz, resulta siendo otra matriz.

Segunda fila

$$i=0 \quad j=1 \quad AC_{0,2} - C_{0,1} - L_1 C_{1,2} - L_1 C_{-1,2} = 0$$

$$C_{-1,2} = C_{0,2}$$

$$i=1 \quad j=1 \quad AC_{1,2} - C_{1,1} - L_1 C_{2,2} - L_1 C_{0,2} = 0$$

$$i=2 \quad j=1 \quad AC_{2,2} - C_{2,1} - L_1 C_{3,2} - L_1 C_{1,2} = 0$$

$$i=3 \quad j=1 \quad AC_{3,2} - C_{3,1} - L_1 C_{4,2} - L_1 C_{2,2} = 0$$

$$i=4 \quad j=1 \quad AC_{4,2} - C_{4,1} - L_1 C_{5,2} - L_1 C_{3,2} = 0$$

Tercera fila



$$i = 0 \quad j = 2 \quad AC_{0,3} - C_{0,2} - L_1 C_{1,3} - L_1 C_{-1,3} = 0$$

$$C_{-1,3} = C_{0,3}$$

$$i = 1 \quad j = 2 \quad AC_{1,3} - C_{1,2} - L_1 C_{2,3} - L_1 C_{0,3} = 0$$

$$i = 2 \quad j = 2 \quad AC_{2,3} - C_{2,2} - L_1 C_{3,3} - L_1 C_{1,3} = 0$$

$$i = 3 \quad j = 2 \quad AC_{3,3} - C_{3,2} - L_1 C_{4,3} - L_1 C_{2,3} = 0$$

$$i = 4 \quad j = 2 \quad AC_{4,3} - C_{4,2} - L_1 C_{5,3} - L_1 C_{3,3} = 0$$

$$[C_{01} \quad C_{11} \quad C_{21} \quad C_{31} \quad C_{41} \quad C_{02} \quad C_{12} \quad C_{22} \quad C_{32} \quad C_{42} \quad C_{03} \quad C_{13} \quad C_{23} \quad C_{33} \quad C_{43}]$$

$$\begin{bmatrix} B & -L_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -L_1 & A & -L_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -L_1 & A & -L_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -L_1 & A & -L_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -L_1 & A & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & B & -L_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -L_1 & A & -L_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -L_1 & A & -L_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -L_1 & A & -L_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -L_1 & A & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & B & -L_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -L_1 & A & -L_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -L_1 & A & -L_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -L_1 & A & -L_1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -L_1 & A \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{01} \\ C_{11} \\ C_{21} \\ C_{31} \\ C_{41} \\ C_{02} \\ C_{12} \\ C_{22} \\ C_{32} \\ C_{42} \\ C_{03} \\ C_{13} \\ C_{23} \\ C_{33} \\ C_{43} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{00} \\ C_{10} \\ C_{20} \\ C_{30} \\ C_{40} + L_1 C_{S1} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ L_1 C_{S2} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ L_1 C_{S3} \end{bmatrix}$$

El factor de efectividad en cada tiempo se obtiene usando la ecuación (6) del ítem anterior.

Se puede discretizar directamente las ecuaciones de balance de materia y la ley de Fick, es decir se resuelve simultáneamente una ecuación diferencial parcial y una ecuación diferencial ordinaria:

Balance de materia

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} + r_A \quad (1)$$

Ley de Fick



$$N_{Az} = -D_A \times \frac{dC_A}{dz} \quad (2)$$

Discretizando la ecuacion (1)

$$\frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} = -\frac{N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1}}{\Delta z} - kC_{i,j+1} \quad (3)$$

Discretizando la ecuacion (2)

$$\frac{C_{i,j+1} - C_{i-1,j+1}}{\Delta z} = -\frac{N_{i,j+1}}{D_A} \quad (4)$$

Reordenando la ecuacion (3)

$$C_{i,j+1} - C_{i,j} + \frac{\Delta t}{\Delta z} (N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1}) + k \times \Delta t \times C_{i,j+1} = 0 \quad (5)$$

Cuya simplificación conduce a:

$$(1 + k\Delta t)C_{i,j+1} - C_{i,j} + \frac{\Delta t}{\Delta z} (N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1}) = 0 \quad (6)$$

Lo cual puede ser escrito del siguiente modo:

$$AC_{i,j+1} - C_{i,j} + B(N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1}) = 0 \quad (7)$$

Expandiendo la ecuacion (7)

Primer bloque

$$j = 0 \quad i = 1 \quad AC_{1,1} - C_{1,0} + B(N_{1,1} - N_{0,1}) = 0$$

$$j = 0 \quad i = 2 \quad AC_{2,1} - C_{2,0} + B(N_{2,1} - N_{1,1}) = 0$$

$$j = 0 \quad i = 3 \quad AC_{3,1} - C_{3,0} + B(N_{3,1} - N_{2,1}) = 0$$

$$j = 0 \quad i = 4 \quad AC_{4,1} - C_{4,0} + B(N_{4,1} - N_{3,1}) = 0$$

$$j = 0 \quad i = 5 \quad AC_{5,1} - C_{5,0} + B(N_{5,1} - N_{4,1}) = 0$$

Segundo bloque

$$j = 1 \quad i = 1 \quad AC_{1,2} - C_{1,1} + B(N_{1,2} - N_{0,2}) = 0$$



$$j=1 \quad i=2 \quad AC_{2,2} - C_{2,1} + B(N_{2,2} - N_{1,2}) = 0$$

$$j=1 \quad i=3 \quad AC_{3,2} - C_{3,1} + B(N_{3,2} - N_{2,2}) = 0$$

$$j=1 \quad i=4 \quad AC_{4,2} - C_{4,1} + B(N_{4,2} - N_{3,2}) = 0$$

$$j=1 \quad i=5 \quad AC_{5,2} - C_{5,1} + B(N_{5,2} - N_{4,2}) = 0$$

Y así sucesivamente se formulan las ecuaciones respectivas para cada fila

$$j=n \quad i=1 \quad AC_{1,n+1} - C_{1,n} + B(N_{1,n+1} - N_{0,n+1}) = 0$$

$$j=n \quad i=2 \quad AC_{2,n+1} - C_{2,n} + B(N_{2,n+1} - N_{1,n+1}) = 0$$

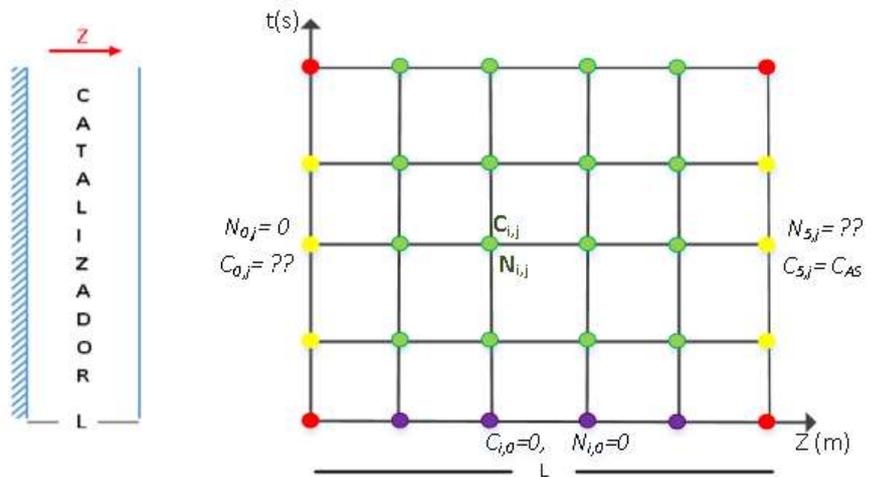
$$j=n \quad i=3 \quad AC_{3,n+1} - C_{3,n} + B(N_{3,n+1} - N_{2,n+1}) = 0$$

$$j=n \quad i=4 \quad AC_{4,n+1} - C_{4,n} + B(N_{4,n+1} - N_{3,n+1}) = 0$$

$$j=n \quad i=5 \quad AC_{5,n+1} - C_{5,n} + B(N_{5,n+1} - N_{4,n+1}) = 0$$

Figura 71.

Esquema para el balance de materia del componente A



- Condiciones iniciales
- Variable desconocidas: una variable por punto
- Variables cuyo valor debe ser refinado por procesos iterativos
- Variables desconocidas: Una variable por punto

Expandiendo la ecuacion (4)

$$C_{i,j+1} - C_{i-1,j+1} = -\frac{\Delta Z}{D_A} \times N_{i,j+1} \quad (8)$$

Reordenando la ecuación (8)

$$C_{i,j+1} - C_{i-1,j+1} + E \times N_{i,j+1} = 0 \quad (9)$$

Con $E = \frac{\Delta Z}{D_A}$

Expandiendo la ecuación (9)

$$j=0 \quad i=1 \quad C_{1,1} - C_{0,1} + E \times N_{1,1} = 0$$

$$j=0 \quad i=2 \quad C_{2,1} - C_{1,1} + E \times N_{2,1} = 0$$

$$j=0 \quad i=3 \quad C_{3,1} - C_{2,1} + E \times N_{3,1} = 0$$

$$j=0 \quad i=4 \quad C_{4,1} - C_{3,1} + E \times N_{4,1} = 0$$

$$j=0 \quad i=5 \quad C_{5,1} - C_{4,1} + E \times N_{5,1} = 0$$

Del mismo modo incrementamos el valor de j

$$j=1 \quad i=1 \quad C_{1,2} - C_{0,2} + E \times N_{1,2} = 0$$

$$j=1 \quad i=2 \quad C_{2,2} - C_{1,2} + E \times N_{2,2} = 0$$

$$j=1 \quad i=3 \quad C_{3,2} - C_{2,2} + E \times N_{3,2} = 0$$

$$j=1 \quad i=4 \quad C_{4,2} - C_{3,2} + E \times N_{4,2} = 0$$

$$j=1 \quad i=5 \quad C_{5,2} - C_{4,2} + E \times N_{5,2} = 0$$

Y así sucesivamente

$$j=n \quad i=1 \quad C_{1,n+1} - C_{0,n+1} + E \times N_{1,n+1} = 0$$

$$j=n \quad i=2 \quad C_{2,n+1} - C_{1,n+1} + E \times N_{2,n+1} = 0$$

$$j=n \quad i=3 \quad C_{3,n+1} - C_{2,n+1} + E \times N_{3,n+1} = 0$$

$$j=n \quad i=4 \quad C_{4,n+1} - C_{3,n+1} + E \times N_{4,n+1} = 0$$



$$j = n \quad i = 5 \quad C_{5,n+1} - C_{4,n+1} + E \times N_{5,n+1} = 0$$

Con: $C_{5,j+1} = C_{AS}$ y $N_{0,j+1} = 0$

En todos los puntos de la malla se forman dos ecuaciones (uno para la densidad de flujo molar y el otro para la concentración); en el extremo izquierdo, solo para la concentración y en el extremo derecho solo para la conversión de tal manera si tenemos $i=5$ y $j=3$, se formularán un total de 30 ecuaciones algebraicas lineales.

El factor de efectividad para cada tiempo se obtiene mediante:

$$\eta_j(t) = \frac{1}{L} \frac{N_{5,j}}{kC_{AS}}$$

Dado que la variable j controla el tiempo.

Análisis del factor de efectividad no estacionaria en coordenadas cilíndricas en condiciones isotérmicas

Aplicación del Método VI a la solución de la ecuación diferencial

Consiste en utilizar el método de Lines para obtener los perfiles de concentración dependientes del tiempo y la posición longitudinal.

Balance de materia

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rN_{Ar}) + r_A \quad (1)$$

Ley de Fick

$$N_{Ar} = -D_A \times \frac{dC_A}{dr} \quad (2)$$

Reemplazando (2) en (1)

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \left(\frac{\partial^2 r_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - k \times C_A \quad (3)$$

Con las condiciones



$$t = 0 \quad C_A = 0 \quad \forall r > 0$$

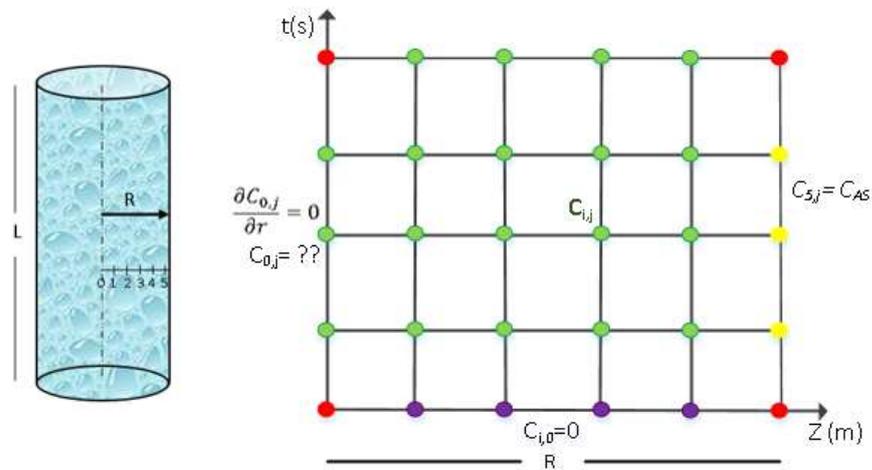
$$r = 0 \quad \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad N_{Ar} = 0 \quad \forall t > 0$$

$$r = R \quad C_A = C_{AS} \quad N_{Ar} = ? \quad \forall t > 0$$

El esquema que representa las condiciones de frontera, se muestra en la figura 72

Figura 72.

Esquema para el balance de materia del componente A



- Condiciones iniciales
- Condición de frontera
- Variables cuyo valor debe ser refinado por procesos iterativos
- Variables desconocidas: Una variable por punto

Cuando $r = 0$, la ecuación (3) se transforma en:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = 2D_A \left(\frac{\partial^2 r_A}{\partial r^2} \right) - k \times C_A \quad (4)$$

La discretización de la ecuación (4) conduce a:

$$\frac{dC_i}{dt} = 2D_A \frac{(C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}))}{\Delta r^2} - k \times C_i \quad (5)$$

La ecuación (5) es válida solo en $i = 0$ es decir:

$$\frac{dC_0}{dt} = 2D_A \frac{(C_1 - 2C_0 + C_{-1})}{\Delta r^2} - k \times C_0 \quad (6)$$

Con $C_{-1} = C_0$ y $C_0(0) = 0$

Discretizando la ecuación (3)

$$\frac{dC_i}{dt} = D_A \left[\frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{\Delta r^2} - \frac{1}{i\Delta r} \frac{(C_i - C_{i-1})}{\Delta r} \right] - k \times C_i \quad (7)$$

La ecuación (7) puede ser expandida para $i=1.....m$ donde m representa el número de puntos que se divide el radio de la partícula, que por lo general se recomienda 9., dado que el ultimo punto coincide con la concentración de la superficie.

Las condiciones son: $C_{10} = C_{AS}$ y $C_i(0) = 0$

La densidad de flujo molar se obtiene mediante:

$$N_{Ar}|_{r=R} = -D_A \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (8)$$

El Factor de efectividad se obtiene mediante:

$$\eta_j(t) = \frac{2}{R} \times \frac{N_{AR}|_{r=R}}{kC_{AS}} = \frac{2}{R} \times \frac{N_{s,j}}{kC_{AS}} \quad (9)$$

Aplicación del Método VII a la solución de la ecuación diferencial

Se resuelve simultáneamente la ecuación de conservación de materia y la ley de Fick. Aun cuando la cinética es de primer orden, se puede aplicar este método; sin embargo, cuando los procesos son mas complejos, este método es el que generalmente se usa.

Balance de materia:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial N_{Ar}}{\partial r} - \frac{1}{r} N_{Ar} - k \times C_A \quad (10)$$

Ley de Fick

$$N_{Ar} = -D_A \times \frac{dC_A}{dr} \quad (11)$$

Discretizando la ecuacion (10)

$$\frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} + \frac{N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1}}{\Delta r} + \frac{1}{i\Delta r} N_{i,j+1} + k \times C_{i,j+1} = 0 \quad (12)$$

Reordenando la ecuacion (12)

$$C_{i,j+1} - C_{i,j} + \frac{\Delta t}{\Delta r} (N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1}) + \frac{\Delta t}{i\Delta r} N_{i,j+1} + \Delta t \times k \times C_{i,j+1} = 0 \quad (13)$$

Discretizando la ecuacion (11)

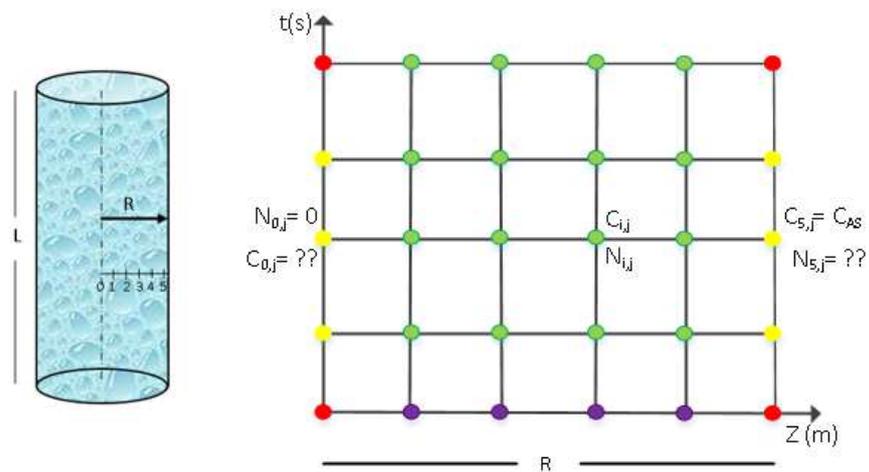
$$N_{i,j+1} + \frac{D_A}{\Delta r} (C_{i,j+1} - C_{i-1,j+1}) = 0 \quad (14)$$

Se resuelve simultáneamente el sistema de ecuaciones algebraicas lineales conformado por los subsistemas de las ecuaciones (13) y (14)

El esquema de solución y las condiciones de frontera en la Figura 73

Figura 73.

Esquema para el balance de materia



- Condiciones iniciales
- Variables desconocidas: una variable por punto
- Variables cuyo valor debe ser refinado por procesos iterativos
- Variables desconocidas: Dos variables por punto

El factor de efectividad se obtiene mediante por lectura directa de la solución obtenida, es decir:

$$\eta_j(t) = \frac{2}{R} \frac{N_{5,j}}{k \times C_{AS}}$$

Puesto que el radio ha sido subdividido en 5 partes

Análisis del factor de efectividad no estacionario en coordenadas esféricas en condiciones isotérmicas

Aplicación del Método VI a la solución de la ecuación diferencial

Consiste en utilizar el método de Lines para obtener los perfiles de concentración dependientes del tiempo y la posición longitudinal.

Balance de materia

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 N_{Ar}) + r_A \quad (1)$$

Ley de Fick

$$N_{Ar} = -D_A \times \frac{dC_A}{dr} \quad (2)$$

Reemplazando (2) en (1)

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \left(\frac{\partial^2 r_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - k \times C_A \quad (3)$$

Con las condiciones

$$t = 0 \quad C_A = 0 \quad \forall r > 0$$

$$r = 0 \quad \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad N_{Ar} = 0 \quad \forall t > 0$$

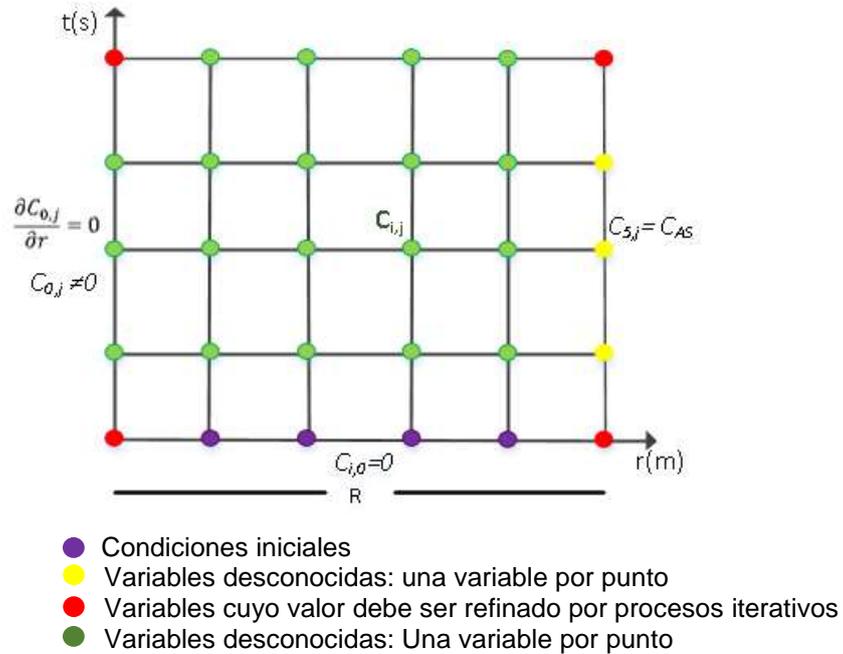
$$r = R \quad C_A = C_{AS} \quad N_{Ar} = ? \quad \forall t > 0$$



El esquema que representa las condiciones de frontera, se muestra en la figura 74

Figura 74.

Esquema para el balance de materia del componente A



Cuando $r = 0$, la ecuación (3) se transforma en:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = 3D_A \left(\frac{\partial^2 r_A}{\partial r^2} \right) - k \times C_A \quad (4)$$

La discretización de la ecuación (4) conduce a:

$$\frac{dC_i}{dt} = 3D_A \frac{(C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}))}{\Delta r^2} - k \times C_i \quad (5)$$

La ecuación (5) es válida solo en $i=0$ es decir:

$$\frac{dC_0}{dt} = 3D_A \frac{(C_1 - 2C_0 + C_{-1}))}{\Delta r^2} - k \times C_0 \quad (6)$$

Con $C_{-1} = C_0$ y $C_0(0) = 0$

Discretizando la ecuación (3)

$$\frac{dC_i}{dt} = D_A \left[\frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{\Delta r^2} - \frac{2}{i\Delta r} \frac{(C_i - C_{i-1})}{\Delta r} \right] - k \times C_i \quad (7)$$

La ecuación (7) puede ser expandida para $i=1.....m$ donde m representa el número de puntos que se divide el radio de la partícula, que por lo general se recomienda 9., dado que el ultimo punto coincide con la concentración de la superficie.

Las condiciones son: $C_{10} = C_{AS}$ y $C_i(0) = 0$

La densidad de flujo molar se obtiene mediante:

$$N_{Ar}|_{r=R} = -D_A \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (8)$$

El Factor de efectividad se obtiene mediante:

$$\eta_j(t) = \frac{3}{R} \times \frac{N_{AR}|_{r=R}}{kC_{AS}} = \frac{3}{R} \times \frac{N_{s,j}}{kC_{AS}} \quad (9)$$

Aplicación del Método VII a la solución de la ecuación diferencial

Se resuelve simultáneamente la ecuación de conservación de materia y la ley de Fick. Aun cuando la cinética es de primer orden, se puede aplicar este método; sin embargo, cuando los procesos son mas complejos, este método es el que generalmente se usa.

Balance de materia:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial N_{Ar}}{\partial r} - \frac{2}{r} N_{Ar} - k \times C_A \quad (10)$$

Ley de Fick

$$N_{Ar} = -D_A \times \frac{dC_A}{dr} \quad (11)$$

Discretizando la ecuacion (10)

$$\frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} + \frac{N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1}}{\Delta r} + \frac{2}{i\Delta r} N_{i,j+1} + k \times C_{i,j+1} = 0 \quad (12)$$

Reordenando la ecuación (12)

$$C_{i,j+1} - C_{i,j} + \frac{\Delta t}{\Delta r} (N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1}) + \frac{2\Delta t}{i\Delta r} N_{i,j+1} + \Delta t \times k \times C_{i,j+1} = 0 \quad (13)$$

Discretizando la ecuación (11)

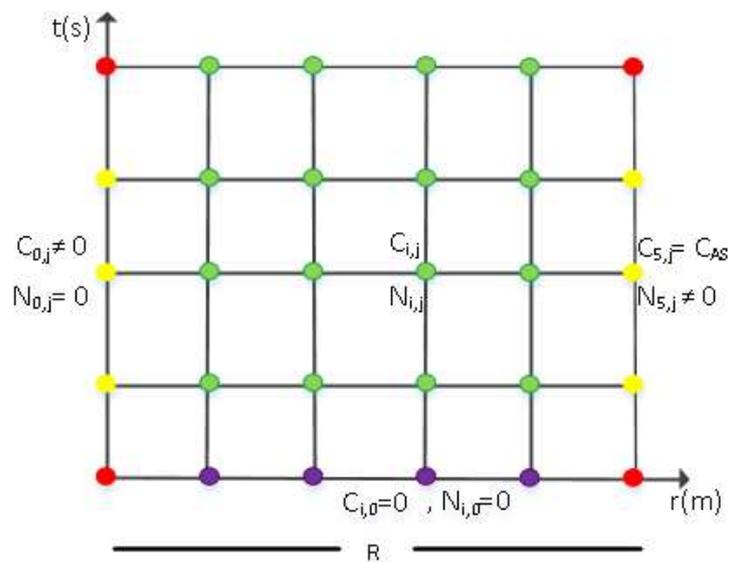
$$N_{i,j+1} + \frac{D_A}{\Delta r} (C_{i,j+1} - C_{i-1,j+1}) = 0 \quad (14)$$

Se resuelve simultáneamente el sistema de ecuaciones algebraicas lineales conformado por los subsistemas de las ecuaciones (13) y (14)

El esquema de solución y las condiciones de frontera se observan en la Figura 75

Figura 75.

Esquema para la resolución del balance de materia



- Condiciones iniciales
- Variables desconocidas: una variable por punto
- Variables cuyo valor debe ser determinado por un proceso iterativo
- Variables desconocidas: Dos variables por punto

El factor de efectividad se obtiene mediante por lectura directa de la solución obtenida, es decir:

$$\eta_j(t) = \frac{3}{R} \frac{N_{5,j}}{k \times C_{AS}}$$

Puesto que el radio ha sido subdividido en 5 partes

5.3.13. Análisis de factor de efectividad en régimen no estacionario: aplicado a reacciones complejas

Tabla 75.

Información general para el cálculo del factor de efectividad de una cinética de pseudo primer orden en condiciones no isotérmica

| | |
|-------------------------------|--|
| Tipo de reacción | Elemental, compleja |
| Orden de reacción | Segundo respecto de A y primero respecto de B |
| Reacción | $2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ |
| Expresión cinética | $r_A = -k_1 \times C_A^2 + k_2 C_B$ |
| Condición térmica | Isotérmica |
| Planteamiento de la solución: | Método de Lines Método de diferencias finitas |
| Método de solución | Método de solución; VI y VII |

Tabla 76.

Modelo físico asociado al cálculo del factor de efectividad no isotérmico

| | Coordenadas rectangulares | Coordenadas cilíndricas | Coordenadas esféricas |
|---|---|---|---|
| Balance de materia | $\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} + r_A$ | $\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rN_{Ar}) + r_A$ | $\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 N_{Ar}) + r_A$ |
| Modelo cinético | $r_A = -k_1 \times C_A^2 + k_2 C_B$ | $r_A = -k_1 \times C_A^2 + k_2 C_B$ | $r_A = -k_1 \times C_A^2 + k_2 C_B$ |
| Ley de Fick | $N_{Az} = -D_A \times \frac{dC_A}{dz} + Y_A(N_{Az} + N_{Bz})$ | $N_{Ar} = -D_A \times \frac{dC_A}{dr} + Y_A(N_{Ar} + N_{Br})$ | $N_{Ar} = -D_A \times \frac{dC_A}{dr} + Y_A(N_{Ar} + N_{Br})$ |
| Condición inicial y condiciones de frontera | $t = 0 \quad C_A = 0 \quad N_{Az} = 0 \quad \forall z > 0$ $z = 0 \quad \frac{dC_A}{dz} = 0 \quad N_{Az} = 0 \quad \forall t > 0$ $z = L \quad C_A = C_{AS} \quad N_{Az} = ? \quad \forall t > 0$ | $t = 0 \quad C_A = 0 \quad N_{Ar} = 0 \quad \forall r > 0$ $r = 0 \quad \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad N_{Ar} = 0 \quad \forall t > 0$ $r = R \quad C_A = C_{AS} \quad N_{Ar} = ? \quad \forall t > 0$ | $t = 0 \quad C_A = 0 \quad N_{Ar} = 0 \quad \forall r > 0$ $r = 0 \quad \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad N_{Ar} = 0 \quad \forall t > 0$ $r = R \quad C_A = C_{AS} \quad N_{Ar} = ? \quad \forall t > 0$ |
| Solución del modelo | ✓ Método: VII | ✓ Método; VII | ✓ Método VII |
| Cálculo del factor de efectividad | ✓ Método B | ✓ Método B | ✓ Método B |

Análisis del factor de efectividad no estacionario, isotérmico en condiciones isotérmicas en condiciones rectangulares

Aplicación del Método VI a la solución de la ecuación diferencial

Considerando el modelo de la tabla anterior y suponiendo que al inicio solo se tiene el componente A, el balance de materia en términos de la concentración de A, esta dada por:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial N_{AZ}}{\partial z} - k_1 \times C_A^2 + k_2 \times C_B \quad (1)$$

Ahora, expresando la ecuación (1) en términos de conversión

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{1}{C_{AS}} \frac{\partial N_{AZ}}{\partial z} + k_1 \times C_{AS} (1-x)^2 - \frac{1}{2} k_2 x \quad (2)$$

La Ley de Fick para este caso está dado por:

$$N_{AZ} = -\frac{D_A}{1-0.5Y_A} \times \frac{dC_A}{dz} \quad (3)$$

La fracción molar se obtiene a partir del balance de concentraciones, es decir:

$$Y_A = \frac{C_A}{C_T} = \frac{(1-x)}{(1-0.5x)} \quad (4)$$

Reemplazando (4) en (3)

$$\frac{dx}{dz} = \frac{N_{AZ}}{D_A C_{AS}} \left[1 - \frac{(1-x)}{2(1-0.5x)} \right] \quad (5)$$

Ahora se trata de resolver simultáneamente las ecuaciones diferenciales (2) y (5) utilizando el método de diferencias finitas, para lo cual previamente se discretiza dichas ecuaciones, usando el método implícito.

Discretizando la ecuación (2)

$$\frac{x_{i,j+1} - x_{i,j}}{\Delta t} = \frac{1}{C_{AS}} \frac{(N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1})}{\Delta z} + k_1 C_{AS} (1-x_{i,j+1})^2 - 0.5 k_2 x_{i,j+1} \quad (6)$$

Simplificando la ecuación (6)

$$x_{i,j+1} - x_{i,j} - \frac{\Delta t}{C_{AS}} \frac{(N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1})}{\Delta z} - \Delta t \times k_1 C_{AS} (1-x_{i,j+1})^2 + 0.5 \Delta t \times k_2 x_{i,j+1} = 0 \quad (7)$$

Dado que la ecuación (7) contiene muchas constantes, estas se pueden agrupar del siguiente modo:



$$x_{i,j+1} - x_{i,j} - P \times (N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1}) - Q \times (1 - x_{i,j+1})^2 + R \times x_{i,j+1} = 0 \quad (8)$$

$$\text{Con: } P = \frac{\Delta t}{\Delta z \times C_{AS}} \quad Q = \Delta t \times k_1 C_{AS} \quad R = 0.5 \Delta t \times k_2$$

Discretizando la ecuación (5)

$$x_{i,j+1} - x_{i-1,j} - \frac{\Delta z}{C_{AS} D_A} N_{i,j+1} \left[1 - \frac{(1 - x_{i,j+1})}{2(1 - 0.5x_{i,j+1})} \right] = 0 \quad (9)$$

En la ecuación (9), se puede parametrizar los valores constantes y obtener:

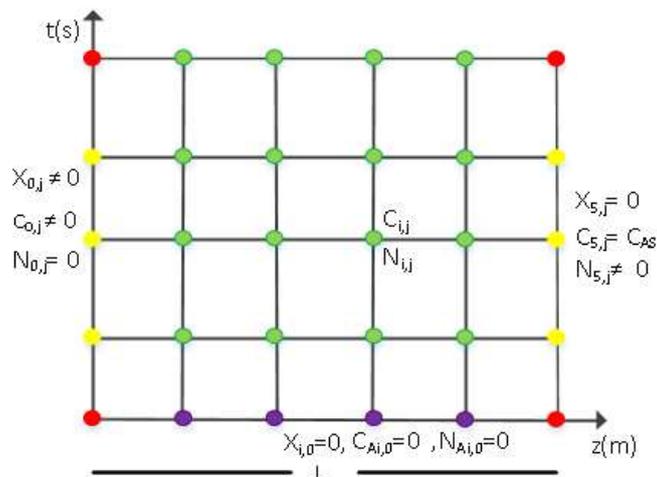
$$x_{i,j+1} - x_{i-1,j} - S \times N_{i,j+1} \left[1 - \frac{(1 - x_{i,j+1})}{2(1 - 0.5x_{i,j+1})} \right] = 0 \quad (10)$$

$$\text{Con: } S = \frac{\Delta z}{C_{AS} D_A}$$

Ahora se debe resolver el sistema algebraico no lineal comprendido por las ecuaciones (8) y (10). Las condiciones iniciales y de frontera, se muestran en la figura adjunta.

Figura 76.

Esquema para la solución del balance de materia



- Condiciones iniciales
- Variables desconocidas: una variable por punto
- Variables cuyo valor debe ser determinado por un proceso iterativo
- Variables desconocidas: Dos variables por punto

El factor de efectividad se obtiene mediante el Metodo B, es decir:

$$\eta_j(t) = \frac{1}{L} \frac{N_{5,j}}{r_A(s)} \quad (11)$$

Análisis del factor de efectividad no estacionario isotérmico en condiciones isotérmicas en sistemas de coordenadas cilíndricas

Aplicación del Método VI a la solución de la ecuación diferencial

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(rN_{Ar})}{\partial r} - k_1 \times C_A^2 + k_2 \times C_B \quad (12)$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{1}{C_{AS}} \left(\frac{\partial N_{Ar}}{\partial r} + \frac{1}{r} N_{Ar} \right) + k_1 \times C_{AS} (1-x)^2 - \frac{1}{2} k_2 x \quad (13)$$

Discretizando

$$\frac{x_{i,j+1} - x_{i,j}}{\Delta t} = \frac{1}{C_{AS}} \left[\frac{N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1}}{\Delta r} + \frac{1}{i\Delta r} N_{i,j+1} \right] + k_1 C_{AS} (1-x_{i,j+1})^2 - 0.5k_2 x_{i,j+1} \quad (14)$$

$$x_{i,j+1} - x_{i,j} - \frac{\Delta t}{C_{AS} \Delta r} \left[\left(1 + \frac{1}{i}\right) N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1} \right] + k_1 \Delta t \times C_{AS} (1-x_{i,j+1})^2 - 0.5\Delta t \times k_2 x_{i,j+1} = 0 \quad (15)$$

$$x_{i,j+1} - x_{i,j} - P \left[\left(1 + \frac{1}{i}\right) N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1} \right] + Q(1-x_{i,j+1}) - R x_{i,j+1} = 0 \quad (16)$$

$$P = \frac{\Delta t}{\Delta r \times C_{AS}} \quad Q = \Delta t \times k_1 C_{AS} \quad R = 0.5\Delta t \times k_2$$

La ley de Fick no depende del sistema de coordenadas, por tanto, se toma la misma ecuación del item anterior, es decir:

$$\frac{dx}{dr} = \frac{N_{Ar}}{D_A C_{AS}} \left[1 - \frac{(1-x)}{2(1-0.5x)} \right] \quad (17)$$

Cuya discretización conduce a:

$$x_{i,j+1} - x_{i-1,j} - \frac{\Delta r}{C_{AS} D_A} N_{i,j+1} \left[1 - \frac{(1-x_{i,j+1})}{2(1-0.5x_{i,j+1})} \right] = 0 \quad (18)$$



Hacemos $S = \frac{\Delta r}{C_{AS} D_A}$

$$x_{i,j+1} - x_{i-1,j} - S \times N_{i,j+1} \left[1 - \frac{(1-x_{i,j+1})}{2(1-0.5x_{i,j+1})} \right] = 0 \quad (19)$$

Las condiciones de frontera que se aplican son las mismas aplicadas al sistema de coordenadas rectangulares mostradas en el ítem anterior y su figura correspondiente

Se resuelve simultáneamente el sistema algebraico compuesto por las ecuaciones (16) y (19).

El factor de efectividad para cada tiempo se obtiene mediante:

$$\eta_j(t) = \frac{2 N_{5,j}}{R r_A(s)} \quad (20)$$

Análisis del factor de efectividad no estacionario isotérmico en condiciones isotérmicas y sistema de coordenadas esféricas

Aplicación del Método VI a la solución de la ecuación diferencial

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 N_{Ar})}{\partial r} - k_1 \times C_A^2 + k_2 \times C_B \quad (21)$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{1}{C_{AS}} \left(\frac{\partial N_{Ar}}{\partial r} + \frac{2}{r} N_{Ar} \right) + k_1 \times C_{AS} (1-x)^2 - \frac{1}{2} k_2 x \quad (22)$$

Discretizando

$$\frac{x_{i,j+1} - x_{i,j}}{\Delta t} = \frac{1}{C_{AS}} \left[\frac{N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1}}{\Delta r} + \frac{2}{i \Delta r} N_{i,j+1} \right] + k_1 C_{AS} (1-x_{i,j+1})^2 - 0.5 k_2 x_{i,j+1} \quad (23)$$

$$x_{i,j+1} - x_{i,j} - \frac{\Delta t}{C_{AS} \Delta r} \left[\left(1 + \frac{2}{i}\right) N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1} \right] + k_1 \Delta t \times C_{AS} (1-x_{i,j+1})^2 - 0.5 \Delta t \times k_2 x_{i,j+1} = 0 \quad (24)$$



$$x_{i,j+1} - x_{i,j} - P \left[\left(1 + \frac{2}{i}\right) N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1} \right] + Q(1 - x_{i,j+1}) - R x_{i,j+1} = 0 \quad (25)$$

$$P = \frac{\Delta t}{\Delta r \times C_{AS}} \quad Q = \Delta t \times k_1 C_{AS} \quad R = 0.5 \Delta t \times k_2$$

La ley de Fick no depende del sistema de coordenadas, por tanto, se toma la misma ecuación del ítem anterior, es decir:

$$\frac{dx}{dr} = \frac{N_{Ar}}{D_A C_{AS}} \left[1 - \frac{(1-x)}{2(1-0.5x)} \right] \quad (26)$$

Cuya discretización conduce a:

$$x_{i,j+1} - x_{i-1,j} - \frac{\Delta r}{C_{AS} D_A} N_{i,j+1} \left[1 - \frac{(1-x_{i,j+1})}{2(1-0.5x_{i,j+1})} \right] = 0 \quad (27)$$

Hacemos $S = \frac{\Delta r}{C_{AS} D_A}$

$$x_{i,j+1} - x_{i-1,j} - S \times N_{i,j+1} \left[1 - \frac{(1-x_{i,j+1})}{2(1-0.5x_{i,j+1})} \right] = 0 \quad (28)$$

Las condiciones de frontera que se aplican son las mismas aplicadas al sistema de coordenadas rectangulares mostradas en el ítem anterior y su figura correspondiente

Se resuelve simultáneamente el sistema algebraico compuesto por las ecuaciones (25) y (28).

El factor de efectividad para cada tiempo se obtiene mediante:

$$\eta_j(t) = \frac{3}{R} \frac{N_{5,j}}{r_A(s)} \quad (29)$$



5.3.14. Factor de efectividad no estacionario y no isotérmico

Factor de efectividad no estacionario y no isotérmico aplicada a reacciones sencillas

Figura 77.

Esquema para el cálculo del factor de efectividad no isotérmico no estacionario para reacciones sencillas y complejas

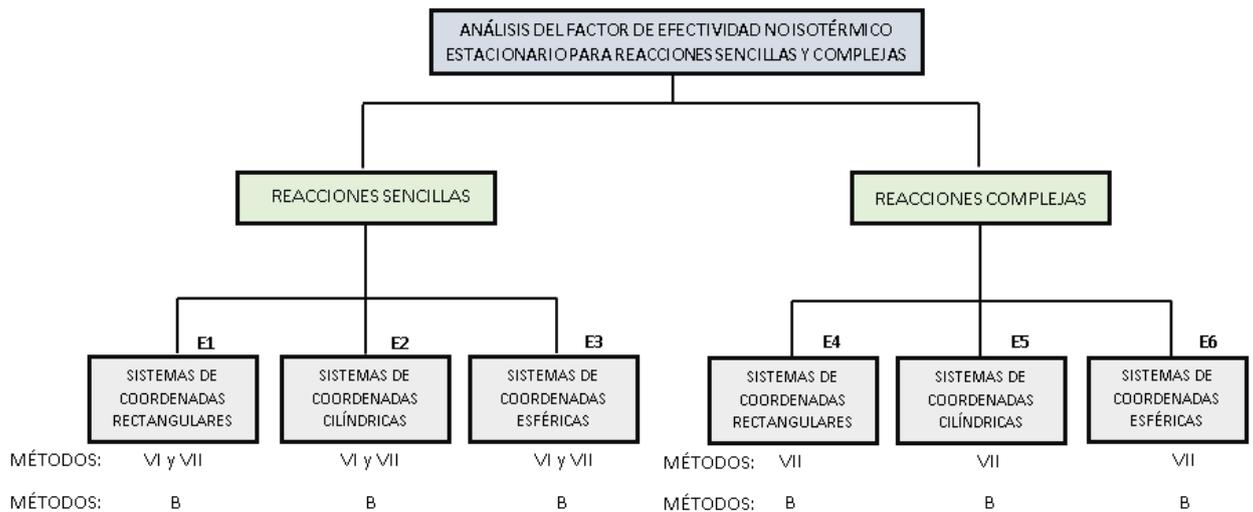


Tabla 77:

Información general para el cálculo del factor de efectividad de una cinética de pseudo primer orden en condiciones no isotérmicas

| | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| Tipo de reacción | Elemental |
| Orden de reacción | Primer |
| Reacción | $A \xrightarrow{k} B$ |
| Expresión cinética | $r_A = -k \times C_A$ |
| Condición térmica | No isotérmica |
| Planteamiento de la solución: | Método de diferencias finitas |
| Método de solución | Método de solución; V |

Tabla 78.

Modelo físico asociado al cálculo del factor de efectividad no isotérmico

| | Coordenadas rectangulares | Coordenadas cilíndricas | Coordenadas esféricas |
|---|---|---|---|
| Balance de materia | $\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} + r_A$ | $\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r N_{Ar}) + r_A$ | $\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 N_{Ar}) + r_A$ |
| Ley de Fick | $N_{Az} = -D_A \times \frac{dC_A}{dz}$ | $N_{Ar} = -D_A \times \frac{dC_A}{dr}$ | $N_{Ar} = -D_A \times \frac{dC_A}{dr}$ |
| Balance de energía | $\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial q_z}{\partial z} + \Delta H_R \times r_A$ | $\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r q_r) + \Delta H_R \times r_A$ | $\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 q_r) + \Delta H_R \times r_A$ |
| Ley de Fourier | $q_z = -k \frac{dT}{dz}$ | $q_r = -k \frac{dT}{dr}$ | $q_r = -k \frac{dT}{dr}$ |
| Condición inicial y condiciones de frontera | $t = 0 \quad C_A = 0 \quad T = T_{IN} \quad \forall z > 0$ $z = 0 \quad \frac{dC_A}{dz} = 0 \quad N_{Az} = 0 \quad \forall t > 0$ $z = L \quad C_A = C_{AS} \quad N_{Az} = ? \quad \forall t > 0$ $z = 0 \quad \frac{dT}{dz} = 0 \quad q_z = 0 \quad \forall t > 0$ $z = L \quad T = T_S \quad q_z = ? \quad \forall t > 0$ | $t = 0 \quad C_A = 0 \quad T = T_{IN} \quad \forall r > 0$ $r = 0 \quad \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad N_{Ar} = 0 \quad \forall t > 0$ $r = R \quad C_A = C_{AS} \quad N_{Ar} = ? \quad \forall t > 0$ $r = 0 \quad \frac{dT}{dr} = 0 \quad q_r = 0 \quad \forall t > 0$ $r = R \quad T = T_S \quad q_r = ? \quad \forall t > 0$ | $t = 0 \quad C_A = 0 \quad T = T_{IN} \quad \forall r > 0$ $r = 0 \quad \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad N_{Ar} = 0 \quad \forall t > 0$ $r = R \quad C_A = C_{AS} \quad N_{Ar} = ? \quad \forall t > 0$ $r = 0 \quad \frac{dT}{dr} = 0 \quad q_r = 0 \quad \forall t > 0$ $r = R \quad T = T_S \quad q_r = ? \quad \forall t > 0$ |
| Solución del modelo | ✓ Métodos VI y VII | ✓ Métodos VI y VII | ✓ Método VI y VII |
| Cálculo del factor de efectividad | ✓ Método B | ✓ Método B | ✓ Método B |

Análisis del factor de efectividad no isotérmico no estacionario de reacciones sencillas en sistema de coordenadas rectangulares

Aplicación del Método VI a la solución de la ecuación diferencial

Balance de materia

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} - k(T) \times C_A \quad (1)$$

Ley de Fick

$$N_{Az} = -D_A \times \frac{dC_A}{dz} \quad (2)$$

Reemplazando (2) en (1)

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - k_0 \times \exp(-E / (R \times T)) \times C_A \quad (3)$$

Balance de energía

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial q_z}{\partial z} + \Delta H_R \times r_A \quad (4)$$

Ley de Fourier

$$q_z = -k \frac{dT}{dz} \quad (5)$$

Reemplazando (5) en (4)

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \Delta H_R \times k_0 \times \exp(-E / (R \times T)) \times C_A \quad (6)$$

La ecuación (6) puede ser modificada como:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{\Delta H_R}{\rho C_p} \times k_0 \times \exp(-E / (R \times T)) \times C_A \quad (7)$$

Donde α es la difusividad térmica

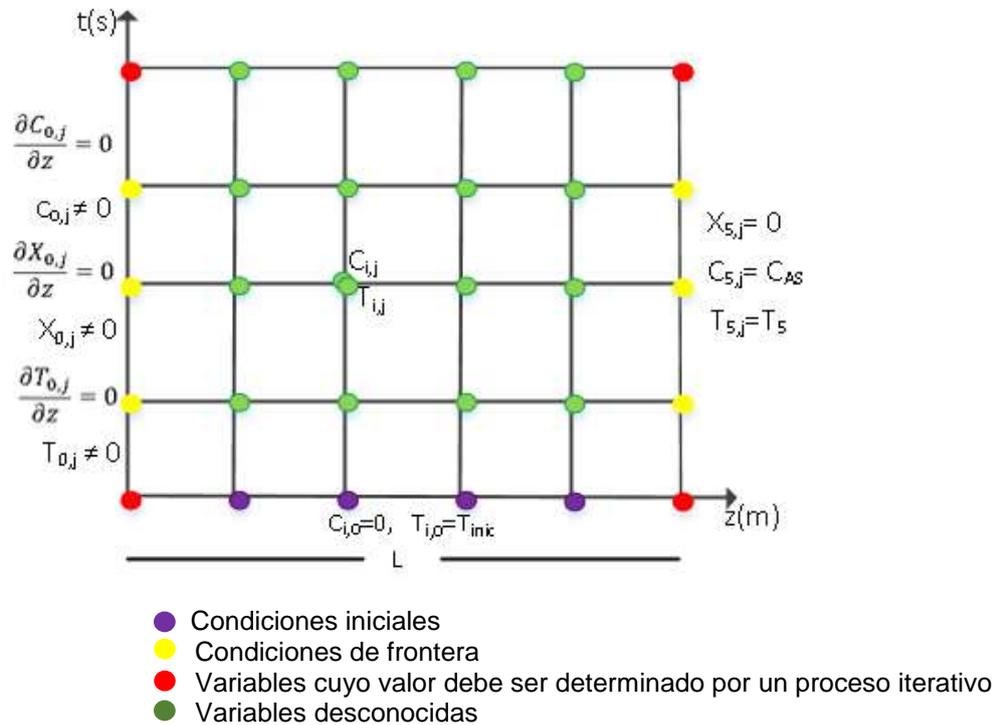


Se resuelve simultáneamente las ecuaciones (3) y (7) cuyas condiciones iniciales y de frontera se muestran en la tabla precedente, y en el gráfico adjunto.

Discretizando la ecuación (3)

Figura 78.

Esquema para la aplicación del método de líneas (Método VI)



$$\frac{dC_i}{dt} = D_A \frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{\Delta z^2} - k_0 \times \exp(-E / (R \times T_i)) \times C_i \quad (8)$$

Discretizando la ecuación (7)

$$\frac{dT_i}{dt} = \alpha \frac{T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1}}{\Delta z^2} - \frac{\Delta H_R}{\rho C_p} \times k_0 \times \exp(-E / (R \times T_i)) \times C_i \quad (9)$$

Esto nos permite obtener el perfil de concentración y temperatura.

Luego, el factor de efectividad para cada tiempo se obtiene usando el Metodo B descrito anteriormente, es decir a partir del conocimiento de la densidad de flujo molar en la periferia de la partícula, multiplicado por su área y dividida respecto a la velocidad de reacción en la superficie.

Aplicación del Método VII a la solución de la ecuación diferencial

En este caso, se resuelve simultáneamente los balances de materia, energía, la ley de Fick y la ley de Fourier, es decir:

Balance de materia

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} - k_0 \exp(-E/(R \times T)) \times C_A \quad (10)$$

Ley de Fick

$$N_{Az} = -D_A \times \frac{dC_A}{dz} \quad (11)$$

Balance de energía

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{\rho C_p} \frac{\partial q_z}{\partial z} + \frac{\Delta H_R}{\rho C_p} \times k_0 \times \exp(-E/(R \times T)) \times C_A \quad (12)$$

Ley de Fourier

$$q_z = -k \frac{dT}{dz} \quad (13)$$

Se trata de resolver en forma simultánea las ecuaciones (10), (11) (12) y (13) que consiste en dos ecuaciones diferenciales parciales y dos ecuaciones diferenciales ordinarias.

Discretizando la ecuación (10)

$$\frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} + \frac{N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1}}{\Delta z} + k_0 \exp(-E/(R \times T_{i,j+1})) \times C_{i,j+1} = 0 \quad (14)$$

Reordenando la ecuación (14)

$$C_{i,j+1} - C_{i,j} + \frac{\Delta t}{\Delta z} (N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1}) + \Delta t \times k_0 \exp(-E/(R \times T_{i,j+1})) \times C_{i,j+1} = 0 \quad (15)$$

Discretizando la ecuación (11)



$$C_{i,j+1} - C_{i-1,j+1} + \frac{\Delta z \times N_{i,j+1}}{D_A} = 0 \quad (16)$$

Discretizando la ecuación (12)

$$\frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta t} + \frac{1}{\rho C_p} \frac{q_{i,j+1} - q_{i-1,j+1}}{\Delta z} + \frac{\Delta H_R}{\rho C_p} \times k_0 \exp(-E / (R \times T_{i,j+1})) \times C_{i,j+1} = 0 \quad (17)$$

Reordenando la ecuación (17)

$$T_{i,j+1} - T_{i,j} + \frac{\Delta t}{\rho C_p} \frac{q_{i,j+1} - q_{i-1,j+1}}{\Delta z} + \frac{\Delta H_R}{\rho C_p} \times \Delta t \times k_0 \exp(-E / (R \times T_{i,j+1})) \times C_{i,j+1} = 0 \quad (18)$$

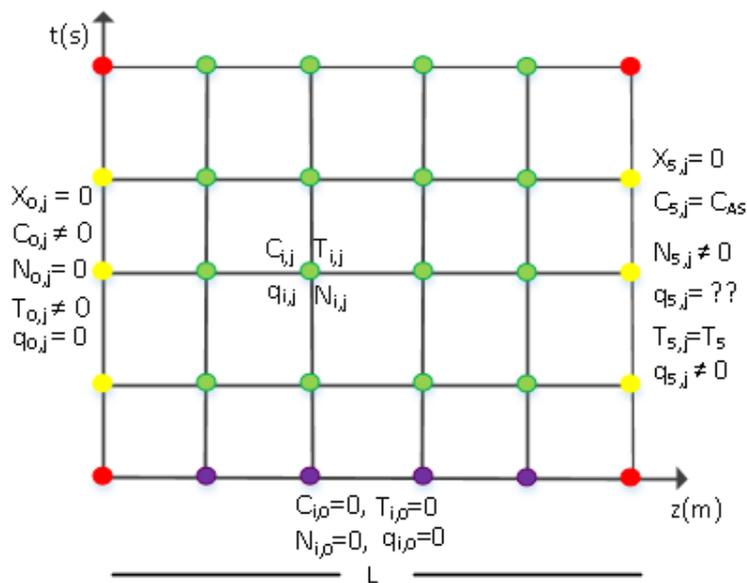
Discretizando la ecuación (13)

$$T_{i,j+1} - T_{i-1,j+1} + \frac{\Delta z \times q_{i,j+1}}{k} = 0 \quad (19)$$

Se resuelve simultáneamente (15), (16) (18) y (19)

Figura 79.

Esquema para la aplicación del Método VII



- Condiciones iniciales
- Variables desconocidas: Dos por cada punto
- Variables cuyo valor debe ser determinado por un proceso iterativo
- Variables desconocidas: Cuatro por cada punto

Análisis del factor de efectividad no isotérmico no estacionario de reacciones sencillas en sistema de coordenadas cilíndricas

Aplicación del Método VI a la solución de la ecuación diferencial

Balance de materia

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial N_{Ar}}{\partial r} - \frac{1}{r} N_{Ar} - k(T) \times C_A \quad (1)$$

Ley de Fick

$$N_{Ar} = -D_A \times \frac{dC_A}{dr} \quad (2)$$

Reemplazando (2) en (1)

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - k_0 \times \exp(-E / (R \times T)) \times C_A \quad (3)$$

Balance de energía

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial q_r}{\partial r} - \frac{1}{r} q_r + \Delta H_R \times r_A \quad (4)$$

Ley de Fourier

$$q_r = -k \frac{dT}{dr} \quad (5)$$

Reemplazando (5) en (4)

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \Delta H_R \times k_0 \times \exp(-E / (R \times T)) \times C_A \quad (6)$$

La ecuación (6) puede ser modificada como:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\Delta H_R}{\rho C_p} \times k_0 \times \exp(-E / (R \times T)) \times C_A \quad (7)$$

Donde α es la difusividad térmica

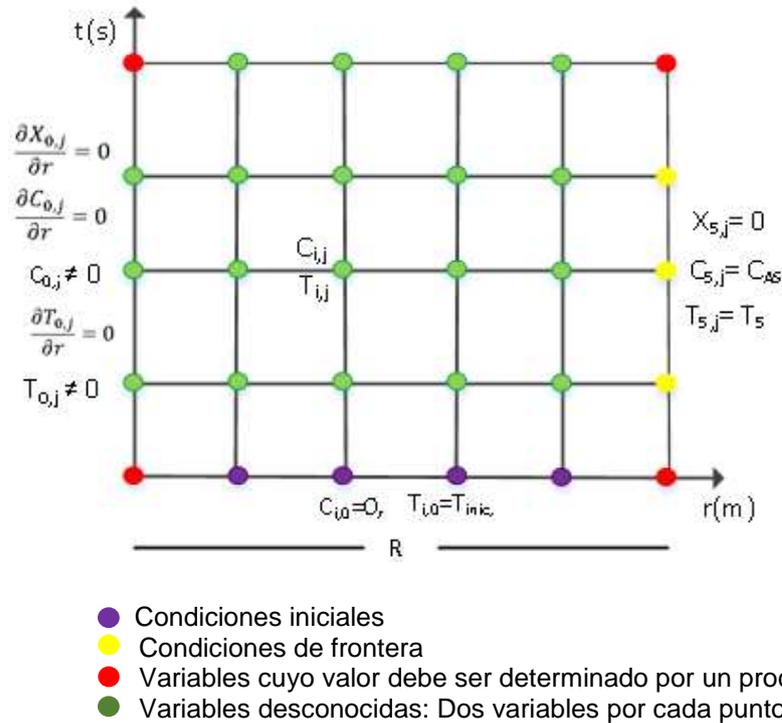


Se resuelve simultáneamente las ecuaciones (3) y (7) cuyas condiciones iniciales y de frontera se muestran en la tabla precedente, y en el gráfico adjunto.

Discretizando la ecuación (3)

Figura 80.

Esquema para la aplicación del Método VI



$$\frac{dC_i}{dt} = D_A \left(\frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{\Delta r^2} + \frac{1}{i\Delta r} \frac{(C_i - C_{i-1})}{\Delta r} \right) - k_0 \times \exp(-E / (R \times T_i)) \times C_i \quad (8)$$

Discretizando la ecuación (7)

$$\frac{dT_i}{dt} = \alpha \left(\frac{T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1}}{\Delta r^2} + \frac{1}{i\Delta r} \frac{(T_i - T_{i-1})}{\Delta r} \right) - \frac{\Delta H_R}{\rho C_p} \times k_0 \times \exp(-E / (R \times T_i)) \times C_i \quad (9)$$

Esto nos permite obtener el perfil de concentración y temperatura.

Luego, el factor de efectividad para cada tiempo se obtiene usando el Metodo B descrito anteriormente, es decir a partir del conocimiento de la densidad de flujo molar en la periferia de la partícula, multiplicado por su área y dividida respecto a la velocidad de reacción en la superficie.

Aplicación del Método VII a la solución de la ecuación diferencial

En este caso, se resuelve simultáneamente los balances de materia, energía, la ley de Fick y la ley de Fourier, es decir:

Balance de materia

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial N_{Ar}}{\partial r} - \frac{1}{r} N_{Ar} - k_0 \exp(-E/(R \times T)) \times C_A \quad (10)$$

Ley de Fick

$$N_{Ar} = -D_A \times \frac{dC_A}{dr} \quad (11)$$

Balance de energía

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{\rho C_p} \left(\frac{\partial q_r}{\partial r} + \frac{1}{r} q_r \right) + \frac{\Delta H_R}{\rho C_p} \times k_0 \times \exp(-E/(R \times T)) \times C_A \quad (12)$$

Ley de Fourier

$$q_r = -k \frac{dT}{dr} \quad (13)$$

Se trata de resolver en forma simultánea las ecuaciones (10), (11) (12) y (13) que consiste en dos ecuaciones diferenciales parciales y dos ecuaciones diferenciales ordinarias.

Discretizando la ecuación (10)

$$\frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} + \frac{N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1}}{\Delta r} + \frac{1}{i \Delta r} N_{i,j+1} + k_0 \exp(-E/(R \times T_{i,j+1})) \times C_{i,j+1} = 0 \quad (14)$$

Reordenando la ecuación (14)

$$C_{i,j+1} - C_{i,j} + \frac{\Delta t}{\Delta r} (N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1} + \frac{1}{i} N_{i,j+1}) + \Delta t \times k_0 \exp(-E/(R \times T_{i,j+1})) \times C_{i,j+1} = 0 \quad (15)$$

Discretizando la ecuación (11)



$$C_{i,j+1} - C_{i-1,j+1} + \frac{\Delta r \times N_{i,j+1}}{D_A} = 0 \quad (16)$$

Discretizando la ecuación (12)

$$\frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta t} + \frac{1}{\rho C_p} \frac{q_{i,j+1} - q_{i-1,j+1}}{\Delta r} + \frac{1}{i \Delta r} q_{i,j+1} + \frac{\Delta H_R}{\rho C_p} \times k_0 \exp(-E / (R \times T_{i,j+1})) \times C_{i,j+1} = 0 \quad (17)$$

Reordenando la ecuación (17)

$$T_{i,j+1} - T_{i,j} + \frac{\Delta t}{\rho C_p} \frac{1}{\Delta r} (q_{i,j+1} (1 + \frac{1}{i}) - q_{i-1,j+1}) + \frac{\Delta H_R}{\rho C_p} \times \Delta t \times k_0 \exp(-E / (R \times T_{i,j+1})) \times C_{i,j+1} = 0 \quad (18)$$

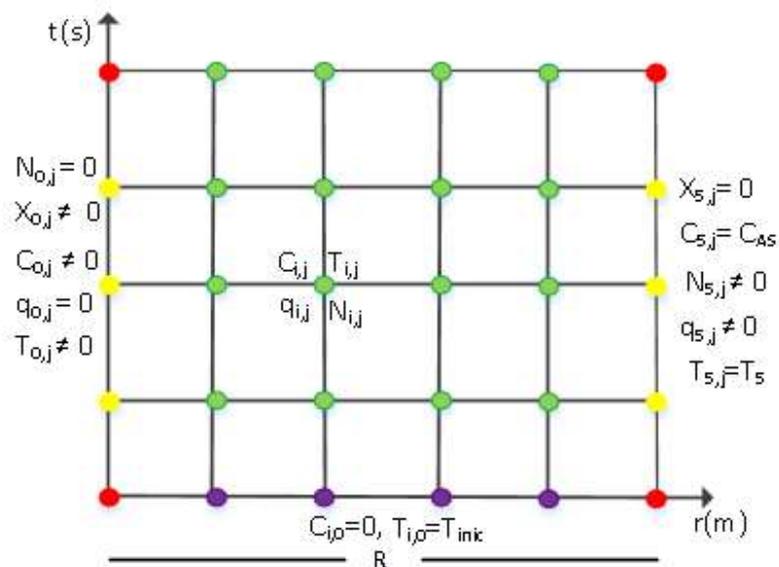
Discretizando la ecuación (13)

$$T_{i,j+1} - T_{i-1,j+1} + \frac{\Delta r \times q_{i,j+1}}{k} = 0 \quad (19)$$

Se resuelve simultáneamente (15), (16) (18) y (19)

Figura 81.

Esquema para la aplicación del Método VII



- Condiciones iniciales
- Variables desconocidas: Dos por cada punto
- Variables cuyo valor debe ser determinado por un proceso iterativo
- Variables desconocidas: Cuatro variables por cada punto

Análisis del factor de efectividad no isotérmico no estacionario de reacciones sencillas en sistema de coordenadas esféricas

Aplicación del Método VI a la solución de la ecuación diferencial

Balance de materia

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial N_{Ar}}{\partial r} - \frac{2}{r} N_{Ar} - k(T) \times C_A \quad (1)$$

Ley de Fick

$$N_{Ar} = -D_A \times \frac{dC_A}{dr} \quad (2)$$

Reemplazando (2) en (1)

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - k_0 \times \exp(-E / (R \times T)) \times C_A \quad (3)$$

Balance de energía

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial q_r}{\partial r} - \frac{2}{r} q_r + \Delta H_R \times r_A \quad (4)$$

Ley de Fourier

$$q_r = -k \frac{dT}{dr} \quad (5)$$

Reemplazando (5) en (4)

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \Delta H_R \times k_0 \times \exp(-E / (R \times T)) \times C_A \quad (6)$$

La ecuación (6) puede ser modificada como:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\Delta H_R}{\rho C_p} \times k_0 \times \exp(-E / (R \times T)) \times C_A \quad (7)$$

Donde α es la difusividad térmica

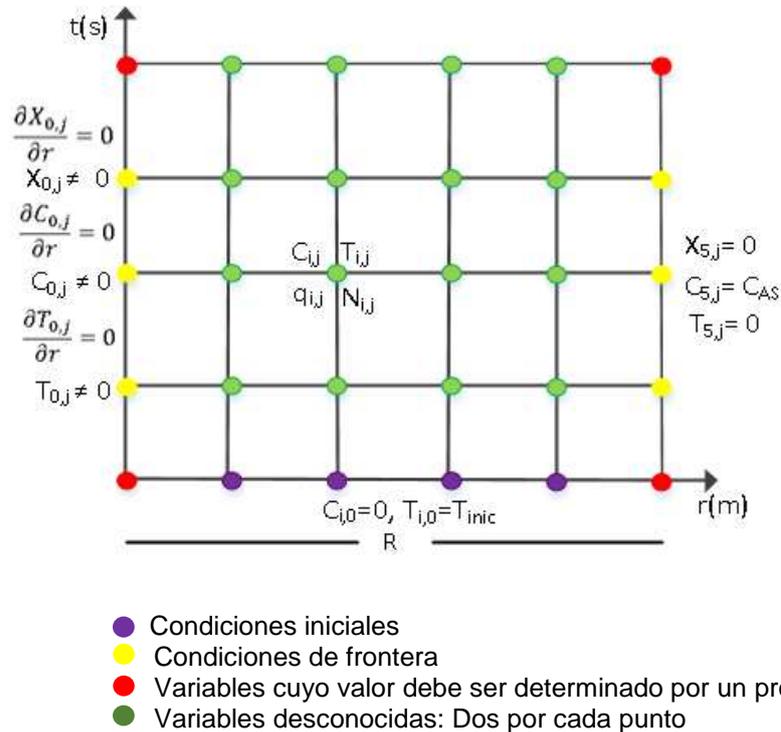


Se resuelve simultáneamente las ecuaciones (3) y (7) cuyas condiciones iniciales y de frontera se muestran en la tabla precedente, y en el gráfico adjunto.

Discretizando la ecuación (3)

Figura 82.

Esquema para la aplicación del Método VI



$$\frac{dC_i}{dt} = D_A \left(\frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{\Delta r^2} + \frac{2}{i\Delta r} \frac{(C_i - C_{i-1})}{\Delta r} \right) - k_0 \times \exp(-E / (R \times T_i)) \times C_i \quad (8)$$

Discretizando la ecuación (7)

$$\frac{dT_i}{dt} = \alpha \left(\frac{T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1}}{\Delta r^2} + \frac{2}{i\Delta r} \frac{(T_i - T_{i-1})}{\Delta r} \right) - \frac{\Delta H_R}{\rho C_p} \times k_0 \times \exp(-E / (R \times T_i)) \times C_i \quad (9)$$

Esto nos permite obtener el perfil de concentración y temperatura.

Luego, el factor de efectividad para cada tiempo se obtiene usando el Metodo B descrito anteriormente, es decir a partir del conocimiento de la densidad de flujo molar en la periferia de la partícula, multiplicado por su área y dividida respecto a la velocidad de reacción en la superficie.

Aplicación del Método VII a la solución de la ecuación diferencial

En este caso, se resuelve simultáneamente los balances de materia, energía, la ley de Fick y la ley de Fourier, es decir:

Balance de materia

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial N_{Ar}}{\partial r} - \frac{2}{r} N_{Ar} - k_0 \exp(-E/(R \times T)) \times C_A \quad (10)$$

Ley de Fick

$$N_{Az} = -D_A \times \frac{dC_A}{dz} \quad (11)$$

Balance de energía

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{\rho C_p} \left(\frac{\partial q_r}{\partial r} + \frac{2}{r} q_r \right) + \frac{\Delta H_R}{\rho C_p} \times k_0 \times \exp(-E/(R \times T)) \times C_A \quad (12)$$

Ley de Fourier

$$q_z = -k \frac{dT}{dr} \quad (13)$$

Se trata de resolver en forma simultánea las ecuaciones (10), (11) (12) y (13) que consiste en dos ecuaciones diferenciales parciales y dos ecuaciones diferenciales ordinarias.

Discretizando la ecuación (10)

$$\frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} + \frac{N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1}}{\Delta r} + \frac{2}{i \Delta r} N_{i,j+1} + k_0 \exp(-E/(R \times T_{i,j+1})) \times C_{i,j+1} = 0 \quad (14)$$

Reordenando la ecuación (14)

$$C_{i,j+1} - C_{i,j} + \frac{\Delta t}{\Delta r} (N_{i,j+1} - N_{i-1,j+1} + \frac{2}{i} N_{i,j+1}) + \Delta t \times k_0 \exp(-E/(R \times T_{i,j+1})) \times C_{i,j+1} = 0 \quad (15)$$

Discretizando la ecuación (11)



$$C_{i,j+1} - C_{i-1,j+1} + \frac{\Delta r \times N_{i,j+1}}{D_A} = 0 \quad (16)$$

Discretizando la ecuación (12)

$$\frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta t} + \frac{1}{\rho C_p} \frac{q_{i,j+1} - q_{i-1,j+1}}{\Delta r} + \frac{2}{i \Delta r} q_{i,j+1} + \frac{\Delta H_R}{\rho C_p} \times k_0 \exp(-E / (R \times T_{i,j+1})) \times C_{i,j+1} = 0 \quad (17)$$

Reordenando la ecuación (17)

$$T_{i,j+1} - T_{i,j} + \frac{\Delta t}{\rho C_p} \frac{1}{\Delta r} (q_{i,j+1} (1 + \frac{2}{i}) - q_{i-1,j+1}) + \frac{\Delta H_R}{\rho C_p} \times \Delta t \times k_0 \exp(-E / (R \times T_{i,j+1})) \times C_{i,j+1} = 0 \quad (18)$$

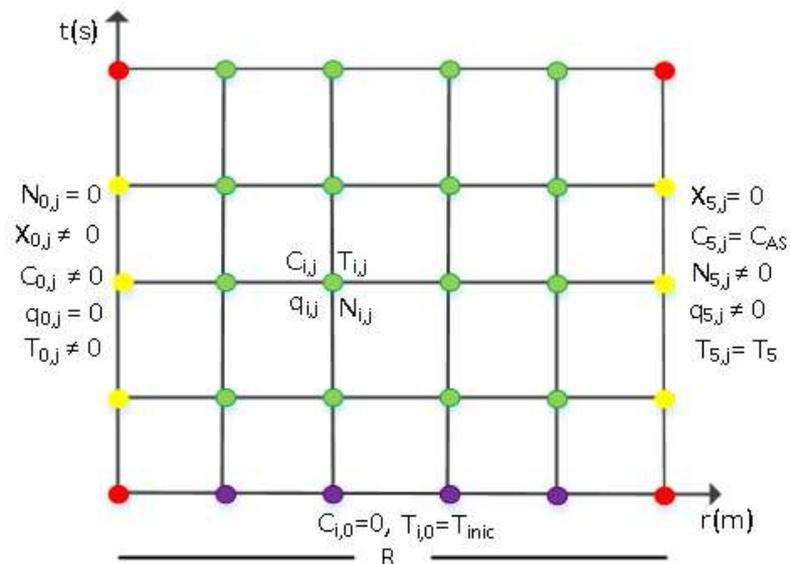
Discretizando la ecuación (13)

$$T_{i,j+1} - T_{i-1,j+1} + \frac{\Delta r \times q_{i,j+1}}{k} = 0 \quad (19)$$

Se resuelve simultáneamente (15), (16) (18) y (19)

Figura 83.

Esquema para la aplicación del Metodo VII



- Condiciones iniciales
- Variables desconocidas: Dos por cada punto
- Variables cuyo valor debe ser determinado por un proceso iterativo
- Variables desconocidas: Cuatro por cada punto

El tratamiento de reacciones complejas es bastante similar al mostrado para el caso de reacciones sencillas, sin embargo, es aplicable solo el Método VII, es decir el método de diferencias finitas explícitas o implícitas.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'C. A. S.', located at the bottom right of the page.

VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1. Contrastación y demostración de la hipótesis con los resultados

- Se ha verificado que varios factores inciden en la efectividad de la partícula de catalizador expresada en términos del factor de efectividad; dentro de estos factores se tiene las propiedades físicas del catalizador como su conductividad, coeficiente de difusión, etc; la geometría del catalizador (se observó que para una misma longitud de difusión los catalizadores esféricos tienen mayor factor de efectividad que el cilíndrico y el rectangular y este mayor al rectangular); las dimensiones del catalizador (a menor longitud de difusión se incrementa el factor de efectividad debido a la menor resistencia a la difusión). Otros factores que influyen son la composición y temperatura alrededor de la partícula de catalizador.
- El uso de las ecuaciones de conservación de materia y energía permiten obtener modelos matemáticos, que fundamentalmente depende de la cinética de reacción y sus constantes cinéticas, que en muchos procesos industriales resultan ser complejos como en nuestro caso de estudio referido a la deshidrogenación del ciclohexanol y la oxidación del dióxido de azufre.

6.2. Contrastación de los resultados con otros estudios similares

- Dado que estos estudios son bastante particulares, es muy poco probable encontrar el mismo estudio para contrastar los valores; sin embargo, hay una forma de saber si los resultados obtenidos son los esperados. En el caso de procesos isotérmicos, los valores del factor de efectividad fluctúan entre 0 y 1; en el caso de procesos no isotérmicos que son los endotérmicos los valores del factor de efectividad son mucho menores que 1; sin embargo, para el caso de procesos exotérmicos este valor es cercano a 1 o mayor a este valor. Aris (1965), Froment et al (1990), Brenner (2008), Fogler (2006), Carberry (1976), Conesa (2010)



En el caso de la deshidrogenación del ciclohexanol y la oxidación del dióxido de azufre, los datos para el cálculo del factor de efectividad fueron tomados a partir de datos experimentales reportados por García – Ochoa et. al. (1991); cuya simulación de la operación en un reactor de lecho fijo fue desarrollado por Garcia-Ochoa et al (1991) y Carrasco (2018). A partir de esta simulación previa se han utilizado los datos de concentración y temperatura para aplicarlo a las partículas de catalizador.

6.3. Responsabilidad ética de acuerdo con los reglamentos vigentes

En el presente trabajo, para dar una idea completa del estudio realizado, se ha desarrollado en la primera parte los temas clásicos aplicados a reacciones de pseudo primer orden; sin embargo, en la segunda parte, los métodos aplicados al desarrollo de los modelos son inéditos, por tanto, como autor de este trabajo me responsabilizo por su autenticidad.



CONCLUSIONES

- ✓ El cálculo del factor de efectividad interno de los catalizadores sólidos se obtiene mediante la aplicación de los balances de materia y energía asociados a las leyes de Fick y Fourier, los cuales permiten obtener ecuaciones diferenciales ordinarias y/o parciales según sea el caso; estas ecuaciones diferenciales se resuelven mediante los métodos propuestos en el Anexo 2.
- ✓ El valor del factor de efectividad que mide la eficiencia de una reacción química depende de muchos factores tales como la velocidad de reacción, la entalpía de la reacción, de la presión total del sistema, de la temperatura media del proceso, de la geometría del catalizador, y sus características físicas (porosidad, área superficial, conductividad térmica), de sus propiedades químicas (actividad), así como de la longitud efectiva de reacción. Se obtiene a partir de la resolución de las ecuaciones diferenciales planteadas y los métodos expuestos en el Anexo 3.
- ✓ Para las reacciones sencillas, es posible aplicar procedimientos generales para el cálculo del factor de efectividad; sin embargo, si las reacciones son complejas, se requiere elaborar sus propios algoritmos para dicho cálculo del factor de efectividad; sin embargo, tanto para las reacciones sencillas como para las complejas, se aplican los balances de materia, la ley de Fick, el balance de energía y la ley de Fourier, que utilizados convenientemente, permite obtener los perfiles de concentración y/o conversión, densidad de flujo molar, temperatura, densidad de flujo de calor, dentro de la partícula, así como el factor de efectividad.
- ✓ Un obstáculo muy importante en este trabajo fue la dificultad de contar con datos de proceso para ser aplicado al cálculo del factor de efectividad de las partículas.



RECOMENDACIONES

- ✓ Se recomienda realizar una investigación que permita obtener el perfil del factor de efectividad dentro del lecho del reactor y así establecer las zonas de mayor actividad del catalizador estudiado operando en un proceso real.
- ✓ También se recomienda complementar este estudio, incorporando el análisis de la influencia de la resistencia de la película a los procesos de transferencia de calor y masa alrededor de la partícula.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aris, R. (1965). Introduction to the analysis of chemical reactors, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, USA.
- Alzate, J.; Carballo, L. (1999) Calculo del factor de efectividad utilizando colocación ortogonal sobre elementos finitos. Revista de Ingeniería e Investigación. Nro 44
- Atkins, P., Jones L. (2005). Principios de Química: Los caminos del descubrimiento (3a Ed.). Buenos Aires, Argentina: Medica Panamericana.
- Bender, M., Brubacher, L. (1977). Catálisis y acción enzimática. Mexico D.F., México: Reverte
- Berzelius, 1835.
- Brenner, A., Shacham, M., Cutlip, M. (2008). Resolución de problemas de ingeniería química y bioquímica, Pearson education, S.A., Madrid.
- Caballero, L. M. (2002). Introducción a la Catálisis Heterogénea. Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- Carberry, J. (1976). Chemical and catalytic reaction engineering. McGraw-Hill chemical engineering series
- Caro, C., Villa, A. y Montes, C. (2005). Hidroxilación de Fenol con catalizadores ZSM-5 modificado con cobre. Revista Facultad de Ingeniería, Universidad de Atipía, Colombia.
- Carrasco-Venegas, L. (2018). Modelamiento de los Fenómenos de Transporte, Edit. Macro, Primera Edic. Lima-Perú.
- Conesa, J. (2010). Diseño de reactores heterogéneos. España: Facultad de Ingeniería Química - Universidad de Alicante.
- Coria-Aguilar, M., (2013). Preparación de catalizadores de potasio por el método de deposición- precipitación con urea soportados en zeolita faujasita. Tesis



para lograr el título de Ingeniero Químico, Universidad Autónoma del Estado de México

De Silva, E., Bamunusigha, B., Gunaekera, M. (2014). Heterogeneous kinetic study for esterification of acetic acid with etanol., Engineer Vol XLVII, Nro1, Sri Lanka.

Elnashaie S.S.E.H. and Elshishini, S.S. (1993). Modelling, simulation and optimization of industrial fixed bed catalytic reactors. Topics in chemical engineering Volume 7. Gordon and Breach Science Publishers S.A.

Fogler, H. (2006). Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas. Prentice Hall, 3ra Edición. México.

Froment, G. F. Bischoff. K. B. (1990). Chemical Reactor Analysis and Design. 2da Ed. John Wiley and Sons.

Frost & Pearson (1953), "Kinetics and mechanism", 2º ed, 1961. ISBN: 616773H: QD502 F7

Hoyos, J. G. Cadavid, H. Rangel. (2000). Formulación y cálculo numérico del factor de efectividad no isotérmico para catalizadores cilíndricos finitos considerando difusión bidimensional. Revista Dyna 131.

Garcia-Ochoa, F., Borrachero, C., Molina, G., Romero, A. (1991). Simulación de reactores de lecho fijo por el modelo de dos dimensiones: I-Reacciones simples. Anales de Química, Vol 88.

Gómez, M. A. Fontalvo, J., García, J. A. (2008). Difusión y reacción en medios porosos. 1ra Ed. Unibiblios

Gonzo, E. (2011). Conceptos Básicos sobre los Fenómenos de Transporte y Transformación en Catálisis Heterogénea. Argentina: Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI) - CONICET.

Iordanidis, A. (2002). Mathematical modeling of catalytic fixed bed reactors. Ph. D. Thesis, University of Twente.



- Krstic, V. (s.,f.) Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído. Universidad de Cantabria. España
- Levenspiel, O. (2005). Ingeniería de las reacciones químicas. (2a Ed.). México, D.F., México: Reverte S.A. de C.V.
- López, R. (2007). Mecanismo de reacción sobre catalizadores sólidos. Departamento de Ingeniería Química. Universidad del País Vasco. España.
- Machorro, J. (2015). Desarrollo de catalizadores heterogéneos base TiO₂ para la reacción de transesterificación de triglicéridos en la obtención de biodiesel. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Santiago de Querétaro – México.
- Picasso G & Sun, R., (2008) Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas. Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima – Perú.
- Raweewan, K., Arend, M., Hoelderich, W. (2011). A review mass transfer controlling the reaction rate in heterogeneous catalytic systems. Chemical technology and heterogeneous catalysis, University of Technology RWTH. Germany.
- Rodríguez-Gregorich, A., Ramos-Sánchez, L. (2011). Catálisis heterogénea: preparación de catalizadores sólidos (parte I), Universidad de Camagüey, Cuba.
- Santamaría, J.; Herguido, J.; Menéndez, M. & Monzon. (2002), A. Ingeniería de reactores. España: Edit. Síntesis.
- Smith, J. M. (1991). Ingeniería de la cinética química. 6ta Impresión. McGraw Hill.
- Theodore, L. (1995) Transport Phenomena for engineers; International text books company college division, intext. Educational Publishers, Londres.
- Tiscariño, L. (2008) ABC para comprender reactores químicos con Multireacción. México: Edit. Reverté, Primera Edición.



Trimm D. (1980). Design of Industrial Catalyst. Amsterdam: Elsevier Sc. Pub.

Vela, C. (2016). Catalizadores homogéneos y heterogéneos de Fe^{3+} , Co^{2+} y Cu^{2+} para la degradación de metilparatió en medio acuoso diluido. Laboratorio de Diseño y Reactividad de Estructuras Sólidas, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia – Bogotá.

Wijngaarden, R.J., Kronberg, A., Westerterp K.R. (1998) Industrial Catalysis. Optimizing Catalysts and Processes. Alemania: Wiley-VCH.



ANEXO 1

Matriz de consistencia: Estimación del factor de efectividad de catalizadores heterogeneos

| PROBLEMA | OBJETIVOS | HIPÓTESIS | VARIABLES | INDICADORES | MÉTODO |
|--|---|---|--|--|--|
| General | General | General | Dependiente | | |
| ¿Cómo debe determinarse el factor de efectividad de catalizadores comerciales? | Determinar el factor de efectividad de catalizadores comerciales. | Mediante las ecuaciones de conservación de materia, conservación de energía es posible obtener el factor de efectividad de los catalizadores comerciales que catalizan procesos químicos de cinética compleja. | Z: Factor de efectividad de catalizadores comerciales | Valores numericos del factor de efectividad estimado. | Resolución de los balances de materia y energía |
| Específico | Específico | Específicas | Independientes | | |
| ¿Cuáles son las consideraciones físicas y las condiciones de operación que debe tomarse en cuenta para estimar el factor de efectividad? | Determinar las condiciones físicas y las condiciones de operación requeridas para el cálculo del factor de efectividad de los catalizadores comerciales | Las condiciones físicas por considerar para el cálculo del factor de actividad del catalizador, expresado en la cinética de reacción, la geometría y dimensiones del catalizador; las condiciones de operación expresadas en términos de concentración, temperatura, presión, flujo, etc. | X: Consideraciones físicas y condiciones de operación del reactor | Geometria y volumen del reactor Geometria y volumen de la particula Temperatura Flujo Presion Concentracion | Reporte técnico. Reporte técnico. Calculado Reporte técnico Reporte técnico Reporte técnico |

ANEXO 2

Métodos de solución de los modelos de solución de los balances de materia y/o energía

MÉTODO I **Solución analítica.** Se utiliza las técnicas conocidas de resolución de ecuaciones diferenciales ordinarias para encontrar tanto los perfiles de concentración como de temperatura y otros y el factor de efectividad.

MÉTODO II **Método del disparo.** Este es un método numérico iterativo para la solución de ecuaciones diferenciales; en este trabajo son dos ecuaciones diferenciales. Se trata de resolver dos ecuaciones diferenciales de valor inicial, para lo cual se debe tener el valor inicial de las variables dependientes para un valor inicial de la variable dependiente; sin embargo una de las ecuaciones diferenciales cumple este requisito y la otra no; en este último caso se tiene el valor final, por lo cual se debe realizar sucesivas pruebas de asignación del valor inicial, hasta lograr que cuando se haya llegado al punto final el valor calculado coincida con el valor de la condición final.

MÉTODO III **Método de Bessel.** Permite una solución analítica parcial, pues al final se requiere hacer uso de tablas de las denominadas funciones de Bessel; sin embargo, también se puede usar una aproximación por series; en la resolución se utilizará este último procedimiento

MÉTODO IV **Método de diferencias finitas (I).** Para un sistema isotérmico consiste en sustituir la ley de Fick en la ecuación de balance de materia, cuyo procedimiento permite obtener una ecuación diferencial de segundo orden, la cual se resuelve por discretización como un problema de valor en la frontera. En el caso de un sistema no isotérmico consiste en sustituir la ley de Fourier en balance de energía, lo cual permite obtener una ecuación diferencial de segundo orden que debe ser discretizado y también tratado como un problema de valor en



la frontera. Se resuelve en forma simultánea junto con la ecuación diferencial de segundo orden antes indicado.

MÉTODO V **Método de diferencias finitas (II).** Para un sistema isotérmico se plantea la ecuación de balance de masa y la ley de Fick; estas ecuaciones son parcialmente acopladas, por lo que se trata de acoplarlas previamente y discretizar ambas ecuaciones diferenciales y resolverlos algebraicamente. En el caso de sistemas no isotérmicos, se plantea la ecuación de balance de energía y la ley de Fourier, también se trata de acoplarlas y resolver en forma simultánea ambas ecuaciones juntamente con la ecuación de balance de masa y la ley e Fick. En este método se obtiene el doble del número de ecuaciones algebraicas ya sea lineales o no lineales; sin embargo, tiene dos ventajas adicionales porque el tratamiento algebraico es mucho más manejable y en segundo lugar se obtiene más información, principalmente la densidad de flujo molar empleado para el cálculo del factor de efectividad.

MÉTODO VI **Método de Lines.** Este método consiste en discretizar parcialmente una ecuación diferencial en derivadas parciales y así obtener un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de valor en la frontera y resolverlo por los métodos explícitos ya conocidos (Runge-Kutta y otros).

MÉTODO VII **Método de diferencias finitas para ecuaciones diferenciales parciales.** Dependiendo del caso y los objetivos, se puede plantear un esquema explícito, implícito o el de Cranck Nicholson, que es un esquema combinado de los dos anteriores que se caracteriza por su gran estabilidad.

Cabe mencionar que un determinado modelo puede ser resuelto por uno o más métodos descritos anteriormente



Métodos de cálculo del factor de efectividad para diferentes tipos de geometría

| | Método A | Método B | Método C | Método D |
|--------------------|------------------------|--|--|--|
| <i>Rectangular</i> | <i>Analítico</i> | $\eta = \frac{1}{L} \frac{N_{AZ} _{z=L}}{r_A(s)}$ | $\eta = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{r_A dz}{r_A(s)}$ | $\frac{d\eta}{dz} = \frac{1}{L} \frac{r_A}{r_A(s)}$ |
| <i>Cilíndrica</i> | <i>No es aplicable</i> | $\eta = \frac{2}{R} \frac{N_{AR} _{r=R}}{r_A(s)}$ | $\eta = \frac{2}{R^2} \int_0^R \frac{r \times r_A dr}{r_A(s)}$ | $\frac{d\eta}{dr} = \frac{2}{R^2} \frac{r \times r_A}{r_A(s)}$ |
| <i>Esférica</i> | <i>Analítico</i> | $\eta = \frac{3}{R} \frac{N_{AR} _{r=R}}{r_A(s)}$ | $\eta = \frac{3}{R^3} \int_0^R \frac{r^2 \times r_A dr}{r_A(s)}$ | $\frac{d\eta}{dr} = \frac{3}{R^3} \frac{r^2 \times r_A}{r_A(s)}$ |

Método A: A partir del perfil de concentración obtenido previamente y haciendo uso de la definición de factor de efectividad se procede a calcular dicho factor, obteniendo una ecuación que define dicho factor de efectividad en forma explícita.

Método B: El factor de efectividad se obtiene a partir de la densidad de flujo molar obtenido a partir de alguno de los métodos descritos anteriormente respecto al perfil de concentración y densidad de flujo molar.

Método C: Método Integral. Se utiliza la definición de factor de efectividad y la parte correspondiente al numerador se obtiene por integración numérica.

Método D: Método diferencial. Se utiliza la definición del factor de efectividad en su forma diferencial y se resuelve simultáneamente en forma conjunta con las ecuaciones diferenciales de balance de materia y/o energía.

$r_A(s)$: Velocidad de reacción en la superficie del catalizador

Fuente: Adaptado de Fogler (2006)