

**Estudios sobre cinética matemática y
coeficientes de momentum y calor.**
Aplicación: Deshidrogenación oxidativa de
etano para producir etileno utilizando un
catalizador multimetálico

Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias
(Ingeniería Química)
Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa
División de Ciencias Básicas e Ingenierías

Presenta:

Fayez Gabriel Mubarqui Guevara

Asesor:

Dr. Carlos Omar Castillo Araiza

Jurado calificador

Presidente: Dr. Sergio Antonio Gómez Torres

Secretario: Dr. Carlos Omar Castillo Araiza

Vocal: Dr. Victor Manuel Rivera Arredondo

Para madre y padre.

En favor de la palabra

Una tesis de maestría es la perfecta introducción a la solitaria labor de la investigación. Es una soledad acompañada de selectas voces, filtradas por el antaño estricto y vigilante ojo de la comunidad científica; y actualmente refinado en precisión. Uno puede tener la libertad de leer el camino que mejor le parezca. Impulsado por las discusiones con el asesor y profesores, pero también en seminarios y las constantes molestias a los compañeros de formación. Y como me consta que la mayoría de las personas que amablemente se aventuren a leer este pinino no pasarán de esta sección –que incluye agradecimientos–, opto por una introducción en un lenguaje menos aburrido que lo normal. Disculpas por el lenguaje sexista, clasista, o de alguna forma discriminatorio que pueda surgir a lo largo de este documento, así es la práctica científica.

El deterioro mundial causado por nuestros niveles de consumo es irreversible. El mercado de hidrocarburos no parece disminuir su crecimiento. Esta tendencia también se manifiesta en la demanda de alquenos (u olefinas) ligeros tales como etileno, propeno, buteno, butadieno, isobuteno e isopropeno. Los alquenos, son cadenas rectas de hidrocarburos que no se encuentran naturalmente en la extracción de crudo, sino que su mayor producción depende de los procesos de craqueo térmico y/o catalítico. Craqueo, en este contexto, implica romper enlaces químicos por lo que podríamos decir que un alqueno es el alcano (parafina) que perdió dos hidrógenos.

En esta tesis nos interesa la producción de etileno. ¿Por qué debería? Principalmente dado que, en volumen, se trata de uno de los hidrocarburos de mayor producción a nivel mundial. De este monómero y su versión oxidada, el óxido de etileno, se forman polímeros como el polietileno. Este y otros derivados llegan a consumidores finales en formas de plásticos y fibras que se usan en el embalaje, conservación, hogar, industria ligera y prácticamente inundan el mundo. A estas alturas es imposible estar leyendo este documento, voltear alrededor y no encontrar algún objeto producto de este linaje. Un poco más de información económica: la inversión privada más grande en la historia de América Latina se inauguró en Coatzacoalcos durante el periodo de esta investigación, Etileno Siglo XXI. La mayoría del etileno en el mundo se usa para producir polietileno (62%) el siguiente en la lista es el óxido de etileno (15%), entonces la vasta mayoría del etileno deriva en consumibles o artículos desechables.

El grupo con el que participé durante la maestría, el grupo de procesos de transporte y reacción en sistemas multifásicos, se ha interesado en estudiar grupos de problemas con ciertas similitudes; esto nos ha permitido construir sobre lo construido en torno a las soluciones buscadas. Los reactores de lechos fijos para oxidación parcial como alternativa viable para deshidrogenar alcanos (parafinas) produciendo alquenos (olefinas). Han estudiado diseño de experimentos un experimento que ha dado información suficiente para un montón de grados, uno de los más remarcables es el del Dr. Castillo Araiza quien se preguntó la importancia de incluir una descripción detallada de la hidrodinámica resolviendo varios modelos, y pasando por la pregunta esencial de los coeficientes de transporte. El grupo de investigación tiene otros intereses de importancia remarcable: difusión multicomponente con reacción, foto reactores para tratamiento de aguas contaminadas, alimentos, biorreactores, etc. Una de las líneas en esa lista es la oxideshidrogenación de etano para producir etileno. La mayoría de los trabajos del grupo, en cuanto a cinética¹ se refiere, se han enfocado en describir de manera macroscópica (o aplicada). Pero como se puede sobreentender existen varias escalas a la cual se puede describir.

¹ La cinética busca describir matemáticamente la velocidad de consumo y generación de especies químicas.

Aprendí nociones de termodinámica y química a la escala del estado transitorio y microcinéticas. Boudart entiende las reacciones elementales como aquellas que ocurren tras un único evento, tras el paso de un solo e irreductible estado transitorio, el cual es como una montaña energética que hay que superar. Pero primero la montaña tiene que existir y en este símil no te puedes quedar parado en la cima para disfrutar el paisaje, sino que la cima existe solamente para que puedas cruzar la montaña. Creo que escala de entendimiento, ayuda a decodificar la complejidad que puede encerrar una serie de reacciones elementales que conformen una o múltiples rutas de reacción. Puede que al principio no parezca tal cosa, más reacciones, más variables, más parámetros. Sí pero más que se puede conocer por principios axiomáticos de otras disciplinas como el álgebra, la mecánica estadística y la química cuántica. Ahondo un poco más en el tema. Una reacción elemental no es más que un evento que actúa únicamente sobre un enlace químico, creándolo, destruyéndolo o modificándolo (e.g. isomerización). En otro nivel de descripción están las reacciones globales, donde no aparecen los intermediarios de menor vida media, aquellos que pueden ser observables pero que “existen” durante prácticamente nada comparados con las especies controlables.

Ahora, de imaginarse que existen especies rara vez detectables no se presupone una simplificación, crece el número de posibles caminos para la reacción, el número total de especies, y por lo tanto de parámetros cinéticos y de transporte. Pero ciertamente hay una receta para decodificar la complejidad que esto encierra y viene dada por las ciencias del álgebra lineal, química y termodinámica. A este nivel muchos de los parámetros son independientemente obtenibles, lo que no se pueden estimar por los métodos clásicos. A este nivel se puede justificar el uso (o no uso) de simplificaciones matemáticas como pasos determinantes de reacción o estado estacionario. Algebraicamente se pueden plantear problemas que ayuden a lidiar con tan embrollado asunto: sistemas de ecuaciones que delimiten la existencia de parámetros con respecto a los valores de las principales variables de estado u obtener el número mínimo de componentes y reacciones claves para describir lo que ocurre físicamente.

Hay un problema con la elección del camino para la investigación, no se acostumbra libre. Existe un mar de información accesible que al asomarse genera terror. El amable asesor dirigirá los primeros pasos, generalmente se recomienda leer los propios avances, entonces el ingenuo estudiante aprenderá lo que el asesor ya sabe. Aquí se corre el mayor riesgo si no se es capaz de dudar de dichos saberes, ¿qué ciencia se estaría intentando entonces?

Total que me aventé salvajemente al mar de información y saqué un montón de dudas y confusiones. Este es el mejor momento para agradecer a todas las personas que me rescataron de ahogarme durante esos momentos de tensión. Por ser los más cercanos al tema agradezco a Omar, Sergio y Victor quienes más se han esforzado en encontrarle sentido a la totalidad de esta propuesta. Siguiendo con el grupo de investigación, a todxs lxs colegas. A madre y a padre, por tanto, por todo. A mi familia en general. A mis carnales, Gi y Nass, Emil y Naim, más lxs incorporadxs, que son muchxs, siento el deber de resaltar que el Iván y el Fili se rifaron por esta tesis. Honestamente esta tesis nunca se hubiera podido terminar sin la presencia de la magia en mi existencia, el equilibrio necesario para mantenerme sano y reaprender. A continuación, presento de la manera más ordenada que pude los avances durante este año de investigación. No fue fácil.

Índice General

Resumen.....	7
1. Antecedentes	8
1.1. Introducción	8
1.2. La reacción química: Deshidrogenación oxidativa	8
1.2.1. Deshidrogenación oxidativa catalítica de etano	9
1.2.2. El catalizador (Mo/V/Te/Nb/O)	10
1.2.3. Los problemas del mecanismo cinético.....	11
1.2.3.1. El modelado cinético	11
1.2.3.2. La obtención de los parámetros cinéticos.....	14
1.3. Los coeficientes de transporte	15
1.3.1. El reactor	16
1.3.1.1. El problema de la predicción de los perfiles	16
1.3.2. Teoría de Capa Límite	17
1.3.2.1. Fundamentos	18
1.4. Síntesis	20
2. Estudios de cinética matemática aplicada	21
Resumen.....	21
2.1. Objetivo.....	21
2.2. Hipótesis.....	21
2.3. Metodología	21
2.3.1. Problema algebraico (notación compacta)	22
2.3.2. Mecanismo a analizar.....	23
2.3.3. Problema algebraico. Continuación y notación extendida.	25
2.4. Resultados y discusión	27
2.5. Conclusiones	29
3. Estudios de coeficientes de transporte de momentum y calor. Transporte en capa límite.	30
Resumen.....	30
3.1. Objetivo.....	30
3.1.1. Objetivos particulares.....	30
3.2. Hipótesis.....	30

3.3.	Metodología	30
3.4.	Casos de estudio	31
3.5.	Modelo general.....	31
3.6.	Condiciones de frontera	34
3.6.1.	Momentum	34
3.6.2.	Calor.....	34
3.7.	Síntesis del modelo.....	35
3.8.	Objeto del análisis	36
3.9.	Método de solución	37
3.10.	Resultados	37
3.10.1.	Momentum	38
3.10.2.	Momentum y calor	39
3.10.2.1.	Superficie adiabática	39
3.10.2.1.1.	Sin reacción homogénea.....	40
3.10.2.2.	Con reacción homogénea	40
3.10.2.3.	Temperatura superficial controlada.....	42
3.10.2.3.1.	Sin reacción homogénea.....	42
3.10.2.3.2.	Con reacción homogénea	45
3.10.2.4.	Fenómenos superficiales	45
3.10.2.4.1.	Sin reacción homogénea.....	46
3.10.2.4.2.	Con reacción homogénea	46
3.11.	Conclusiones	47
4.	Conclusiones	49
5.	Nomenclatura	50
6.	Bibliografía	53
	Apéndice 1: Guías para la reparametrización de la tasas de reacción	59
	Apéndice 2: Tiempos Característicos.....	61
	Apéndice 3: Derivación de coeficientes de transporte a partir de la teoría de capa límite.....	63

Resumen

La presente tesis busca aportar al trabajo colectivo desarrollado en torno al planteamiento y diseño de un proceso: la oxideshidrogenación selectiva de etano para producir etileno sobre un catalizador novedoso. En el primer capítulo se incluyen dos estudios: las síntesis de la revisión bibliográfica desde las perspectivas cinética y de fenómenos de transporte. El segundo capítulo contiene dos estudios de cinética matemática: uno resulta en el planteamiento de un problema algebraico que aporta *a priori* y *a posteriori* en el proceso de modelado cinético, a partir de esto el otro estudio presenta el análisis de un mecanismo cinético reportado en la literatura. El tercer capítulo contiene los dos estudios relativos a los fenómenos de transporte: uno consta de la construcción y manipulación de un modelo para la interfase siguiendo la teoría de capa límite en torno a regiones de estancamiento; y, la evaluación de dicho modelo concentrando esfuerzos en la definición y análisis de coeficientes locales de transporte. Finalmente se sintetizan las principales conclusiones de todos estos estudios en el último capítulo.

1. Antecedentes

1.1. Introducción

En ingeniería, las tradiciones son una especie de seguridad económica, preferidas por la industria y soportadas por la academia. Tradicionalmente, cuando se diseña un proceso de reacción catalítica se sigue un esquema bien definido. Antes de diseñar el reactor se prueba el catalizador, se caracteriza y se propone un modelo cinético al cual hay que estimarle parámetros, obviamente contrastando con datos experimentales. Para el momento en que se propone un diseño de reactor también fue necesario haber contrastado las mediciones con un modelo de transporte. Estos dos momentos vienen con complejidades que se irán discutiendo en lo sucesivo, y que nos motivaron a definir dos problemas que divergen de la tradición y buscan crear la tensión necesaria para converger de nuevo con los paradigmas aceptados. Un problema consta de restringir matemáticamente a partir de criterios fenomenológicos el problema de la estimación de parámetros y discriminación de modelos cinéticos siguiendo la teoría del álgebra lineal. Y el segundo ahonda en la definición siguiendo la teoría de la capa límite de coeficientes locales de transporte en la interfase del catalizador y la mezcla reaccionante, en una diversidad de condiciones de operación.

La presente tesis se centra en la producción de etileno a partir de etano. A pesar de que históricamente han mostrado éxito comercial los procesos convencionales, como el craqueo térmico, tiene desventajas: los costos de capital son altos; son procesos altamente consumidores de energía; presentan baja selectividad hacia los productos deseados dadas las limitaciones termodinámicas; debido a que en general, los alcanos no son un producto final de consumo se requiere que los efluentes sean separados para su posterior uso; se opera a temperaturas $\geq 700^\circ \text{C}$ para lograr viabilidad económica.

Actualmente, se ha estudiado el uso configuraciones peculiares como reactores de membranas (Rodríguez, y otros 2010), de análisis temporal de productos a corto tiempo de contacto (Zerkle, y otros 2000), con la finalidad de entender la deshidrogenación de etano, obteniendo una caracterización fenomenológica de lo que ocurre a escalas temporales y espaciales antes no concebidas. O métodos no convencionales de operación como alimentación cíclica de los reactivos. O llevar a cabo la separación en el mismo equipo. U otras muchas formas de abordar una pregunta que no ha sido respondida: ¿Tradición o novedad para asegurar el éxito económico?

1.2. La reacción química: Deshidrogenación oxidativa

Alternativamente al craqueo térmico se ha propuesto la deshidrogenación oxidativa (DHO), u oxideshidrogenación, de parafinas para obtener olefinas. En este proceso hay reacción entre el oxígeno disponible, en el catalizador o en la fase gaseosa, y el hidrógeno presente en el alcano. Esta opción se comenzaba a discutir en la década de los cuarenta (McCullough y Walton 1949). En los setentas ya se habían probado técnicas viables (Thorsteinson 1978, Welch 1979). En los noventas

únicamente la síntesis de isobuteno era comercialmente satisfactoria (F. Cavani 1995). Esto principalmente debido a las complicaciones inherentes de estos procesos: bajas conversiones de parafinas, reacciones de craqueo no deseadas, alta exotermicidad, y claro, la formación de coque.

No obstante, las deshidrogenaciones oxidativas parecen una alternativa viable dado que superan las limitaciones termodinámicas. La propuesta parece prometedora, un proceso endotérmico limitado termodinámicamente contra uno exotérmico sin tales limitaciones (Tabla 1.1)

Tabla 1.2 Comparación termodinámica entre la deshidrogenación y la oxidodeshidrogenación de etano

$C_2H_6 \xrightleftharpoons[k^-]{k^+} C_2H_4 + H_2$	$\Delta H_{298}^0 = E_a^+ - E_a^- = 135.9 \text{ kJ/mol}$ $\Delta G_{298}^0 = 100.3 \text{ kJ/mol}$
$C_2H_6 + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{k^+} C_2H_4 + H_2O$	$\Delta H_{298}^0 = E_a^+ - 0 = -106 \text{ kJ/mol}$ $\Delta G_{298}^0 = -128 \text{ kJ/mol}$

La oxidación catalítica del alcano provoca una liberación de calor; mayoritariamente debida a las oxidaciones totales. La exotermicidad hace favorable operar a temperaturas más bajas que aquellas a las que se lleva a cabo el craqueo térmico, incluso es posible operar autotérmicamente. Sin embargo, esto trae consigo problemas de operación: la aparición de puntos calientes en el radio del lecho catalítico y la posibilidad de desbocamiento del reactor; así como de control de la formación de productos no deseados como óxidos de carbono.

1.2.1. Deshidrogenación oxidativa catalítica de etano

La eficiencia del catalizador depende de su composición y preparación. Algunas evidencias de esto son: el hecho de que ciertos metales de transición no sirvan para otras oxidodeshidrogenaciones de alcanos; la fuerte dependencia del pH en la preparación del catalizador con la formación de los planos cristalográficos; las temperaturas de operación tan variables que provocan igualmente variables resultados en términos de conversiones y selectividades. Siguiendo a Cavani (1995), la oxidodeshidrogenación selectiva de etano sigue una ruta macroscópica de reacción como la que se muestra en la Fig. 1.1. También nos sugiere

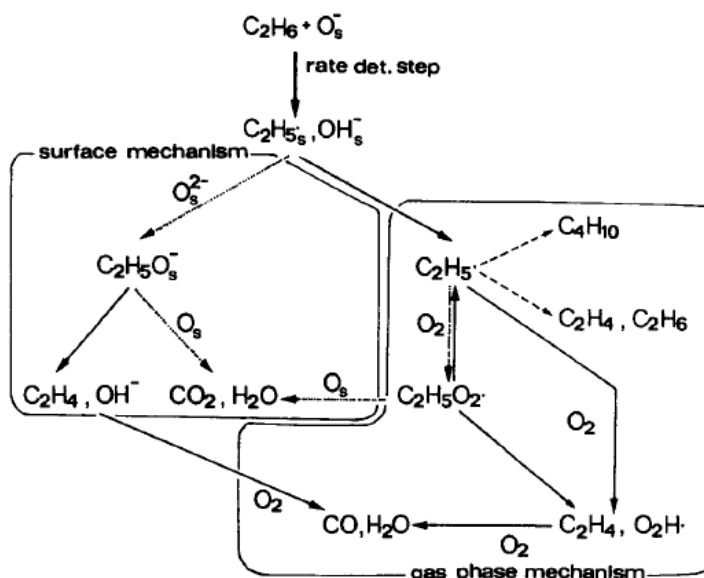


Fig. 1.1 Mecanismos propuestos en la literatura para ambas clases de catalizadores operando a distintas temperaturas (F. Cavani 1995)

— favoured at high T
 - - - favoured at low T
 - · - · less import. react.

que los catalizadores estudiados para llevar a cabo la DHO de alcanos ligeros se pueden clasificar por su composición en dos grupos:

- 1) Catalizadores compuestos por iones y óxidos de metales de los Grupos IA y IIA. Estos sistemas comienzan a ser activos a temperaturas arriba de 600°C para formar radicales etilos que posteriormente reaccionan en fase gaseosa. Se trata de una ruptura heterolítica que no involucra reacciones cíclicas tipo redox. El radical etilo se forma a temperatura alta, entre 600-700°C, se desorbe y forma etileno al reaccionar con oxígeno molecular en fase gaseosa, en este intervalo de temperaturas se obtienen altas selectividades, aumenta con la temperatura hasta un punto donde la sobreoxidación del etileno va en detrimento de la selectividad; mientras que a bajas temperaturas la ruta de reacción preferida forma grupos etoxi en la superficie, precursores de los COx.
- 2) Catalizadores basados en óxidos de metales de transición. En sistemas basados en óxidos de vanadio, el catalizador se reduce por interacción con el hidrocarburo, por esto varios estudios sugieren que el mecanismo es un ciclo redox (E.A. Mamedov 1990, Le Bars, y otros 1992, Oyama y Somorjai 1990, Thorsteinson 1978). Se ha encontrado que estos sistemas empiezan a ser activos desde los 250°C, y la reacción puede ser completamente heterogénea, o con contribución homogénea a altas temperaturas (Choudhary 1992, Conway 1991). El catalizador que es de nuestro particular interés pertenece a este grupo y a continuación se detalla más al respecto.

1.2.2. El catalizador (Mo/V/Te/Nb/O)

Para la DHO de alcanos ligeros, mezclas de óxidos de Mo/V/Nb/O han mostrado actividad desde 250°C, con selectividad a etileno de hasta 80% (Valente, y colaboradores 2014). El Vanadio es clave debido a que forma arreglos tetrahédricos cuyas esquinas pueden ser ocupadas por iones. Junto con la importancia estructural, la naturaleza y número de los posibles iones vecinos han resultado prometedores catalizadores. De esta vasta gama de catalizadores que sirven para llevar a cabo la DHO de etano, el grupo de investigación ha venido trabajando con un óxido multimetálico (Mo/V/Te/Nb/O) que al depositarlo forma principalmente dos fases cristalinas activas y comienza a ser activo alrededor de 350°C. El catalizador es estable debajo de 500° C, después la fase M1 comienza a sinterizarse debido a la pérdida de telurio; supuestamente esta fase es la principal responsable de la deshidrogenación del etano (Valente, Armendáriz-Herrera, y otros 2014). Otra evidencia para evitar puntos calientes a lo largo de la cama del reactor.

Además de la dependencia con la temperatura, la tasa de reacción es muy susceptible a cambios en las concentraciones de los hidrocarburos. Contrario a lo que ocurre con el oxígeno, que al no afectar la concentración en la fase gaseosa de manera significativa en el desempeño del proceso, lleva a pensar que el oxígeno que reacciona es el que está disponible en la superficie catalítica. Lo cual está en acuerdo con la conjetura antes mencionada de un mecanismo Mars-van Krevelen (Botella, y otros 2004).

Un aspecto que hay que tener presente con respecto a los catalizadores Mo/V/O es que tienden a formar ácido acético, además de los acostumbrados COx. Al parecer también es un hecho que se

encuentran relaciones opuestas entre la selectividad y la actividad (Che-Galicia, Quintana-Solórzano, y otros 2014, Valente, Quintana-Solórzano, y colaboradores 2014). En la base de datos experimentales con la que ha trabajado el grupo de investigación se reportan conversiones de etano del 17-85% y selectividades a etileno entre 76-96%; variando la temperatura de reacción entre 400 y 480°C y el espacio-tiempo 10 a 140 $\text{g}_{\text{cat}}\text{h mol}^{-1}$ (Che-Galicia, Quintana-Solórzano, y otros 2014).

La propuesta contenida en esta tesis es teórica. La evidencia experimental rescatada de la literatura y traída a la discusión sirve para llamar la atención en torno aspectos fenomenológicos que debieran estar presentes en el modelado. En algún momento la pregunta de investigación rondará entre significancia estadística y fenomenológica.

1.2.3. Los problemas del mecanismo cinético

Siguiendo con las notas derivadas de estudiar la bibliografía, esta sección se divide en dos problemáticas: 1) la propuesta y validación del modelo de un mecanismo cinético; y 2) la posterior obtención de los parámetros cinéticos. Estos problemas mantienen una relación iterativa durante la elección del mecanismo adecuado.

1.2.3.1. El modelado cinético

El modelado cinético es el proceso de imaginar con base en evidencias experimentales precisas, un prototipo de rutas de reacción, de reacciones simples, de intermediarios, proponer órdenes de reacción, buscar las dependencias más fuertes *e.g.* con las concentraciones, temperaturas, etcétera. La imaginación y posterior descripción de un mecanismo cinético es un proceso complejo que con la evolución científica y tecnológica ha generado distintos paradigmas adecuados según el nivel de desarrollo del proceso, o la escala empíricamente observable. Los modelos se prefieren, no se juzgan. La preferencia viene de la utilidad según el contexto; no es igual para la industria, que, para la investigación científica, o para el diseño de proceso. Aquí, de nuevo, se incorporan algunas evidencias reportadas en la literatura, por considerar importante agregarlas a la discusión de los modelos propuestos.

Hoy en día la concepción cinética ha cambiado a las microescalas, al tiempo del estado transitorio. Comparemos la *Fig. 1.1* con la *Fig. 1.2*. La segunda fue obtenida usando el software libre Cantera (Goodwin, Moffat y Speth 2016. Version 2.2.1.), específicamente la paquetería de combustión catalítica que contiene los mecanismos para las igniciones catalíticas de hidrocarburos reportados por Deutschmann y col. (1996). Aquí se observan las especies químicas en fase gaseosa (siguiendo al carbono), en una cadena de posibles reacciones homogéneas, para la combustión catalítica de etano -por mencionar una especie- sobre platino a 700°C. La densidad de la flecha y los números son proporcionales y corresponden a una relación de fluxes de materia considerando las posibles reacciones elementales, en la ruta homogénea del rompimiento del etano. Al inicio domina una deshidrogenación; es el átomo más fácil de desprender; el enlace C-H más fácil de romper. Una posterior deshidrogenación del etilo (C_2H_5) entrega el etileno (C_2H_4), o paralelamente y más probable, se puede dar el rompimiento de los enlaces entre los carbonos deviniendo en (monocarbonos) que parten del metilo (CH_3).

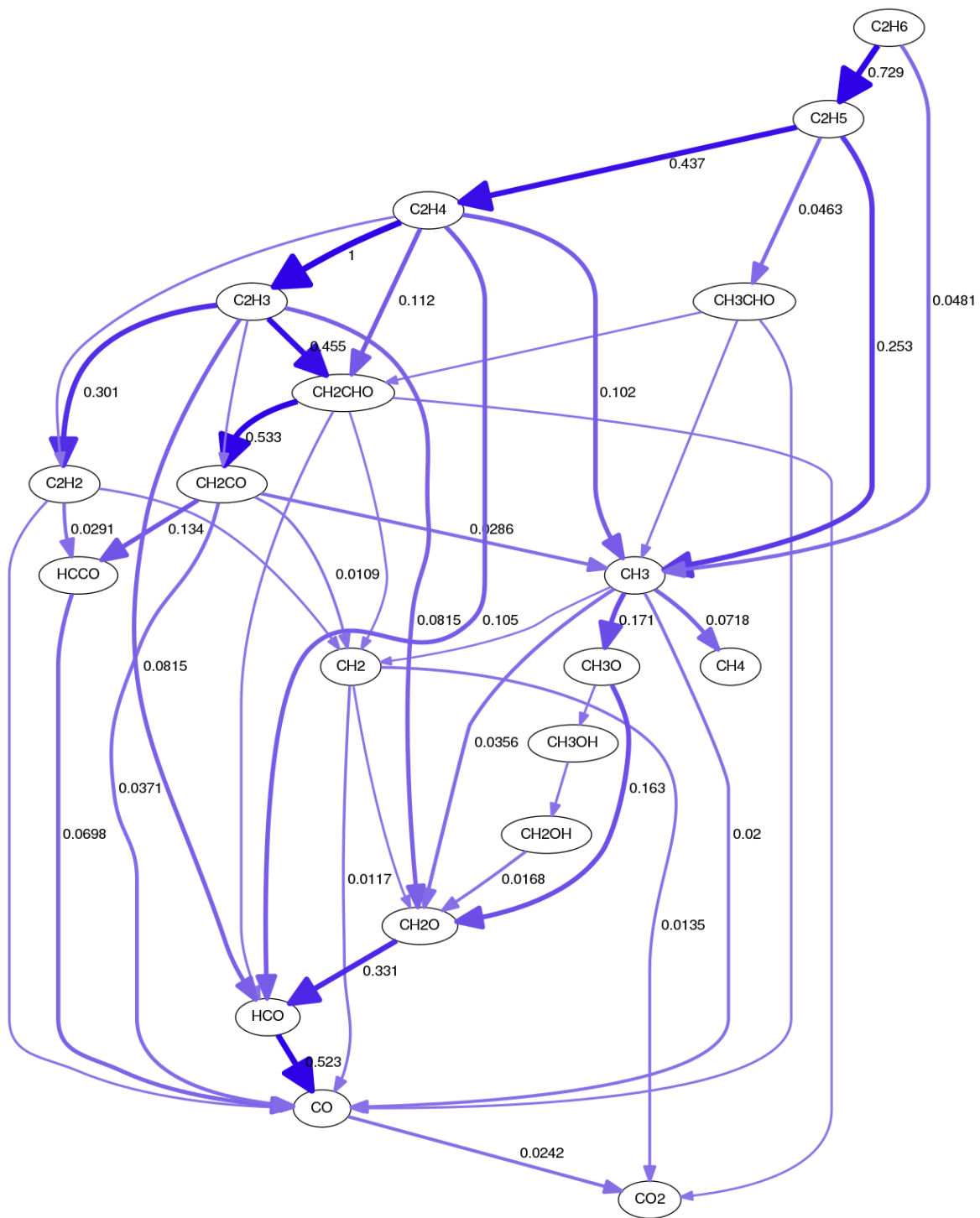


Fig. 1.2 Rutas de reacción para la combustión catalítica de Etano sobre Platino a 700° C siguiendo al Carbono

Sale a la luz un problema: el etileno, el producto deseado está muy arriba en la cadena de reacciones. Básicamente los productos intermedios pueden seguir reaccionando hasta llegar a ser CO, CO₂, y H₂O. Los indicadores clave entonces son las selectividades. Importan todas, pero principalmente se desea una alta selectividad al producto deseado, etileno para el caso; pero también, dado que posteriormente en la línea de proceso habrá que separar, se desea una baja selectividad hacia los otros productos.

Uno de los más extensos ejercicios de entendimiento cinético de la DHO de etano en sistemas catalizados por Pt fue publicado por Zerkle y col. (2000), quienes simularon transporte con mecanismos cinéticos detallados (82 reacciones heterogéneas y 722 homogéneas). Sus parámetros fueron mayoritariamente obtenidos directamente con simulaciones computacionales para las reacciones elementales más conocidas, apoyados en mediciones en un reactor de corto tiempo de contacto para determinar los parámetros cinéticos de las otras reacciones. Este trabajo sugiere que la química heterogénea involucrada en la oxidación de carbono e hidrógeno, resulta en liberación de calor suficiente para llevar a cabo el craqueo (endotérmico) homogéneo y heterogéneo del etano. La proporción de estas contribuciones depende fuertemente de las condiciones de operación del reactor.

Según la naturaleza del sistema de reacción que se proponga se puede manipular la permanencia de ciertas especies químicas. En su revisión, Cavani y Trifirò (1995) concluyen que para la oxideshidrogenación de etano usando catalizadores basados en óxidos de metales de transición, un mecanismo homogéneo iniciado superficialmente lleva a altas selectividades de etileno. Reconocen la necesidad de minimizar el CO dado que es el producto intermedio más difícil de separar. Además de confiar el éxito comercial en el desarrollo de sistemas catalíticos estables capaces de operar en ausencia de promotores corrosivos o nocivos para el ambiente. Más tarde Cavani y col. (2007) agregan que el éxito comercial de la deshidrogenación oxidativa de etano y propano, podría asegurarse juntando ambos procesos y apostando por una alta conversión de propano.

Cuando se usa O₂ como oxidante existen por lo general dos enfoques: 1) hacer una sinergia entre la combustión (exotérmica) de un hidrógeno presente en el alcano, conjunto con la deshidrogenación (endotérmica) cuando se opera a temperaturas arriba de 700°C. A esta temperatura el uso de oxígeno molecular permite superar las limitaciones termodinámicas y evitar la regeneración del catalizador; 2) en catalizadores del tipo redox, llevar a cabo la reacción desde temperaturas inferiores a 500°C. De este tipo, los materiales más investigados son aquellos que contienen óxidos de vanadio o molibdeno. (Cavani, Ballarini y Cericola 2007)

La formación de ácido acético en catalizadores de óxidos de vanadio ocurre a partir del etileno. Aumentar la temperatura muestra un crecimiento en la selectividad del etileno y un decrecimiento en la del ácido acético, lo cual debe de estar asociado con la readsorción del etileno (Sankaranarayanan, y otros 2008). Tras esto, aumentar la temperatura de reacción sería favorable para la selectividad del etileno, aunque el límite superior es más importante dado que el sobrecalentamiento conlleva a las oxidaciones totales que dan como resultado los CO y CO₂, donde las reacciones responsables de formarles son 8 y 13 veces más exotérmicas que la predicción de etileno a partir de etano (Valente, y otros 2014).

La cantidad de información aquí contenida es prácticamente nada comparada con la totalidad de la bibliografía relacionada con la oxideshidrogenación catalítica del etano, sólo es útil para incorporarla a la discusión local y para hacer evidente que las diferencias en la elaboración de modelos cinéticos dependen de los posibles fenómenos que se tomen en cuenta, y de la aplicación a la que esté destinada el modelo, o la representación matemática de estos fenómenos. Tomando en cuenta esta compleja suma de posibilidades, la pregunta que emerge es ¿cómo generar un tratamiento para decodificar de manera general a estos sistemas matemáticos? De aquí se deriva la cuestión de si es posible tener información sobre el modelo antes incluso de generar uno. Un examen cuidadoso de la funcionalidad de las variables de estado de los modelos cinéticos es una posible respuesta y se presenta en el Capítulo II.

1.2.3.2. La obtención de los parámetros cinéticos

En la búsqueda del modelo cinético que mejor describa una serie de reacciones químicas, hay una infinidad de posibles combinaciones dependiendo del catalizador, la escala a la que se describe el mecanismo de reacción, la existencia de supuestos intermediarios, las limitaciones estructurales en la observabilidad; por mencionar algunas variantes. La metodología para estimar parámetros se puede encontrar en múltiples fuentes (Kittrell, Mezaki y Eatson 1965, Froment 1979), pero suele ser un proceso iterativo laborioso: se busca el mejor acuerdo en un sentido estadístico entre las mediciones experimentales y lo predicho por la teoría; como criterio de búsqueda se suele usar mínimos cuadrados y el algoritmo de optimización de Levenberg-Marquardt.

Surge la segunda problemática de postular un mecanismo cinético, dada la no linealidad de la ley de Arrhenius y la interdependencia de las variables de estado en la mayoría de los mecanismos, la labor de estimar los parámetros cinéticos por regresión es particularmente artesanal, para lo que se vuelven necesarias simplificaciones matemáticas como la aproximación del pseudo-estado estacionario de intermediarios o el quasi-equilibrio en algunos pasos de reacción.

Aunque el error experimental es el factor de mayor incidencia en el proceso de obtención de parámetros, esta tesis contribuye con herramientas teóricas que aporten en esta y otras etapas. Aris discute este problema y otros aspectos matemáticos de la cinética organizando una gran cantidad de referencias, y reconoce particularmente el problema de la determinación de parámetros con respecto al cual menciona que:

“Desde el punto de vista matemático la situación es perpleja. Existe una gran variedad de métodos y tienen útiles aplicaciones en todas las ramas de la química y bioquímica, pero no emerge ningún principio organizador. El estado de arte parece comparable a aquel de la mecánica no-newtoniana hace algunos años cuando se ajustaban exponentes para leyes de potencias aplicadas a fluidos sin haber hecho una búsqueda realmente analítica de un concepto de una relación constitutiva” (Aris 1969).

Un primer y común acotamiento numérico a los parámetros cinéticos son dos reglas cuya violación implica una carencia de correspondencia fenomenológica (Boudart, Mears y Vannice 1967):

$$I: \Delta S_a^0 > 0 \quad (1.1)$$

$$\text{II: } |\Delta S_a^0| < S_g^0 \quad (1.2)$$

La primera es obvia, denota la espontaneidad del proceso de adsorción, su probabilidad de ocurrencia. La segunda también tiene sentido fenomenológico, el valor absoluto de cambio de entropía en la adsorción debe ser menor a la entropía de formación en la fase gaseosa. Boudart (1991) además, estableció dos guías aplicables para adsorción no disociativa que limitan el valor de ΔS_a^0 . El límite inferior se obtuvo estimando la pérdida de volumen libre para una adsorción con cobertura estándar de 1/2; el límite superior fue derivado de datos reportados para quimisorción, junto con una relación lineal entre ΔS_a^0 y ΔH_a^0 para fisisorción.

$$10 \leq \Delta S_a^0 \leq 12.2 - 0.0014\Delta H_a^0 \quad (1.3)$$

$$41.84 \leq \Delta S_a^0 \leq 51.05 - 0.0014\Delta H_a^0 \quad (1.4)$$

Fuera de estos, la actividad de discriminar modelos cinéticos con base en la estimación de parámetros, en su mayoría no ha incorporado las conclusiones a las que ha llegado el trabajo matemático que busca simplificar el problema. El problema algebraico definido en el Capítulo II conlleva también una metodología para atacar esta situación cuando ya se ha definido un modelo cinético.

Varios autores han aportado matemáticamente al problema: Wei fue el primero en axiomatizar el campo con criterios termodinámicos (Axiomatic Treatment of chemical Reaction System 1962) y junto con Prater resolvió completamente el problema para rutas lineales de reacción (The structure and analysis of complex reaction systems. 1962), Gavalas, entre otros, probó la existencia y unicidad del estado de equilibrio al que tiende un modelo cinético (Nonlinear Differential Equations of Chemically Reacting Systems 1968). Tras una breve revisión, la principal referencia considerada aquí fue la de Marin y Yablonsky quienes reúnen, extienden y exponen de la forma más entendible (Kinetics of Chemical Reactions. Decoding complexity, 2011). Cabe mencionar que muchos investigadores han cuestionado la validez de la aproximación de quasi-equilibrio y de la simplificación de pseudo-estado estacionario de los intermediarios desde la validez de aplicación y su significado matemático (Heineken 1967, Aris 1969, Alvarez-Ramirez 2015), esta discusión será retomada.

El mecanismo que se elige para ponerse bajo revisión en el Capítulo II, ha representado, dentro de los generados por el grupo de investigación la mejor significancia estadística. Se cuenta con observaciones experimentales; las cuales constituyen un banco de datos obtenidos en un reactor integral operado isotérmicamente en un rango de temperaturas de 400-480°C. El argumento central al respecto es resignificar la práctica para dar a entender que la estadística debe de ser un medio y no un fin como se suele practicar.

1.3. Los coeficientes de transporte

Se han definido dentro del grupo de investigación problemas de modelado, diseño, transporte, experimentación, y cinéticos relacionados con oxidaciones catalíticas, generando desde modelos cinéticos hasta configuración del reactor para el proceso de DHO de etano (Castillo-Araiza 2009,

Castillo-Araiza, Estudios de Transferencia de Calor en un Lecho Empacado 2004, Castillo-Araiza, H. y F., Heat transfer studies in packed bed catalytic reactors of low tube/particle diameter ratio 2007, Che-Galicia, Quintana-Solórzano, y otros 2014, Che-Galicia). Junto al análisis de los modelos cinéticos y datos experimentales, el planteamiento de problemas de transporte, va ampliando la base conceptual y fenomenológica en torno al problema que sigue buscando la correcta predicción de perfiles (Che-Galicia, Ruiz-Matínez, y otros 2015). En este sentido parte de esta tesis busca continuar con el trabajo colectivo y plantear un problema alternativo, dirigido a definir coeficientes de transporte locales modelando la interfase prototípicamente como una capa límite.

1.3.1. El reactor

La oxidación parcial de hidrocarburos tradicionalmente ocurre en reactores de lecho fijo (Calderbank P.H., 1977; Nikolov & Anastasov, 1992). Y casi la totalidad de las reacciones de interés técnico que se llevan a cabo sobre catalizadores basados en óxidos de vanadio se caracterizan por su alta exotermicidad (Mars y van Krevelen 1954, Simard G.L. 1955). Evidentemente, el catalizador propuesto (MoVTeNb) para deshidrogenar selectivamente el etano es un ejemplo. Teniendo en cuenta además que el catalizador comienza a sinterizarse a temperaturas $\geq 500^{\circ}\text{C}$, el problema de transporte relacionado busca predecir certeramente la aparición de puntos calientes. Problema no del todo resuelto para este tipo de reactores.

1.3.1.1. El problema de la predicción de los perfiles

Por tratarse de reacciones exotérmicas y bajas relaciones de $\frac{d_{tubo}}{d_{part}} \leq 10$, se presentan las típicas dificultades: la correcta descripción de los campos radiales y longitudinales de velocidad y temperatura como función de la fracción vacía y la predicción de puntos calientes. Ambos están relacionados entre sí y de su solución depende la operación eficiente del reactor y durabilidad del catalizador.

Esta problemática se supera realizando mediciones en el sistema y ajustando parámetros efectivos a los datos experimentales; los cuales generalmente dependen de parámetros característicos del sistema como la fracción vacía y/o los grupos adimensionales. Además, existe un efecto debido al ordenamiento de las partículas de catalizador dentro del reactor. Algunos investigadores han buscado alternativas teóricas apoyándose de la teoría de capa límite o de película (Happel, 1958; Pfeffer R., 1964; Pfeffer R. H., 1964; Ranz, 1952; Tobis & Ziolkowski, 1988; Yagi, Kunii, & Wakao, 1960). Básicamente estos estudios imaginan regiones en donde se puede desarrollar alguna capa límite. Proyectando, por ejemplo, la formación de conglomerados en sistemas desordenados, o zonas concéntricas donde dominen ciertos efectos que se suman usando la analogía de resistencias eléctricas. Con base en esto se obtienen buenas aproximaciones, pero aun ajustando algún parámetro efectivo.

Aquí se prefiere la teoría de capa límite dado la dependencia que presenta naturalmente con parámetros de similitud, de lo que adolece el modelo de penetración o el de película. Esto aunado al hecho de considerar la influencia de la velocidad tangencial sobre los perfiles de temperatura y concentración.

Thoenes y Kramers (Thoenes y Kramers 1958) hicieron un gran trabajo de conceptualización que les permitió calcular coeficientes de transferencia de masa en varias configuraciones de empacamientos ordenados; es interesante su propuesta de dividir el sistema en regiones de regímenes laminares, turbulentas, y estancadas. Carberry (A boundary-layer model of fluid particle mass transfer in fixed beds, 1960) a su vez, se imaginó que a lo largo del reactor el fluido se estaría topando con capas límite que se forman y destruyen a cada diámetro de partícula. Tobis y Ziolkowski (Modelling of Heat Transfer at the Wall of a Packed-Bed Apparatus 1988) desarrollaron un modelo matemático para transporte de momentum y de calor en la capa límite entre el líquido y la pared del reactor en un lecho empacado y lo verificaron experimentalmente.

En una revisión en búsqueda de reunir toda la literatura que contuviera todos los datos experimentales de mediciones del coeficiente de transferencia de calor en lechos empacados, Barker (Heat transfer in packed beds 1965) reporta que sus experimentos mostraron la formación de clústeres ordenados entre los empaques, “sobretudo cerca de superficies planas, y que choques hidráulicos o mecánicos son capaces de causar un crecimiento progresivo de dicho orden reduciendo el vacío promedio”. También advierte al respecto que hay que tener cuidado con los datos reportados en la literatura dado que por lo general omiten los detalles finos de la configuración de las partículas.

Tras la revisión bibliográfica se concluyó que no existe conexión absoluta entre los parámetros llamados efectivos y alguna definición teórica. El objetivo del estudio presentado en el Capítulo III fue desarrollar, manipular y evaluar un modelo que contemplara un conjunto de fenómenos posibles en la interfase fluido-sólido que fuera aplicable a cualquier región del sistema. Con esto se propone una base teórica para calcular coeficientes locales de transporte aplicable para reactores y sistemas experimentales. Particularmente se prestó atención a los puntos de estancamiento por la relación que tienen con la generación de puntos calientes. Además, se consideró la posibilidad de ignición de reacciones en fase homogénea buscando las condiciones que lo provocarían.

1.3.2. **Teoría de Capa límite**

Prácticamente en cualquier libro de fenómenos de transporte se designa una sección para la teoría de capa límite. Bird y colaboradores (Transport Phenomena (2° ed.) 2001) le dedican una sección cada cierto tiempo en su colección de problemas. Cuando trata con momentum introduce los conceptos de transformaciones similares y los métodos que Prandtl, Polhausen, Blasius, por mencionar los más destacados. Así hasta llegar a la conjunción de sistemas cuya complejidad incorpora transporte de momentum calor y masa en distintas geometrías y condiciones, incluyendo reacciones. Welty (Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer. 1984) retoma el tema con practicidad, prestándole atención a una detallada discusión de cantidades relevantes de la ingeniería aplicada, como los coeficientes de transporte; es más descriptivo con el fenómeno involucrado. Whitaker lo describe matemáticamente particular, en la evaluación y solución de sus modelos que se presentan más en forma integral; en la sección dedicada a capa límite se concentra en las soluciones aproximadas a partir de una solución prueba polinómica que se cierra con el número apropiado de condiciones de frontera y entonces el trabajo de solución es álgebra para calcular los coeficientes que son las nuevas incógnitas.

Pero tradicionalmente la referencia es el libro de Schlichting (Boundary-Layer Theory 1979), alumno de Prandtl. Es la mayor recopilación de lo esencial de la teoría. Desde una introducción a los fenómenos de transporte y sus ecuaciones de gobierno, hasta un compendio de casos particulares de creciente complejidad donde se reúnen soluciones analíticas y aproximadas pasando

siempre por una aclaración de las ideas de esta teoría. Hagamos un experimento mental asistido por simulación computacional para delinear los principios de esta teoría.

Imaginemos el flujo de gases en un reactor de lecho fijo. La *Fig. 1.4* muestra los perfiles de velocidad y presión para una sola partícula inmersa en un flujo gaseoso obtenidos a partir de dinámica de fluidos computacional. Esto viene a colación como una alternativa al experimento y vale la pena resaltar la importancia del gradiente de presión, difícil de medir experimentalmente y necesario para resolver los problemas de transporte. Evidentemente hay una correspondencia entre los campos representados en la *Fig. 1.4*, los valores más positivos de la presión en el sentido del flujo coinciden con los de menor velocidad y viceversa. La intención de mostrar esta imagen es exhibir el comportamiento espacialmente variable de la velocidad y presión en torno a una sola esfera, tratemos de imaginar la complejidad que esto implica al extendernos al lecho de un reactor. Habrá regiones de estancamiento, de flujo laminar y turbulento a lo largo del reactor. El modelo que se definirá más adelante que sirve para calcular los coeficientes de transporte será idealizado como una región en torno a puntos de estancamiento.

La teoría de capa límite extiende el concepto de similaridad física del que hizo uso Reynolds; con esto se pueden simplificar las ecuaciones que modelan el transporte. Esto es el resultado del análisis de orden de magnitud. En los casos donde la teoría de capa límite es aplicable es porque se encuentra alguna similaridad (geométrica y/o física) que muestra un comportamiento asintótico, por ejemplo, si $Re \rightarrow \infty$ o $Re \rightarrow 0$. Para momentum, tenemos una zona de flujo potencial, irrotacional, euleriano, donde se puede obtener un perfil resolviendo una simple ecuación macroscópica, generalmente determinando el gradiente de presión; y otra zona donde los esfuerzos de corte son máximos, domina la inercia y se tiene que resolver considerando estos términos, computacionalmente más complicada que la zona anterior, pero en cualquier sentido más simple que resolver todo el sistema de una sola vez; y con un acuerdo con los experimentos.

1.3.2.1. Fundamentos

Aquí se aclaran algunas nociones necesarias en lo subsecuente y se agrega un breve homenaje a la evolución histórica de las ideas relacionadas con los fenómenos de transporte presentes en esta tesis. La historia comienza usualmente con Prandtl (On fluid motions with very small friction 1904), quién simplificó enormemente la solución de las ecuaciones de Navier-Stokes haciendo una separación del sistema de estudio en una región donde dominan los efectos inerciales y otra, adyacente a un sólido, donde dominan los efectos viscosos, aunado a esto el análisis de órdenes de magnitud (técnicas asintóticas) simplificó aún más el problema reduciendo el número de términos representativos en las ecuaciones.

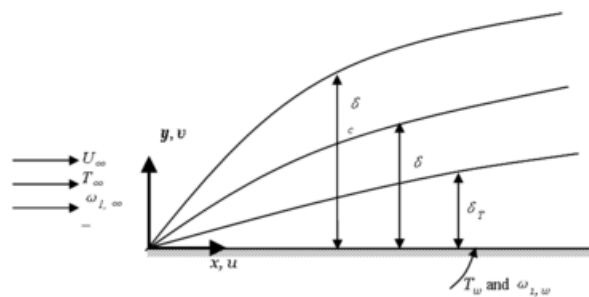


Fig. 1.3 Representación de los perfiles de velocidad, temperatura y concentración siguiendo la teoría de capa límite.

Posteriormente Blasius (The boundary layer in fluids with little friction, traducción de "Grenzschichten in Flüssigkeiten mit kleiner Reibung, 1934" 1950) propone la transformación de similaridad en términos de la función de corriente reduciendo el sistema de ecuaciones diferenciales

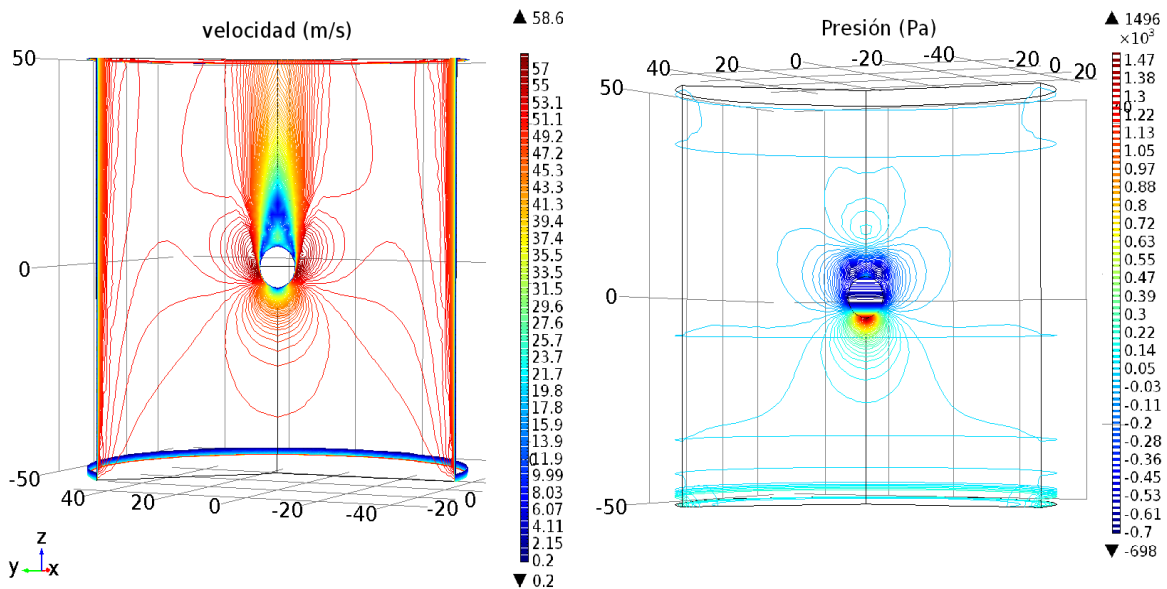


Fig. 1.4 Isóclinas de velocidad y presión para un flujo gaseoso en condiciones de operación en torno a una esfera.

parciales a uno con diferenciales ordinarias en términos de un menor número de variables independientes. Esta revolución metodológica, que también frecuentemente recuerda el método Karman-Pohlhausen, una solución numérica que asume un polinomio cuyos coeficientes son función de la variable independiente y que se determinan con un número de condiciones a la frontera que depende del orden del polinomio.

Fenomenológicamente esta teoría implica lo siguiente -se ejemplificará sólo con la conservación de momentum esperando que en su momento la analogía sea inmediata-: considera que existe una región donde dominan los esfuerzos viscosos, cerca de un sólido generalmente; ahí el número de Reynolds toma un valor muy alto por efecto de la viscosidad. Lejos del sólido la velocidad cambia más ligeramente y el flujo se comporta como potencial (irrotacional) es decir, domina la convección. El perfil de velocidad, entonces es una función continua desde cero hasta la velocidad en la corriente libre, y se define el espesor de la capa límite como la distancia necesaria hasta alcanzar 99% del cambio, casi llegando a la velocidad de la corriente libre.

Si se cumplen los requisitos para generar un flujo potencial en algún punto del sistema, es decir, que se pueda caracterizar por líneas de flujo, este efecto modificante de la condición de no deslizamiento queda en su mayoría (99%) confinado a una pequeña región llamada capa límite. Esto cerca de la pared el valor de la viscosidad tiende a cero, o análogamente, un número de Reynolds tiende al infinito. Aquí van implícitas dos técnicas claves aplicadas en la teoría, las técnicas de similaridad y asintóticas.

Con base en los desarrollos antes mencionados Chambré (On chemical surface reactions in hydrodynamic flows 1956), y al poco tiempo, junto con Acrivos (On chemical surface reactions in laminar boundary layer flows 1956, Laminar boundary layer flows with surface reaction 1957) extendieron el análisis al llevarlo a sistemas de mezclas con reacción heterogénea. La escuela de Minnesota entró a la discusión en una serie de artículos dirigidos por Amundson (1977-1980, 1984). En esta serie se propone un modelo relativamente simple que permitió estudiar la dinámica, estabilidad, estructura del pseudo-estado estacionario.

Otro tipo de modelos, que considera flujo en torno a una región de estancamiento con ignición de reacciones homogéneas comenzó con Sharma y Sirignano (Ignitions of Stagnation Point Flow by a Hot Body 1969). Más tarde (1990-1997) una serie de artículos donde aparecen repetidamente los nombres de Aris, Schmidt y Vlachos, extienden enormemente el entendimiento del prototipo original buscando valores críticos para los parámetros de ignición en el punto de estancamiento, llevando a cabo en total un extenso análisis de sensibilidad paramétrica; adicionalmente avanzaron en la descripción detallada de cinética superficial del fenómeno, todo esto, interesados en combustiones de hidrógeno en aire y de alcanos ligeros en nitrógeno hacer una serie de estudios de bifurcación y sensibilidad paramétrica en cuyos modelos nos hemos basado.

1.4. **Síntesis**

Tras las evidencias reunidas en la búsqueda bibliográfica se pretende que las propuestas de esta tesis sirvan como notas para que el grupo de investigación siga atacando las complejidades que involucran el entendimiento y descripción de fenómenos cinéticos y de transporte presentes en la oxideshidrogenación de etano; un proceso tan novedoso que aún no cuenta con una planta piloto a nivel mundial.

2. Estudios de cinética matemática aplicada

Resumen

Se rescata una metodología para el análisis de mecanismos cinéticos. Con esta, se revisa un mecanismo cinético reportado para la oxideshidrogenación de etano que produce etileno, buscando principios restrictivos que delimiten la existencia de los parámetros cinéticos, además el análisis que se presenta puede ser usado como una herramienta para discriminar modelos cinéticos y para continuar la discusión planteando experimentos y/o variaciones al mecanismo.

2.1. Objetivo

Indagar en torno a herramientas matemáticas que aporten al análisis y síntesis, tanto *a priori* como *a posteriori*, de modelos cinéticos.

2.2. Hipótesis

La incorporación de un problema algebraico puede limitar el valor de la significancia estadística con respecto a la fenomenológica.

2.3. Metodología

La exploración de un modelo cinético usando herramientas del álgebra lineal, ayuda a sistematizar el proceso de determinación del modelo cinético al y sus parámetros. Más específicamente, el modelo cinético puede ser planteado desde el número de grados de libertad y/o analizado desde las restricciones implícitas en el modelo. Comencemos con el planteamiento.

El objeto del mecanismo de reacción es establecer relaciones precisas que predigan la velocidad de reacción en términos de los parámetros experimentales, y estipula que existe una serie de pasos de reacción ocurriendo simultáneamente y los cambios de concentración de las especies químicas se pueden describir como un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, del tipo

$$R_{ij} = \sum_{j=1}^{N_s} \nu_{ij} r_j(C_1, \dots, C_N, T) \quad (2.1)$$

Que describe el cambio de concentración (C_i) de la especie química i debido al paso de reacción j en un sistema con N_c especies químicas donde $i = 1, \dots, N_c = 6$, corresponde con C_2H_6 , C_2H_4 , CO , CO_2 , O_2 , H_2O . La interdependencia de las variables de estado aporta a la complejidad involucrada en la estimación de los parámetros. En la ec. (2.1) hemos designado un espacio delimitado por las concentraciones de todas las especies químicas que dependen las unas de las otras. Un estado fenomenológicamente posible contiene parámetros que existen en intervalos termodinámicamente

posibles. Pero también la dinámica de este sistema debe equilibrarse donde las variables tengan concordancia aritmética, es decir, concentraciones y fracciones de sitios entre cero y uno.

La congruencia fenomenológica se expresa en paradigmas aceptados. Tras las simplificaciones ampliamente utilizadas, aproximación de quasi-estado estacionario, pasos determinantes de reacción, intermediario superficial más abundante, se puede llegar a expresiones del tipo Langmuir-Hinshelwood

$$r = k \prod_i C_i / \left(1 + \sum_i K_i^m C_i^m \right)$$

donde $m=1$ para adsorción no disociativa y $1/2$ para disociativa. La constante de equilibrio K_i se puede expresar en términos de cantidades termodinámicas

$$K = \exp \left[\frac{\Delta S_a^0}{R_g} - \frac{\Delta H_a^0}{R_g T} \right]$$

donde ΔH_a^0 y ΔS_a^0 son las entalpía estándar y entropía estándar de adsorción, este último provee la información más significativa para la validación del modelo cinético. Hasta aquí convergen la gran mayoría de propuestas de modelado cinético, con su estimación de parámetros y su correspondiente discriminación tras las reglas expuestas en (1.1-4). A continuación, se propone una divergencia. La propuesta rescatada, planteada en términos generales y posteriormente probada tomando como ejemplo de análisis posterior al modelado y discriminación, un mecanismo ya reportado que muestra la mejor significancia estadística, con la finalidad de sumar estos pasos a las metodologías tradicionales.

2.3.1. Problema algebraico (notación compacta)

Se ha demostrado que matemática y fenomenológicamente la aproximación del pseudo-estado estacionario es la de mayor validez dentro de las posibles simplificaciones para los mecanismos cinéticos (Aris 1969, Heineken 1967, Marin y Yablonsky 2011). Haciendo uso de la matriz estequiométrica de intermediarios, cuyos elementos son $\nu_{sj} = \beta_{sj} - \alpha_{sj}$, esta suposición plantea un sistema algebraico

$$\mathbf{S}_{\text{int}}^T \mathbf{r}_s = \mathbf{0}. \quad (2.2)$$

Las tasas de reacción, también se pueden expresar como

$$(r_1, \dots, r_{N_s})^T = \mathbf{r}_s = w_s^+ \prod_i \theta_j^{\beta_{sj}} - w_s^- \prod_i \theta_j^{\alpha_{sj}} \quad (2.3)$$

donde $w_s^\pm = k_s^\pm C_{i,s}$ son llamados pesos de reacción agrupan variables en parámetros para plantear un sistema con solución. Asumiendo que el rango de la matriz estequiométrica es menor al número de pasos de reacción, sabemos que existe una matriz de Horiuti, $\boldsymbol{\sigma}_{(N_s \times N_{rr})}$, que satisface

$$\boldsymbol{\sigma}^T \mathbf{S}_{\text{int}} = \mathbf{0}. \quad (2.4)$$

En la matriz de Horiuti, el número de columnas es el número de rutas de reacción, que van correlacionadas con las reacciones simples postuladas. Es decir, que \mathbf{r}_s resuelve (2.3) si y sólo si, pertenece a un espacio delimitado por las columnas de la matriz de Horiuti. A consecuencia de esto existe un vector $\mathbf{r}_{rr} = (r_I, \dots, r_{rr})^T$, de las tasas cinéticas por ruta de reacciones tal que

$$\mathbf{r}_s - \boldsymbol{\sigma}^T \mathbf{r}_{rr} = \mathbf{0} \quad (2.5)$$

Adviértase que \mathbf{r}_s y \mathbf{r}_{rr} son vectores distintos, de dimensión N_s y N_{rr} respectivamente, se distingue la numeración de sus respectivos subíndices con numerales arábigos y romanos. Considerándose que \mathbf{r}_s está dado por (2.4), resolviendo para \mathbf{r}_{rr} y se tienen N_s ecuaciones algebraicas para $(N_{rr} + N_{\text{int}})$ incógnitas. Agreguemos otro conjunto de ecuaciones, cuya longitud será el número de sitios activos, N_{As} :

$$\mathbf{L}(\boldsymbol{\theta}) = \mathbf{0} \quad (2.6)$$

Para la común suposición de que sólo existe un tipo de sitios activos, la función vectorial \mathbf{L} sólo cuenta con un elemento que es el $L(\boldsymbol{\theta}) = \theta_1 + \dots + \theta_{N_{\text{int}}} - 1 = 0$. Ahora tenemos un problema algebraicamente cerrado, con (2.4), (2.5) y (2.6) se plantea un sistema soluble. Es fundamental notar que los grados de libertad del problema dependen del planteamiento inicial del modelo cinético, al especificar el número de intermediarios y de sitios activos se modifican las matrices afectando al número de reacciones y de rutas de reacción.

La idea fue siempre disminuir el número de variables y de parámetros, desde el inicio del planteamiento renunciamos, a lo que comúnmente consideramos variables y parámetros. Les escondemos; les evadimos momentáneamente. Aunque no conocemos las concentraciones de las especies químicas en cada momento, ni los parámetros cinéticos (entropías, entalpías, energías de activación, órdenes de reacción, etc.), concentramos nuestra atención en incógnitas que comprenden más de una concentración, como las tasas de reacción y las rutas de reacción; igualmente con los parámetros, un peso de reacción incluye varios parámetros cinéticos y concentraciones en fase gaseosa. Si entendemos y practicamos este planteamiento, desde un inicio del postulado del mecanismo cinético podemos controlar los grados de libertad del sistema, de ahí puede seguir el diseño experimental para validar o discriminar una propuesta.

2.3.2. Mecanismo a analizar

El modelo cinético de tipo Eley-Rideal considera que hay un adsorbato, oxígeno disociado, que puede reaccionar con etano o etileno, para dar lugar al resto de las especies existentes, siendo el agua la única que puede quedar adsorbida. Además se supone que: i) sólo existe un tipo de sitio activo, ii) los únicos componentes adsorbibles son oxígeno y agua, iii) la adsorción del oxígeno es disociativa mientras que la del agua es asociativa, iv) las reacciones superficiales (pasos 1-5) se

consideran que tienen lugar rápidamente sobre un número finito de sitios activos y de manera irreversible, v) dado que la construcción del modelo se hizo considerando pseudo-equilibrio, las reacciones superficiales son los pasos controlantes mientras que la adsorción-desorción se encuentran en cuasi-equilibrio (Che-Galicia y colaboradores 2015).

	Paso de reacción	σ_I	σ_{II}	σ_{III}	σ_{IV}	σ_V
A)	$O_2 + 2S \rightleftharpoons 2O - S$	1	7	5	3	2
1)	$C_2H_6 + O - S \rightarrow C_2H_4 + H_2O - S$	2	0	0	0	0
2)	$C_2H_6 + 7O - S \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O - S + 4S$	0	2	0	0	0
3)	$C_2H_6 + 5O - S \rightarrow 2CO + 3H_2O - S + 2S$	0	0	2	0	0
4)	$C_2H_4 + 6O - S \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O - S + 4S$	0	0	0	1	0
5)	$C_2H_4 + 4O - S \rightarrow 2CO + 2H_2O - S + 2S$	0	0	0	0	1
B)	$S - H_2O \rightleftharpoons H_2O + S$	2	6	6	2	2
Reacciones globales						
I)	$2C_2H_6 + O_2 \rightarrow 2C_2H_4 + 2H_2O$					
II)	$C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$					
III)	$C_2H_6 + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow 2CO + 3H_2O$					
IV)	$C_2H_4 + \frac{6}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$					
V)	$C_2H_4 + \frac{4}{3}O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O$					

Se puede plantear un sistema algebraico que contenga nuestras incógnitas y parámetros. Las tasas de reacción tomando en cuenta la suposición iv)

$$r_j(C_k, \theta_o(C_h, T; p), k_j(T; d); m_j) = k_j C_k \theta_o^{m_j} \quad k = \begin{cases} 1 & \text{si } i = 1, 2, 3 \\ 2 & \text{si } i = 4, 5 \end{cases}$$

se pueden conocer determinando las concentraciones de los reactivos en fase gaseosa (C_k) los parámetros $[m_j, p = (\Delta S_n^0, \Delta H_n^0)^T, d = (A_i, E_{ai})^T]$, y las concentraciones normalizadas de los intermediarios (θ_i). Al postular la existencia de solamente tres intermediarios y un solo tipo de sitios activos se genera una restricción esencial que afecta al número de rutas de reacción.

Las expresiones cinéticas para los pasos controlantes tienen una dependencia con respecto a la temperatura de tipo Arrhenius en su forma reparametrizada (Ver Apéndice 1):

$$k_i(T; A_i, E_{a,i}) = \exp \left[A_i - \frac{E_{a,i}}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right]$$

De la misma forma reparametrizada, se estimaron los parámetros termodinámicos necesarios para calcular la constante de equilibrio

$$K_n(T; \Delta S_n^0, \Delta H_n^0) = \exp \left[\frac{\Delta S_n^0}{R_g} - \frac{\Delta H_n^0}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad n = A, B = 1, 7$$

Hasta aquí tenemos diecinueve parámetros y nueve incógnitas. A partir de la suposición v), haciendo un balance de sitios, $[\theta_* + \theta_O + \theta_{H_2O} = 1]$, y tomando la suposición de cuasi-equilibrio se considera una cinética tipo LHHW:

$$\begin{aligned} \theta_O &= (K_A C_{O_2})^{1/2} \theta_* \\ \theta_{H_2O} &= K_B C_{H_2O} \theta_* \\ \theta_* &= \frac{1}{1 + (K_A C_{O_2})^{1/2} + K_B C_{H_2O}} \end{aligned}$$

Este resultado es una consecuencia de suponer que $r_A^+ = r_A^-$ y $k_1^-, \dots, k_5^- = 0$, lo cual simplifica enormemente los cálculos de la estimación de parámetros al reducir el número de incógnitas, ya no es necesario conocer, por ejemplo, las tasas de las reacciones de regreso para las adsorciones y desorciones.

2.3.3. Problema algebraico. Continuación y notación extendida.

A partir de (2.5) y (2.3)

$$\mathbf{r}_s = \begin{bmatrix} w_1^+ \theta_s^2 - w_1^- \theta_O^2 \\ w_2^+ \theta_O^{\alpha_2} - w_2^- \theta_{H_2O}^{\beta_2} \\ w_3^+ \theta_O^{\alpha_3} - w_3^- \theta_{H_2O}^{\beta_3} \theta_s^{\gamma_3} \\ w_4^+ \theta_O^{\alpha_4} - w_4^- \theta_{H_2O}^{\beta_4} \theta_s^{\gamma_4} \\ w_5^+ \theta_O^{\alpha_5} - w_5^- \theta_{H_2O}^{\beta_5} \theta_s^{\gamma_5} \\ w_6^+ \theta_O^{\alpha_6} - w_6^- \theta_{H_2O}^{\beta_6} \theta_s^{\gamma_6} \\ w_7^+ \theta_{H_2O} - w_7^- \theta_s \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_I + 7r_{II} + 5r_{III} + 3r_{IV} + 2r_V \\ 2r_I \\ 2r_{II} \\ 2r_{III} \\ r_{IV} \\ r_V \\ 2r_I + 6r_{II} + 6r_{III} + 2r_{IV} + 2r_V \end{bmatrix} = \boldsymbol{\sigma}^T \mathbf{r}_{rr}$$

los pesos de reacción w_s^\pm contienen a la totalidad de los parámetros cinéticos; excluyen a los órdenes de reacción. Además, engloban la dependencia de las tasas de reacción con las concentraciones en la fase gas, que se han considerado constantes mientras ocurre el estado estacionario de los intermediarios. Tiene sentido pensar que el tiempo característico en el que se restablece equilibrio

dinámico supuesto en el pseudo-estado estacionario de los intermediarios es mucho más corto que el tiempo característico de las reacciones químicas macroscópicamente observables, y esto viene implícito en la ecuación anterior.

Tomemos en cuenta la suposición de irreversibilidad para los pasos de reacción superficial. Dado que todas las tasas de las rutas están relacionadas con un sólo paso controlante irreversible, podemos expresar dos balances para los sitios ocupados por oxígeno y agua, sustituyendo estas dependencias en los dos pasos que tienen todos los ciclos catalíticos en común; los de adsorción-desorción.

$$w_1^+ \theta_s^2 - w_1^- \theta_o^2 - \frac{1}{2} (w_2^+ \theta_o^{\alpha_2}) - \frac{7}{2} (w_3^+ \theta_o^{\alpha_3}) - \frac{5}{2} (w_4^+ \theta_o^{\alpha_4}) - 3 (w_5^+ \theta_o^{\alpha_5}) - (w_6^+ \theta_o^{\alpha_6}) = 0 \quad (2.7)$$

$$w_7^+ \theta_{H_2O} - w_7^- \theta_s - (w_2^+ \theta_o^{\alpha_2}) - 3 (w_3^+ \theta_o^{\alpha_3}) - 3 (w_4^+ \theta_o^{\alpha_4}) - 2 (w_5^+ \theta_o^{\alpha_5}) - 2 (w_6^+ \theta_o^{\alpha_6}) = 0 \quad (2.8)$$

En este punto es favorable advertir que cada balance estacionario de intermediario compara las sumas tasas de cada uno de los pasos de reacción irreversible multiplicado por cocientes de elementos de $\mathbf{\sigma}$; fijémonos en los coeficientes correspondientes a los pasos de reacción superficiales, reacciones 2 a 5, en (2.7) el numerador corresponde a los elementos de la matriz $\mathbf{\sigma}$ que aparecen en la fila del paso de reacción 1, es decir, de adsorción/desorción de oxígeno, y pasa lo mismo con el numerador de (2.8) y la desorción/adsorción de agua. Los denominadores son los elementos de la diagonal que se forma en $\mathbf{\sigma}$ por la participación de sólo una reacción simple en cada ruta de reacción, y se comparten en ambos “balances” por llamarlos de alguna forma.

En este punto se puede notar que si la adsorción de oxígeno y la desorción de agua tienen que ser tan rápidas como la suma “relativa” de las tasas de reacción de los pasos controlantes más la reacción en sentido contrario mismo paso. En el sistema anterior, ecs. (2.7) y (2.8), tenemos tres incógnitas (las fracciones de sitios) y quince parámetros (los pesos más los exponentes), no podremos avanzar analíticamente si mantenemos los exponentes, considerémoslos iguales a uno. De hecho, en la estimación de parámetros resultaron cercanos a ese valor, de manera que la desviación puede considerarse absorbida por otro parámetro cinético como el factor pre-exponencial. Entonces podemos deshacernos de la dependencia con respecto a la concentración normalizada de sitios disponibles por medio del balance descrito en (2.6)

$$\theta_s = 1 - \theta_{H_2O} - \theta_o \quad ; \quad \theta_s^2 = 1 - 2(\theta_{H_2O} + \theta_o - \theta_{H_2O} \theta_o) + \theta_{H_2O}^2 + \theta_o^2$$

Sustituyendo en (2.7) y (2.8) nos quedamos con dos ecuaciones y dos variables que pueden reescribirse como

$$w_1^+ \left[1 - 2(\theta_{H_2O} + \theta_o - \theta_{H_2O} \theta_o) + \theta_{H_2O}^2 + \theta_o^2 \right] - w_1^- \theta_o^2 - \theta_o \left[W^A \right] = 0$$

$$\theta_{H_2O} = -w_7^- \left[\frac{1 + \theta_o \left[W^B \right]}{W_7} \right] \Rightarrow \theta_{H_2O}^2 = \left(\frac{w_7^-}{W_7} \right)^2 + \theta_o \left(\frac{w_7^-}{W_7} \right)^2 \left[2W^B + \theta_o \left(W^B \right)^2 \right]$$

$$\text{Con } W_1 = (w_1^+ - w_1^-), W_7 = w_7^+ + w_7^-, W^B = w_2^+ + 3w_3^+ + 3w_4^+ + 2w_5^+ + 2w_6^+ \\ W^A = \frac{1}{2}w_2^+ + \frac{7}{2}w_3^+ + \frac{5}{2}w_4^+ + 3w_5^+ + w_6^+.$$

Al sustituir la concentración normalizada de agua en el balance para la fracción ocupada por oxígeno y agrupar parámetros, finalmente obtenemos una ecuación con cuatro parámetros

$$\theta_o^2 [A + 2CD + (CD)^2] + \theta_o [-2 - B + 2C(1 - D + 2CD)] + (1 + C)^2 = 0 \quad (2.9)$$

Donde

$$\frac{W_1}{w_1^+} = \frac{w_1^+ - w_1^-}{w_1^+} = 1 - \frac{w_1^-}{w_1^+} = 1 - \frac{1}{K_{A,eq} C_{O_2}} = A \quad ; \quad B = \frac{W^A}{w_1^+} \\ \frac{w_7^-}{W_7} = \frac{w_7^-}{w_7^+ + w_7^-} = \frac{1}{\frac{w_7^+}{w_7^-} + 1} = \frac{1}{\frac{K_{B,eq}}{C_{H_2O}} + 1} = C \quad ; \quad D = W^B$$

Para el modelo cinético propuesto, es el número mínimo de parámetros, además guardan relación con los fenómenos cinéticos como se discute a continuación. Al reducir el sistema, hemos elegido la concentración normalizada de sitios ocupados por oxígeno como la única variable independiente por dos razones: se trata de una oxidación, por lo que la cantidad y naturaleza (gaseoso o lábil) del oxígeno que se ocupa en cada momento determina la eficiencia del proceso; y porque tras escribir la ecuación de segundo orden en su forma general, encontramos que en el intervalo físicamente posible de valores para los parámetros A, B, C y D, las soluciones de la ecuación (2.9) exhiben un comportamiento numéricamente interesante que se discute a continuación.

2.4. Resultados y discusión

Los parámetros B y D, son una suma de pesos individuales de reacción multiplicados por un coeficiente que indica el compromiso de cada paso de reacción con el ciclo catalítico correspondiente impulsado por la adsorción/desorción de oxígeno en el caso de B y la desorción/adsorción de agua en el caso de D; además B estará limitado por la velocidad de adsorción de oxígeno, entre más rápida más pequeño este parámetro.

Las constantes de equilibrio, $K_{n,eq} = k^+ / k^-$, dan una relación entre las velocidades hacia adelante y hacia atrás de una reacción reversible que se considera cuasi-equilibrada. Las k^\pm siempre serán positivas y así también las constantes de equilibrio. Las constantes de equilibrio aparecen naturalmente en los parámetros A y C correspondientemente con los pasos de adsorción/desorción de oxígeno y agua; en estos parámetros aparecen exclusivamente estos pasos, los cuales son necesarios en las cinco rutas independientes de reacción. Evaluando los límites en los extremos de las constantes de equilibrio obtenemos un intervalo para estos parámetros:

$$K_{A,eq} \rightarrow 0 \Rightarrow A \rightarrow -\infty \quad - \quad K_{A,eq} \rightarrow \infty \Rightarrow A \rightarrow 1$$

$$K_{B,eq} \rightarrow 0 \Rightarrow C \rightarrow 1 \quad - \quad K_{B,eq} \rightarrow \infty \Rightarrow C \rightarrow 0$$

Haciendo un análisis de órdenes de magnitud limitamos al parámetro A al intervalo $[-10^2, 1]$, y $[1, 10]$ y $[0, 10^2]$ para B y D respectivamente. Se encontró que dentro del intervalo termodinámicamente viable la concentración de sitios con oxígeno adsorbido presenta mayormente valores negativos o complejos conjugados, sin embargo, cuando existe un ramal de la solución que esté dentro de 0 y 1 en la mayoría del espacio paramétrico se encuentra en un valor muy cercano a cero, del orden de 10^{-4} . Esto implica que rara vez habrá una concentración de sitios activos significativamente ocupada por oxígeno, lo cual contradice lo que se espera de esta reacción, es decir, que tome el oxígeno necesario de la estructura del catalizador.

Otra forma de interpretar el resultado es en términos de tiempos. En casos donde las velocidades de adsorción de oxígeno y la de desorción de agua sean moderadas se pueden conseguir un barrido por casi cualquier valor de θ_o como se muestra en la Fig. 2.1.c) donde un ramal indica que hay una cobertura total mientras que el otro se muestra independiente del parámetro D y parabólicamente toma cualquier valor entre 1 y 0, pero esto es a costa de que $C=0$, lo cual implicaría que $K_{B,eq} \rightarrow \infty$. Algo similar ocurre en la Fig. 2.1.a) donde se ha disminuido la velocidad de adsorción de oxígeno y aumentado la velocidad de desorción de agua, sin dejar de ser moderadas, por el contrario, está gráfica exhibe una mayor funcionalidad con el parámetro B.

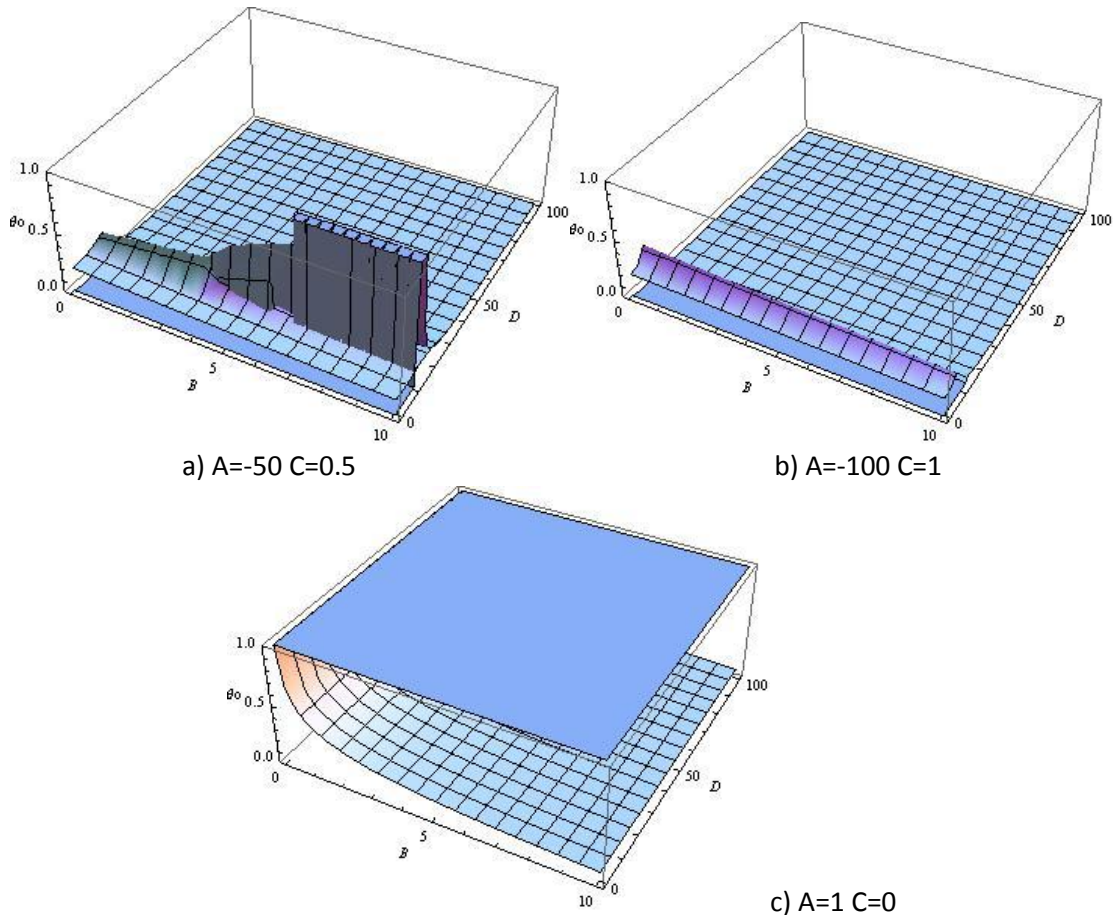


Fig. 2.1 Gráficas paramétricas de la solución de la ec. (2.10)

2.5. Conclusiones

La metodología llevada a cabo cuestiona las suposiciones del modelo: se abstiene de simplificar con quasi-equilibrio al mantener los pesos individuales de las reacciones hacia adelante y hacia atrás en los pasos de adsorción/desorción, y por ende tampoco simplifica con pasos determinantes de reacción, esta fue la suposición v). Tomando en cuenta los resultados y las caracterizaciones del catalizador las suposiciones i) y ii) no deberían de ser válidas: se sabe que existen más intermediarios superficiales, así como fases cristalinas en el catalizador, incluirlos cambiaría toda la interdependencia de las variables y generaría un sistema algebraico con distintas restricciones.

Para el presente caso de estudio se puede decir que a pesar del ajuste estadístico el modelo cinético no presenta una correcta descripción matemática ni termodinámica del fenómeno. Esto tiene fuertes implicaciones al llevar el modelo cinético a condiciones fuera de las experimentales; sobre todo considerando que el producto de interés es termodinámicamente inestable. Los valores reportados para los parámetros (Che-Galicia y colaboradores 2015), se encuentran en el límite termodinámico forzando un fenómeno a una descripción matemática.

Además de un análisis a posteriori de un modelo cinético la aplicación de este herramental matemático permite delimitar a priori regiones para hacer más eficiente la búsqueda de valores de los parámetros cinéticos, y discriminar modelos cinéticos. Se propone hacer esto en un trabajo posterior que tome las recomendaciones antes mencionadas para la elaboración de un modelo microcinético.

3. Estudios de coeficientes de transporte de momentum y calor. Transporte en capa límite.

Resumen

Este trabajo construye un modelo de transporte usando la teoría de la capa límite. Partiendo de esta se definen un coeficiente local de fricción (*skin-friction coefficient*) y un número de Nusselt local. La manipulación y evaluación de este modelo y el posterior análisis de los coeficientes de transporte, en una diversidad de circunstancias, permite tener un entendimiento más amplio del problema, y proponer perspectivas sobre el trabajo a futuro.

3.1. Objetivo

Ahondar en el entendimiento de los procesos de transporte con reacción en la interfase solido-fluido a través del estudio de coeficientes de transporte siguiendo la teoría de capa límite, esto con la manipulación y evaluación de un modelo matemático.

3.1.1. Objetivos particulares

- Proponer una familia de modelos para los casos de estudio y discutir su validez.
- Analizar y visualizar los resultados numéricos representados en coeficientes y perfiles de transporte en cada caso.
- Plantear una discusión fenomenológica: ¿qué estamos diciendo con nuestros modelos (incluido este)?

3.2. Hipótesis

La inclusión de una diversidad de fenómenos físicos en un modelo permitirá ver diferencias cualitativas y cuantitativas según el caso particular en los coeficientes de transporte definidos a partir de dicho modelo.

3.3. Metodología

Partimos del conocimiento del efecto que tienen los coeficientes interfasiales de transporte, esencialmente de momentum y calor, en el comportamiento del modelo pseudoheterogéneo que describe un reactor catalítico industrial que opera de forma no isoterma y no adiabática. Aunado al hecho de que no existe acuerdo entre la comunidad científica en el uso de dichos parámetros de transporte, existen discrepancias en las definiciones, correlaciones teóricamente inconexas o mal interpretadas deviniendo en diferencias de hasta varios órdenes de magnitud.

En los modelos matemáticos de cualquier nivel del proceso, el uso de los coeficientes de transporte interfaciales es necesario. Sin embargo, existe una gran discrepancia con los valores de los coeficientes de transporte comúnmente utilizados. De hecho, comúnmente son parámetros ajustables. Suponemos que partir del estudio de la localidad: interfase sólido-mezcla reaccionante de gases, se obtendrá información de posibles escenarios en términos de parámetros, las variables de estado y sus gradientes.

3.4. Casos de estudio

Se analizan transporte de momentum y transporte de momentum acoplado con calor en la localidad de la región de estancamiento. El estancamiento puede ser plano o axisimétrico gracias al parámetro ϖ , que respectivamente puede ser igual a 0 o 1. Cuando acoplamos las ecuaciones de calor, establecemos tres posibles condiciones para la frontera sólida, a saber: pared adiabática, temperatura superficial determinada, y una pared con fenómenos superficiales (reacción heterogénea y radiación). Los resultados se dividen en aquellos para momentum y aquellos para momentum y calor, en todos los casos se varía el parámetro de estancamiento y además se compara el caso de una mezcla de gases esencialmente no reactiva contra el caso en el que se permite la ignición de reacción homogénea. Cuando es apropiado se varían parámetros como Re, Pr, el calor de reacción adimensional β , la temperatura del medio T_e o la temperatura de la superficie sólida T_s .

3.5. Modelo general

El modelo contiene la siguiente información: conservación macroscópica de masa; en momentum se considera transporte viscoso y convectivo; en calor se incluye convección, conducción, y generación/consumo por reacción homogénea; se añade una ecuación de estado termodinámica para cerrar el problema que relaciona presión y densidad, con composición y temperatura.

La ecuación de continuidad designa la geometría por medio del parámetro V , igual a 0 para estancamiento con una placa plana e igual a 1 cuando el borde es suave como circunferencia (ver **A3.1.3: Aclaraciones: Punto de estancamiento**); en las restantes ecuaciones de conservación se ha llevado a cabo el análisis de orden de magnitud y debido al aporte convectivo mayoritariamente en la dirección y , sólo esta se conserva al compararse con magnitudes características del sistema:

Continuidad:

$$\frac{\partial(\rho u R^\varpi)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v R^\varpi)}{\partial y} = 0 \quad (3.6)$$

Movimiento en x:

$$\rho \left(u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right) \quad (3.7)$$

Energía:

$$\rho C_p \left(u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \sum_j^{N_g} (-\Delta H)_j R_j(C, T) \quad (3.8)$$

Ecuación de edo:

$$P = \left(\sum_k \frac{m_k}{M_k} \right) \rho R_g T \quad (3.9)$$

Para llegar a este punto se ha considerado que las propiedades físicas son constantes, que la difusión térmica es despreciable, así como la disipación viscosa y el trabajo hecho por las fuerzas de presión. Dado que los mecanismos de transferencia de cantidad de movimiento y calor son los que nos

interesa analizar en torno su estado estacionario, consideramos plausible suponer una concentración constante en el medio. Esto con la finalidad de variar parámetros, como la fracción másica o el calor de reacción, y ver su efecto en otras cantidades.

Tomando el principio de Bernoulli, suponemos que se conoce la funcionalidad de la presión y de la velocidad de corriente libre con respecto a x , $-\frac{dP}{dx} = \rho u_e \frac{du_e}{dx}$, junto con la ecuación de estado se elimina la necesidad de resolver para la presión. Más adelante, ese término quedará como función solamente de la temperatura dentro y fuera de la capa límite.

Tabla 3.1 Análisis dimensional de las cantidades involucradas en el modelo

Cantidad	Símbolo	Dimensiones
Velocidad	u, v	$L t^{-1}$
Viscosidad	μ	$M L^{-1} T^{-1}$
Densidad	ρ	$M L^{-3}$
Presión	P	$M L T^{-2}$
Temperatura	T	Θ
Conductividad térmica	λ	$M L T^{-3} \Theta^{-1}$
Capacidad calorífica	C_p	$M L^2 T^{-2} \Theta^{-1}$
Calor de reacción	ΔH	$M L^2 T^{-2} N^{-1}$

En último lugar, las cinéticas están descrita por leyes de potencias

$$R(C, T) = k e^{\left[\frac{-E}{R_g T} \right]} C_1^n C_2^{r_2}$$

$$R_s(C_s, T_s) = k_s e^{\left[\frac{-E_{a,s}}{R_g T_s} \right]} C_{1,s}^{s_1} C_{2,s}^{s_2},$$

el subíndice “s” denota superficial. C_i es la fracción mol de la especie i , los superíndices son coeficientes estequiométricos. La inclusión de una cinética homogénea y una heterogénea hace más evidente la no-linealidad del modelo; responde a las hipótesis sobre una posible sinergia entre mecanismos en fase gaseosa detonados por una combustión catalítica.

Con las condiciones a la frontera que adelante aparecen, el modelo se puede manipular definiendo la función corriente:

$$\rho u R^\sigma = \frac{\partial \psi}{\partial y} \quad ; \quad \rho v R^\sigma = -\frac{\partial \psi}{\partial x},$$

es posible transformar las coordenadas espaciales x, y en s, η , proponiendo

$$s = \int_0^x \rho_e(x') \mu_e(x') u_e(x') R^{2\sigma}(x') dx'$$

$$\eta = \left(\frac{u_e R}{\sqrt{2s}} \right) \int_0^y \rho(x, \bar{y}) d\bar{y} = \left(\frac{u_e R}{\sqrt{2}} \right) \frac{\int_0^y \rho(x, \bar{y}) d\bar{y}}{\sqrt{\int_0^x \rho_e(\bar{x}) \mu_e(\bar{x}) u_e(\bar{x}) R^2(\bar{x}) d\bar{x}}}$$

Esta transformación se atribuye a Levy (1954) y a Lees (1956) (Anderson, 2006) Consecuentemente se define una función corriente adimensional en términos de estas nuevas coordenadas transformadas:

$$f(s, \eta) = \frac{\psi(x, y)}{\sqrt{2s}}$$

Para regresar a las componentes de vector velocidad original:

$$u = u_e \frac{\partial f}{\partial \eta} ; \rho v = -\frac{\rho_e \mu_e u_e R^j}{\sqrt{2s}} \left[f + 2s \frac{\partial f}{\partial s} + \frac{2s}{\rho_e \mu_e u_e R^{2j}} \right]$$

Nótese que esto implica que

$$u : \frac{\partial \psi}{\partial y} = \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial y} = V f'(\eta)$$

Es decir,

$$\frac{u}{V} : f'(\eta) \quad (3.5)$$

La transformación que pretendemos reducirá el sistema a ecuaciones diferenciales ordinarias usando a la función de corriente transformada $f(\eta)$, para dotar de interpretación fenomenológica es conveniente tener en mente la proporcionalidad dada en (3.5), y su consecuencia

$$\frac{\partial \left(\frac{u}{V} \right)}{\partial x} : f''(\eta)$$

Usamos las siguientes variables y parámetros adimensionales:

$$\theta = \frac{T}{T_r} ;$$

$$\gamma = \frac{E}{R_g T_r} ; \quad \gamma_s = \frac{E_s}{R_g T_r} ;$$

$$\beta = \frac{\rho_e D_e (-\Delta H)}{\lambda_e T_r} ;$$

$$\phi = \frac{k e^{-\gamma} M_1}{2a M_1^{\eta_1} M_2^{\eta_2}} \left(\frac{PM_{prom}}{R_g T_r} \right)^{\eta_1 + \eta_2 - 1} ; \quad \phi_s = \frac{k_s e^{-\gamma_s} M_1}{2a M_1^{s_1} M_2^{s_2}} \sqrt{v_e} \left(\frac{PM_{prom}}{R_g T_r} \right)^{s_1 + s_2 - 1}$$

El parámetro a tiene unidades de una tasa de deformación [s^{-1}] y ya ha sido estudiado como parámetro de bifurcación (Vlachos, Schimdt, & Aris, 1993), tras estos resultados, se toma

$a = 200s^{-1}$. Al haber realizado los cambios de variables simplificamos el sistema a uno de ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\frac{d^3 f}{d\eta^3} + f \frac{d^2 f}{d\eta^2} + \frac{1}{2^\sigma} \left[\frac{\theta}{\theta_e} - \left(\frac{df}{d\eta} \right)^2 \right] = 0 \quad (3.6)$$

$$\frac{d^2 \theta}{d\eta^2} + f \text{Pr} \frac{d\theta}{d\eta} + \frac{\text{Pr}}{2^\sigma} \beta r = 0 \quad (3.7)$$

Por su parte las cinéticas quedan en forma adimensional:

$$r = \phi \left(\frac{1}{\theta} \right)^{\gamma_1 + \gamma_2 - 1} e^{\left[\gamma \left(1 - \frac{1}{\theta} \right) \right]} C_1^{\gamma_1} C_2^{\gamma_2} \quad (3.8)$$

$$r_s = \phi_s \left(\frac{1}{\theta} \right)^{\gamma_1 + \gamma_2 - 1} \sqrt{\frac{\theta_e}{\theta_s}} e^{\left[\gamma_s \left(1 - \frac{1}{\theta_s} \right) \right]} C_{1,s}^{\gamma_1} C_{2,s}^{\gamma_2} \quad (3.9)$$

3.6. Condiciones de frontera

Según el caso de estudio, se consideran distintas condiciones a la frontera. En la presente sección se exponen en general con la finalidad de que las simplificaciones den los casos particulares

3.6.1. Momentum

Simple y breve: las condiciones a la frontera en todos los casos serán las mismas. En la pared ($y = 0$) se considera no deslizamiento e impermeabilidad

$$u(x, 0) = v(x, 0) = 0 \quad (3.10a)$$

Mientras que tanto en el exterior de la capa límite $y \rightarrow \infty$, como en el punto de impacto $x = 0$ se tiene respectivamente

$$u(x, \infty) = U_e(x), \quad u(0, y) = U_e(0) \quad (3.11a)$$

Tras realizar las transformaciones hechas explícitas en las secciones aclaratorias, estas condiciones quedan:

$$\eta = 0 \Rightarrow f = f' = 0, \quad (3.10b)$$

$$\eta \rightarrow \infty \Rightarrow f' = 1 \quad (3.11b)$$

3.6.2. Calor

En la interfase sólido-mezcla de gases se ha considerado una pared adiabática

$$-\lambda \left(\frac{\partial T(x,0)}{\partial y} \right) = 0 \quad (3.12a)$$

o controlada por la temperatura:

$$T(x,0) = T_w \quad (3.13a)$$

En último lugar, planteamos un caso general que considera los siguientes posibles fenómenos: generación/consumo de calor por reacción heterogénea, calentamiento provocado por una resistencia eléctrica E^* y existen otros dos términos de pérdidas, el primero corresponde a la radiación y el segundo a cualquier otro fenómeno que se pueda expresar como un gradiente lineal.

$$-\lambda \left(\frac{\partial T(x,0)}{\partial y} \right) = \sum_j (-\Delta H)_{s,j} R_{s,j}(C,T) + \sigma (T_s^4 - T_e^4) \quad (3.14a)$$

Supondremos que no existen cambios de temperatura en la corriente libre de la localidad estudiada. Por ende, fuera de la capa límite se tiene

$$T(x, \infty) = T(0, y) = T_e \quad (3.15a)$$

Estas condiciones tras hacer las transformaciones correspondientes quedan

$$\frac{d\theta(\eta=0)}{d\eta} = 0 \quad (3.12b)$$

$$\theta(\eta=0) = \theta_s \quad (3.13b)$$

$$\frac{d\theta(\eta=0)}{d\eta} = -\beta_s r_s - \sqrt{\frac{\theta_s}{\theta_e}} \left[-\kappa (\theta_s^4 - \theta_e^4) \right] \quad (3.14b)$$

$$\theta(\eta \rightarrow \infty) = \theta_e \quad (3.15b)$$

Donde

$$\kappa = \frac{\varepsilon \sigma}{\lambda_e} \sqrt{\frac{V_e}{2a}} T_r^3$$

3.7. Síntesis del modelo

El modelo completo a resolverse son las ecuaciones:

$$\frac{d^3 f}{d\eta^3} + f \frac{d^2 f}{d\eta^2} + \frac{1}{2^\sigma} \left[\frac{\theta}{\theta_e} - \left(\frac{df}{d\eta} \right)^2 \right] = 0 \quad (3.6)$$

$$\frac{d^2 \theta}{d\eta^2} + f \text{Pr} \frac{d\theta}{d\eta} + \frac{\text{Pr}}{2^\sigma} \beta_r = 0 \quad (3.7)$$

$$\mathbf{r} = \phi \left(\frac{1}{\theta} \right)^{r_1+r_2-1} e^{\left[\gamma \left(1 - \frac{1}{\theta} \right) \right]} C_1^{r_1} C_2^{r_2} \quad (3.8)$$

$$\mathbf{r}_s = \phi_s \left(\frac{1}{\theta_s} \right)^{s_1+s_2-1} \sqrt{\frac{\theta_e}{\theta_s}} e^{\left[\gamma_s \left(1 - \frac{1}{\theta_s} \right) \right]} C_{1,s}^{s_1} C_{2,s}^{s_2} \quad (3.9)$$

junto con combinaciones de condiciones a la frontera contenidas en la Tabla 2.

Tabla 3.2 Resumen de las condiciones a la frontera

	$\eta \rightarrow \infty$	$\eta = 0$
Momentum	$f' = 1$	$f = f' = 0$
Calor	$\theta = \theta_e$	$\frac{d\theta}{d\eta} = 0$
		$\theta = \theta_s$
		$\frac{d\theta}{d\eta} = -\beta r_s - \sqrt{\frac{\theta_s}{\theta_e}} \left[-\kappa (\theta_s^4 - \theta_e^4) \right]$

3.8. Objeto del análisis

Aquí se presentan definiciones de las cantidades derivadas de la teoría de capa límite que captan nuestro interés. En el Apéndice 3 se aclaran nociones teóricas aquí dadas por obvias. La importancia de los coeficientes locales de transporte, radica en que describen la respuesta del sistema ante perturbaciones, y más aún, son observables (medibles). Son un gradiente de gradientes, una fuerza impulsora local sobre una global. Partimos de la definición de los coeficientes de transporte, el coeficiente de fricción (*skin-friction coeff.*)

$$c_f = \frac{2\tau_w}{\rho V^2} = \frac{2f_w''}{\sqrt{\text{Re}_x}}, \quad (A3.31)$$

y número local de Nusselt.

$$Nu = -\theta_w' \sqrt{\text{Re}_x}, \quad (A3.10)$$

Es evidente que las tendencias son opuestas al c_f . Esto es efecto de dos fenómenos, por un lado, la dirección del gradiente es opuesta y de ahí la necesidad del signo. Por otro lado, la proporcionalidad con el número de Reynolds es opuesta debido justamente a la comparación entre fluxes implícita.

En el punto de estancamiento, en $x, y = 0$, el coeficiente de fricción será máximo mientras que el de calor crece exponencialmente. Dada las diferencias naturales entre los fluxes de calor y momentum, que resultan en perfiles opuestos de velocidad y temperatura, se obtiene el signo en la definición de los coeficientes.

Al alejarnos espacialmente del punto de estancamiento los coeficientes sólo dependerán del correspondiente flux en la pared y del correspondiente Reynolds basado en la coordenada de

alejamiento; el coeficiente de fricción tiende a un mínimo mientras que los otros dos a un máximo con forme se alejan del punto de estancamiento.

Repetimos, esto es una idealización, incluso la funcionalidad con respecto al Re que resulta, $Re^{\pm 1/2}$, proviene del argumento topológico de similaridad, un argumento a priori que tiene sentido fenomenológico en algunos casos de flujo laminar. Las regiones de transición y turbulencia cambian dicho comportamiento. Pero hasta antes del punto crítico, si no hay gradientes influyentes en la dirección del análisis, y si la relación entre el flux local y el global se mantiene, por lo que a grandes rasgos el flujo es quien determina el perfil de estas cantidades, junto al valor puntual del flux en la pared en el punto de estancamiento.

Otras cantidades útiles para dar interpretación física son los espesores de las capas límite de momentum y de calor, en términos de las variables adimensionales para esclarecer el significado fenomenológico

$$\delta_{99} = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{u}{U}\right) dy \quad (A3.26)$$

$$\delta_t = \int_0^{\infty} \frac{u}{U} \left(\frac{T - T_e}{T_s - T_e}\right) dy \quad (A3.29)$$

3.9. Método de solución

En vez del usar solamente el método de disparo, el sistema se resolvió utilizando una combinación de este método con colocación en elemento finito por medio de la subrutina `bvp5c` de MATLAB. Dado el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias representado en (3.6-3.14), se resuelve como problema de multi-valores a la frontera. En general, esta subrutina integra sistemas del tipo

$$y' = f(x, y, p)$$

en el intervalo $[a, b]$; donde p es un vector de parámetros posiblemente desconocidos. Los argumentos de esta subrutina son al menos tres funciones: el sistema de ecuaciones diferenciales reducidas a primer orden, las condiciones a la frontera en forma de residuos forzados a desvanecerse en las fronteras, y una estructura donde la variable independiente es discretizada y se propone una solución inicial para las variables dependientes en cada nodo de la malla. Si el vector que contiene la solución inicial no resulta en satisfacer la condición de colocación, desvanecer los residuos en las fronteras previamente determinadas, automáticamente se cambiará dicho vector.

3.10. Resultados

Durante la elaboración y evaluación del modelo matemático no se ha considerado otro régimen de flujo más que el laminar. La transición de laminar a turbulento es una bifurcación en el comportamiento del sistema y que las técnicas asintóticas utilizadas en la simplificación del modelo sortean la no-linealidad. Resolver el sistema de ecuaciones arriba sintetizado resulta en las soluciones del estado estacionario. Al variar un parámetro del sistema y aplicar la técnica de continuación se examina la dependencia del estado estacionario con el parámetro en cuestión

(Jensen & Ray, 1982). Los casos de estudio se presentan progresivamente en estos términos. Las propiedades físicas fueron calculadas utilizando la paquetería Cantera (David G. Goodwin 2016. Version 2.2.1.). El Apéndice 2, detalla el proceso de cálculo y se anexan gráficas de los valores que pueden tomar las propiedades variando la temperatura y la composición.

3.10.1. Momentum

Se ha resuelto la ecuación (3.6), una ecuación diferencial ordinaria no-lineal de tercer orden. Por lo tanto, requiere las tres condiciones de frontera contenidas en (3.10b) y (3.11b). Nótese que, por no considerar el transporte de calor, el cociente de temperaturas será igual a 1, y que el único parámetro de la ecuación es ϖ que sólo puede tomar dos valores (0 y 1). Por lo tanto, únicamente existen dos soluciones para este sistema.

A continuación, en la *Fig. 3.1* se muestran los perfiles que describen el flujo de la mezcla de gases en torno al punto de estancamiento, los perfiles relativos al estancamiento axisimétrico estarán representados por marcadores y los relativos a puntos de estancamiento planos por líneas; se señalan también los espesores de capas en cada caso.

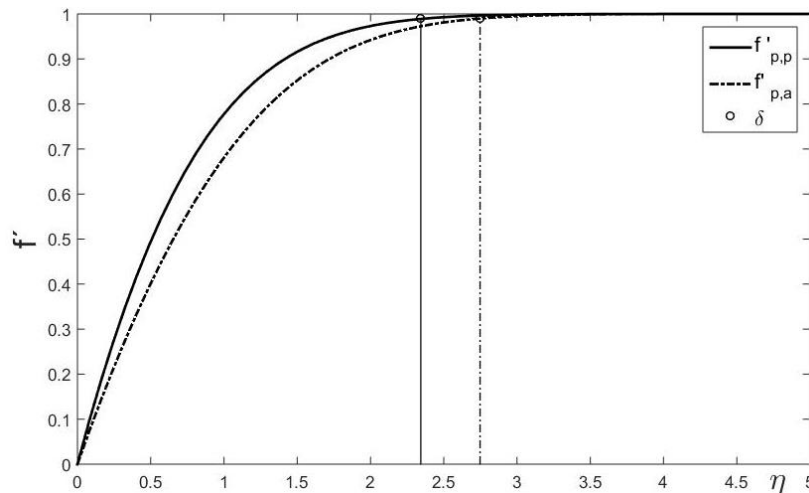


Fig. 3.1 Perfiles de velocidad transformada f' vs. η para estancamiento plano y axisimétrico

La cantidad f' tiene una proporcionalidad directa con la velocidad, podría considerarse una velocidad adimensional transformada en la dirección del flujo dominante. Por estas razones, exhibe el comportamiento clásico de curva asintóticamente tendiente a 1 que se observa en la teoría de capa límite. El parámetro ϖ , exhibe la necesidad del estancamiento axisimétrico de mayor distancia ($\delta_{99,a} = 2.7475$ f $\delta_{99,p} = 2.3232$), para alcanzar asintóticamente el valor de la corriente libre; a pesar de tener el mismo fin siguen distintos caminos y el inicio del camino es fundamental. La definición de los coeficientes de transporte depende de los perfiles en el punto de incidencia $\eta = 0$.

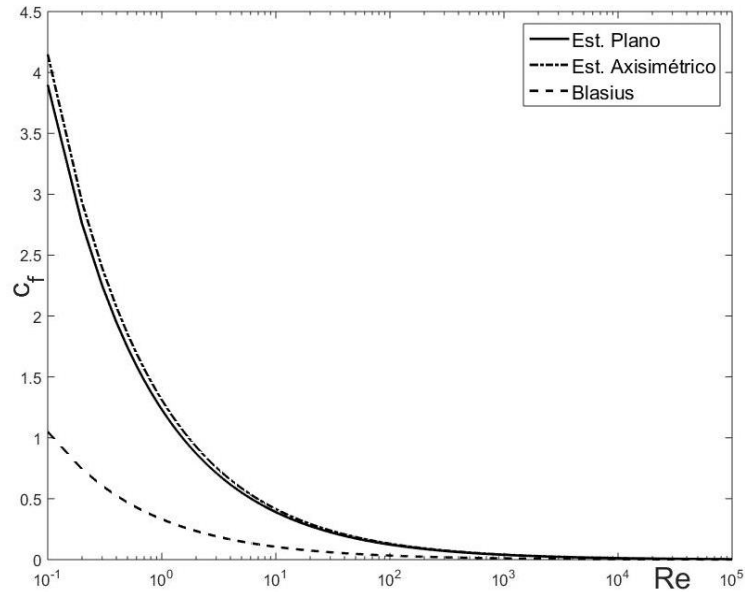


Fig. 3.2 Comparación entre coeficientes de fricción en función de Re , para las ecuaciones de Blasius, y de punto estancamiento plano y axisimétrico.

En este caso, C_f , se ha graficado como función del número de Reynolds en la Fig. 3.2, incluyendo el clásico ejemplo de la ecuación de Blasius. Una placa plana con cero incidencia (caso Blasius) mostrará menos resistencia en la región de estancamiento que una placa (estancamiento plano) o con una esfera (estancamiento axisimétrico) con 90° de incidencia con respecto al flujo. El mismo suceso se puede describir como una linealización en torno a $\eta = 0$, como se observa en la Fig. 3.1. Así como $\delta_{99,a}$ f $\delta_{99,p}$, bajo estas condiciones, los coeficientes de fricción: $c_{f,a}(\eta = 0) = 4.1485$ f $c_{f,p}(\eta = 0) = 3.8978$.

3.10.2. Momentum y calor

Se resolvieron de manera acoplada las ecuaciones (3.6) y (3.7), con las condiciones a la frontera para la corriente libre dada por (3.11b), y en la pared por (3.10b) para las ecuaciones de momentum. Mientras que, para calor, la corriente libre está condicionada por (3.15b) y cada particular condición a la frontera en $\eta = 0$ genera una nueva sección.

3.10.2.1. Superficie adiabática

Este caso describe una pared adiabática incorporando la condición a la frontera dada por (3.12b). Este modelo particularmente sirve para probar el método numérico y el correcto acoplamiento entre las ecuaciones constitutivas. De nuevo, el término del cociente de temperaturas en la ecuación de momentum es igual a uno y por lo tanto esta no depende del Pr , más en el caso que incluye la reacción homogénea se incorpora un calor de reacción adimensional β .

3.10.2.1.1. Sin reacción homogénea

Dado que no se considera ninguna posible fuente de alteraciones, los perfiles de temperatura en el estado estacionario serán constantes en las coordenadas de la capa límite, y sólo es pertinente mostrar en síntesis los perfiles de flujo. Al igual que los perfiles de temperaturas, $Nu_x(Re)$ tiene un valor constante, en este caso igual a cero dado que no hay gradiente global de temperatura y el flux conductivo en la superficie es igual a cero.

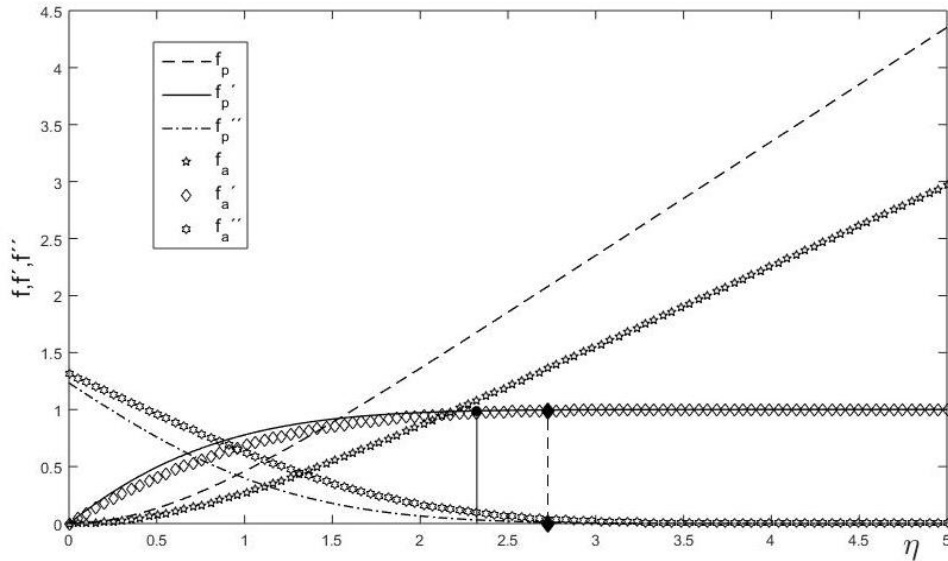


Fig. 3.3 Síntesis de perfiles de flujo en función de η para una pared adiabática.

Vale la pena apreciar las diferencias en los perfiles de la Fig. 3.3, particularmente la segunda derivada de la función corriente transformada., en el caso de estancamiento plano, $\varpi = 0$, la pendiente es más pronunciada, en $\eta=0$ el valor es notablemente mayor. El coeficiente de fricción no muestra dependencia con la temperatura del medio; se mantiene en valores constantes, idénticos a la solución de momentum sin calor al variar dicho parámetro.

3.10.2.2. Con reacción homogénea

En vez de considerar una cinética global, se toma un intervalo de parámetros para las posibles reacciones por radicales cuyos parámetros son más confiables y están ampliamente reportados (Sundaram & Froment, 1978); el calor de reacción adimensional, β , es el parámetro más sensible a la selección de la reacción y a su vez el sistema de ecuaciones es muy sensible a este parámetro.

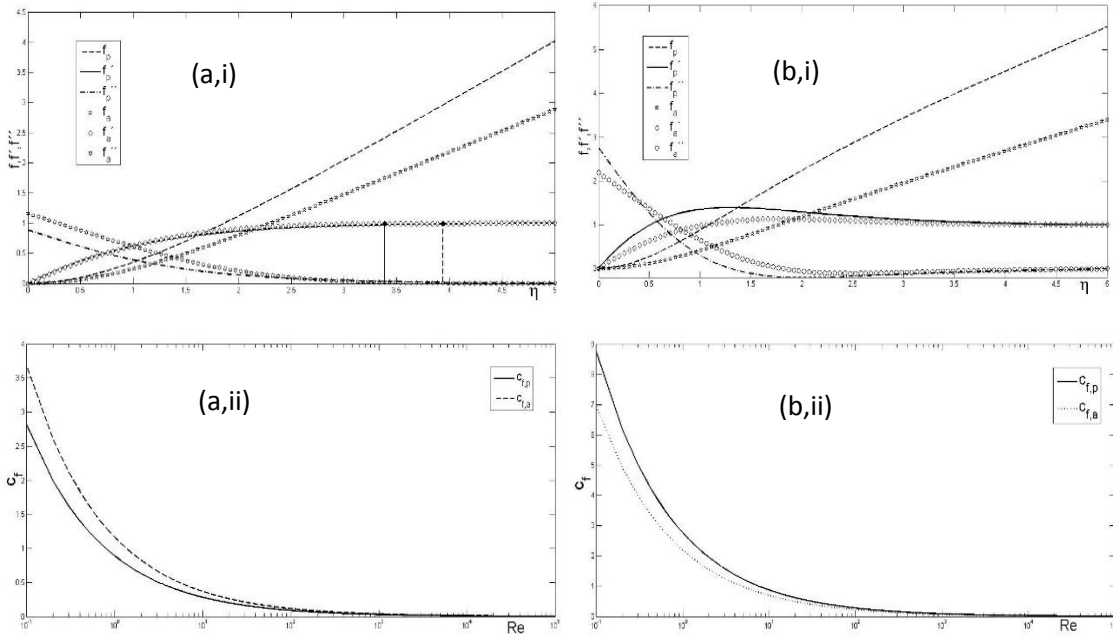


Fig. 3.4 Perfiles de flujo (i) y coeficientes de fricción (ii) para distintos calores de reacción (a) $\beta = -0.0031$ y (b) $\beta = -0.31$

Comparando los perfiles en la Fig. 3.4 con las Fig. 3.2 y 3.3 se nota el efecto de incorporar la reacción homogénea, que modifica sobre todo a la segunda derivada de la función corriente en el punto de incidencia. Una reacción ligeramente endotérmica reduce este valor, provocando también una disminución en el coeficiente de transporte. Mientras que, si la reacción es cien veces más endotérmica se observa un comportamiento no esperado en los perfiles de flujo, ya no se muestra una tendencia siempre asintóticamente creciente, sino que se genera una pequeña cúspide; en algún punto de la capa límite se llega a un máximo para posteriormente decrecer al valor de la corriente libre.

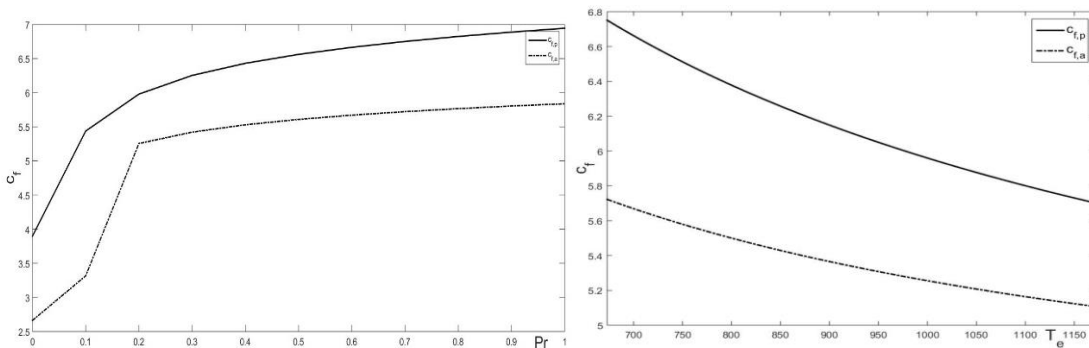


Fig. 3.5 Dependencia del factor de fricción con Pr y T_e para $\beta = -0.31$

Cuando se incorpora la reacción homogénea hay un término de consumo de calor que afecta al transporte de momentum. Esto se observa en la Fig. 3.4 donde la temperatura del medio modifica el valor del coeficiente de transporte, el cual siempre se muestra mayor a los casos que no consideran el transporte de calor, ver Fig. 3.3. Para calores de reacción de menor valor absoluto las diferencias son menos apreciables. Hasta aquí, los perfiles de temperatura serán constantes debido a que se trata

del estudio estacionario con condición de pared adiabática. Sin embargo, las variaciones del coeficiente de fricción con los parámetros de calor, es decir Pr y T_e , es debido al término del cociente de temperaturas en la ecuación de momentum, una diferencia relativa de presiones debida al cambio en la temperatura. De ahí que manifieste diferentes comportamientos.

3.10.2.3. Temperatura superficial controlada

En esta sección, en vez de la pared adiabática se da un valor a la temperatura de pared, o sea que se usa la condición (12b) en lugar de la (11b). Por la simpleza de esta condición a la frontera, este caso nos permitió hacer la mayor variación paramétrica sin encontrar mayores inestabilidades en la solución.

3.10.2.3.1. Sin reacción homogénea

En este caso se aprecian perfiles asimptóticos cómo había de esperarse de resolver la capa límite de calor. De nuevo, se observa el efecto del parámetro de forma (ϖ) sobre los perfiles distinguidos con línea continua y punteadas para estancamiento plano y axisimétrico, respectivamente.

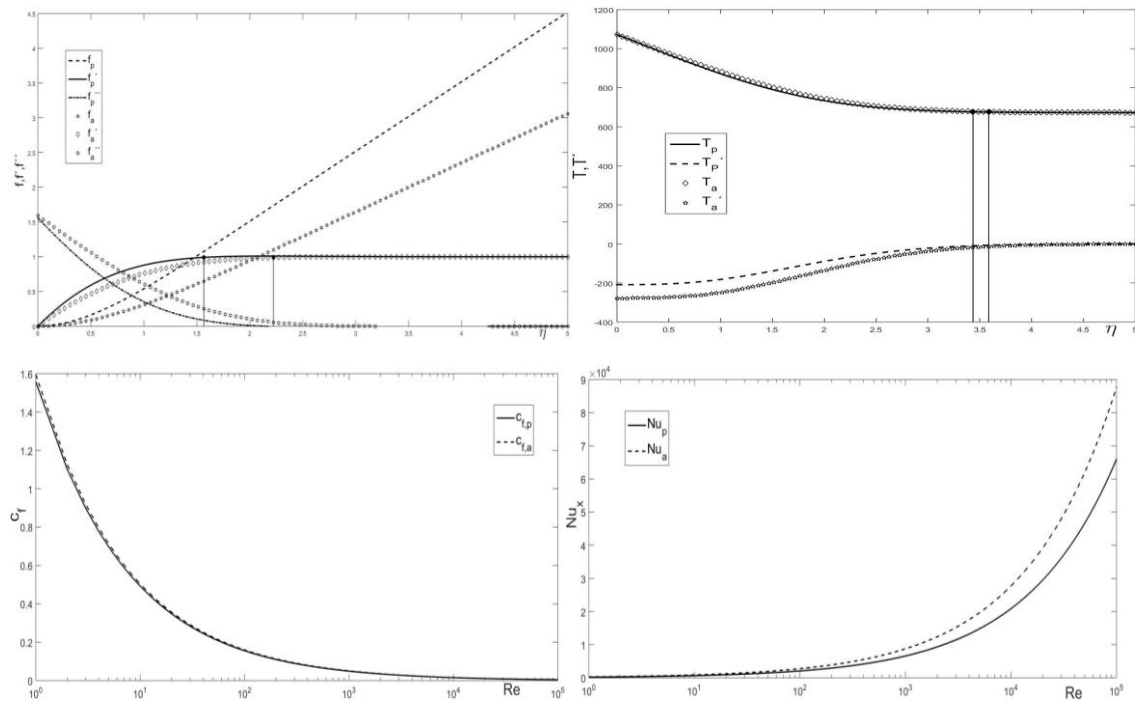


Fig. 3.6 Perfiles de temperatura para caso sin reacción homogénea $T_s=1173$ K, $T_e=673$ K

Nos parece relevante continuar el análisis comparativo con el coeficiente local de fricción. En el caso presentado en la Fig. 3.6, es menor que los casos anteriores, ver Figs. 3.2, 3.4 y 3.5. Cercano al experimento de Blasius, un valor cercano a uno se puede interpretar como fluxes local y global de magnitudes semejantes, advirtiendo que están normalizados. El fijar la temperatura tanto en la pared como en el medio, permitiendo una diferencia de temperaturas de 500 K afecta al coeficiente de fricción haciéndolo más pequeño.

Todas las cantidades características; es decir, el espesor de las capas límite de momentum y calor, así como los coeficientes de transporte sufren el efecto de dos parámetros, el número de Prandtl y la temperatura superficial. El sistema responde asintóticamente, o establemente con la variación de estos parámetros. Por ejemplo, en un intervalo exageradamente grande de números de Prandtl, la mayoría de los cambios se da en una pequeña región del Prandtl entre 0 y 2, en nuestro particular interés valores entre 0.7 y 1 de Pr son razonables y recurrentes.

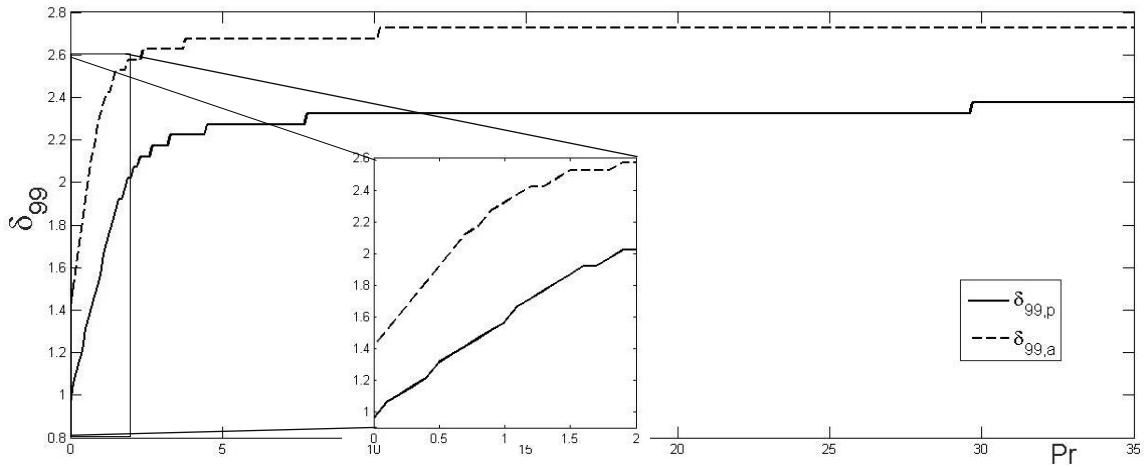


Fig. 3.7 Espesor adimensional de capa límite de momentum al variar Pr con $T_s=1173\text{ K}$, $T_e=673\text{ K}$.

El Número de Prandtl describe la relación entre difusividades moleculares viscosas y de calor, por estar formado de propiedades exclusivamente, es en sí una propiedad. En la Fig. 3.7 alcanza valores que corresponden a líquidos. Nuestro sistema se encuentra entre 0.7 y 0.85 en el intervalo de operación de composición y temperatura, cómo se muestra en el Apéndice 2. El mismo patrón de acercamiento asintótico lo presentarán el resto de las cantidades al variar el Pr.

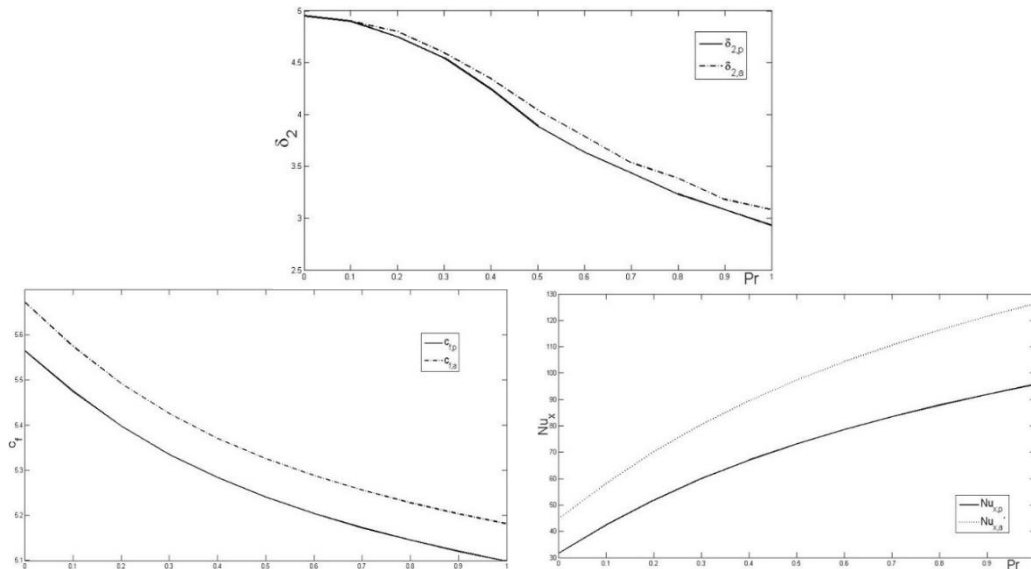


Fig. 3.8 Dependencia del sistema $T_s=1173\text{ K}$ y $T_e=673\text{ K}$, respecto a Pr.

El Pr es un cociente entre difusividades de momentum y de calor, al aumentarlo establecemos que en el transporte dominan los efectos viscosos; por lo tanto, es natural que la capa límite de momentum crezca al contrario de la de calor. Así como al aumentar el Pr aumentará el Nu , dado que el sistema se hace más vulnerable a perturbaciones caloríficas; así también disminuye el coeficiente de fricción al aumentar el Pr .

Al variar el segundo parámetro, la temperatura superficial, la respuesta es escalonada, y en todas las cantidades exceptuando el espesor de capa límite de calor, la tendencia es opuesta comparando con variar el Pr , véase la *Fig. 3.9*.

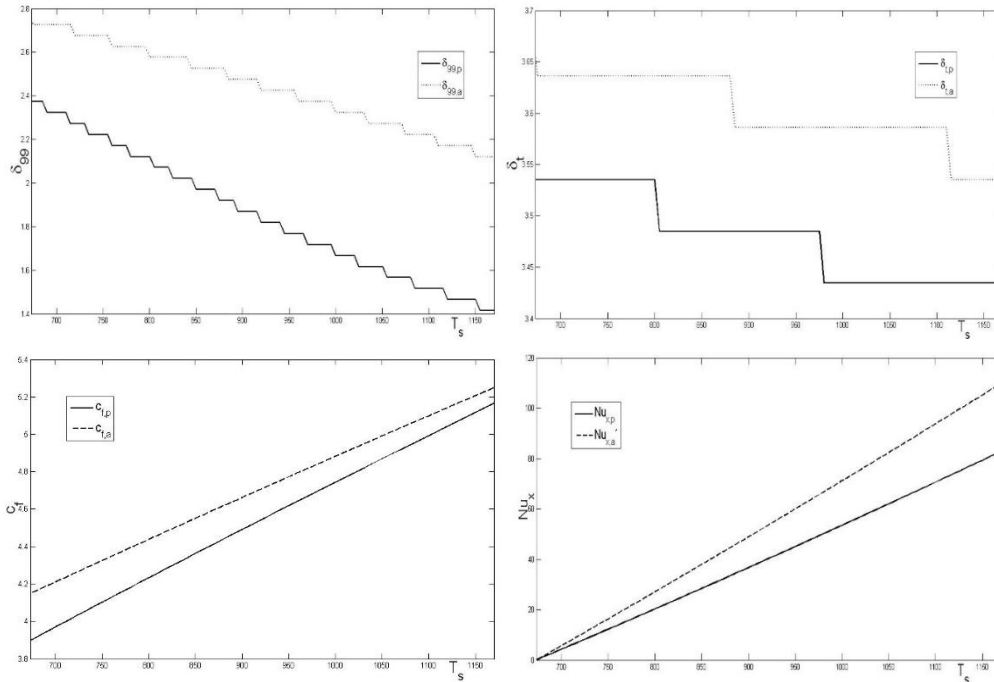


Fig. 3.9 Dependencia del sistema con respecto a T_s con $T_e=673$ K y $Pr=0.7$.

Al aumentar la temperatura superficial ambos coeficientes locales de transporte crecen, más considerando el parámetro de forma ϖ , el coeficiente de fricción lo hace convergentemente mientras que el de calor divergentemente. Con la temperatura de la mezcla reactiva de gases fija, aumentar la temperatura superficial es aumentar tanto el gradiente de temperaturas local como el global, el gradiente local se afecta más inmediatamente. Eso también afecta al transporte de momentum, reflejándose en la *Fig. 3.9 (a,ii)*, al abrir cada vez más la ventana de temperatura, el transporte se facilita, disminuyen los esfuerzos viscosos, aumenta el coeficiente de fricción.

A partir de este modelo podemos comparar el caso ampliamente estudiado del aire que fluye en torno a un cilindro fijando el valor de $Pr=0.74$, en una diferencia de temperaturas entre 25 y 1000°C, Varios autores han recolectado datos experimentales y generado correlaciones (Mc. Adams, 1954; Welty, Wicks, & Wilson, 1984), como esta que ha dado buenos resultados para describir la convección forzada

$$Nu_x = 0.32 + 0.43(Re_x)^{0.52}$$

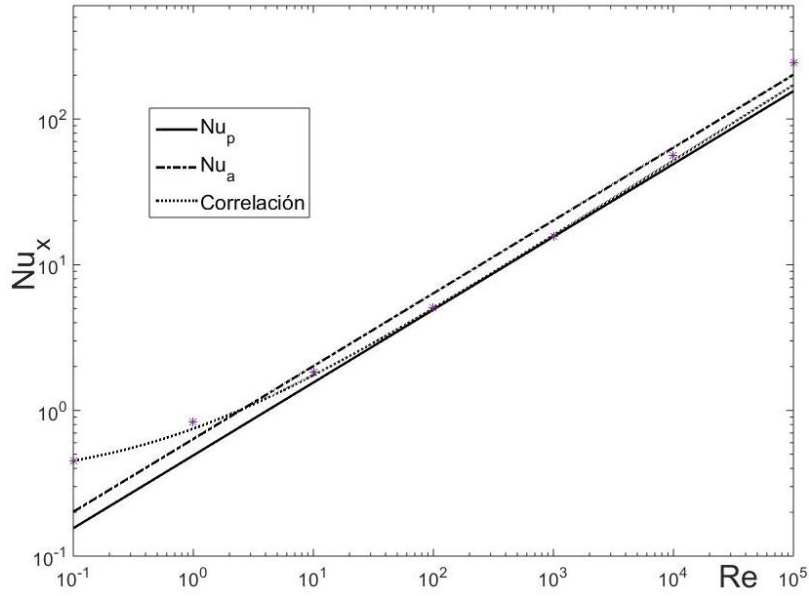


Fig. 3.10 Comparación con datos experimentales y correlación (Mc. Adams, 1954)

3.10.2.3.2. Con reacción homogénea

Al incluir en este sistema la reacción homogénea el comportamiento es cualitativamente similar al caso de la pared adiabática con reacción homogénea. La dependencia con respecto al Pr y la T_s es muy similar al caso sin reacción homogénea.

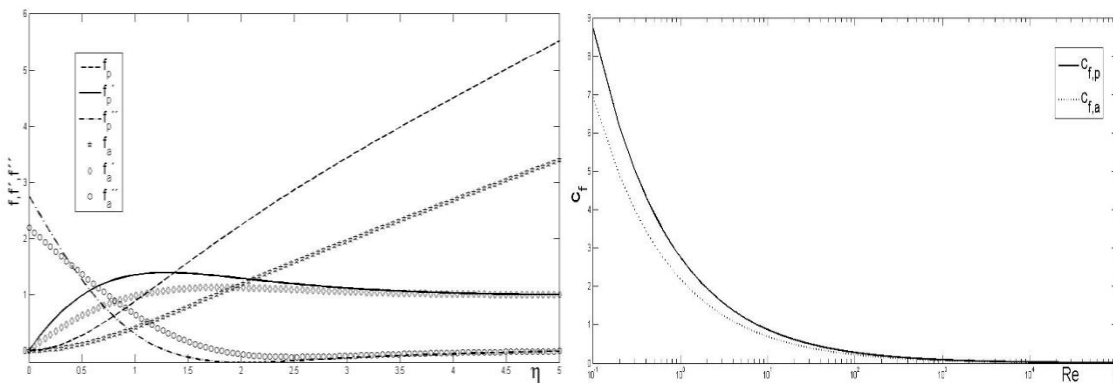


Fig.3.12 Perfiles de flujo y coeficiente de fricción para T_s controlada con reacción homogénea con $\beta = -0.31$

3.10.2.4. Fenómenos superficiales

En esta sección, se usa la condición (13b), con las ya antes utilizadas (9b), (10b) y (14b). La reacción heterogénea se toma global y de primer orden, tomando los datos aceptados por NIST (Garton & Minton, 2003).

3.10.2.4.1. Sin reacción homogénea

En este caso los fenómenos en la frontera provocan un calentamiento desde la frontera que afecta todos los perfiles como se muestra en la Fig. 3.12. Nótese que en general son valores demasiado grandes comparados con lo mostrado anteriormente.

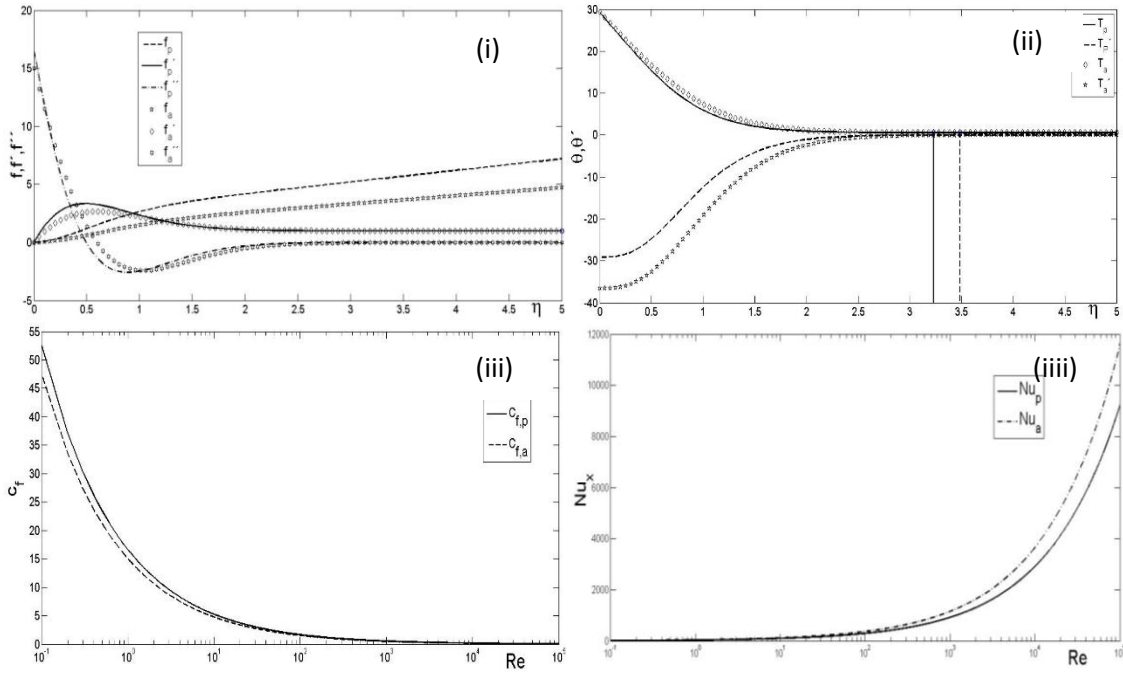


Fig. 3.12 Perfiles de flujo (i) y temperatura (ii) y coeficientes de fricción (iii) y calor (iiii) para fenómenos en la frontera sin reacción homogénea $\beta = -0.31$

La gráfica presentada en la Fig. 3.12 muestra, por decirlo de algún modo, los perfiles más dramáticos del presente trabajo: los máximos y los mínimos no alcanzan tales magnitudes en otros casos de estudio, esto se observa claramente en (i); pero también en (ii) observamos que hay un calentamiento exagerado de la superficie, treinta veces la temperatura del medio. Los coeficientes de transporte también existen en órdenes de magnitud superiores que en otros casos.

3.10.2.4.2. Con reacción homogénea

Para este caso, la ignición de la reacción homogénea enfría el sistema debido a su naturaleza endotérmica. Provocando una disminución en los perfiles comparando con el caso sin reacción homogénea, que llega a ser hasta de un orden de magnitud para los perfiles de temperatura adimensional, coeficiente de fricción y número local de Nusselt.

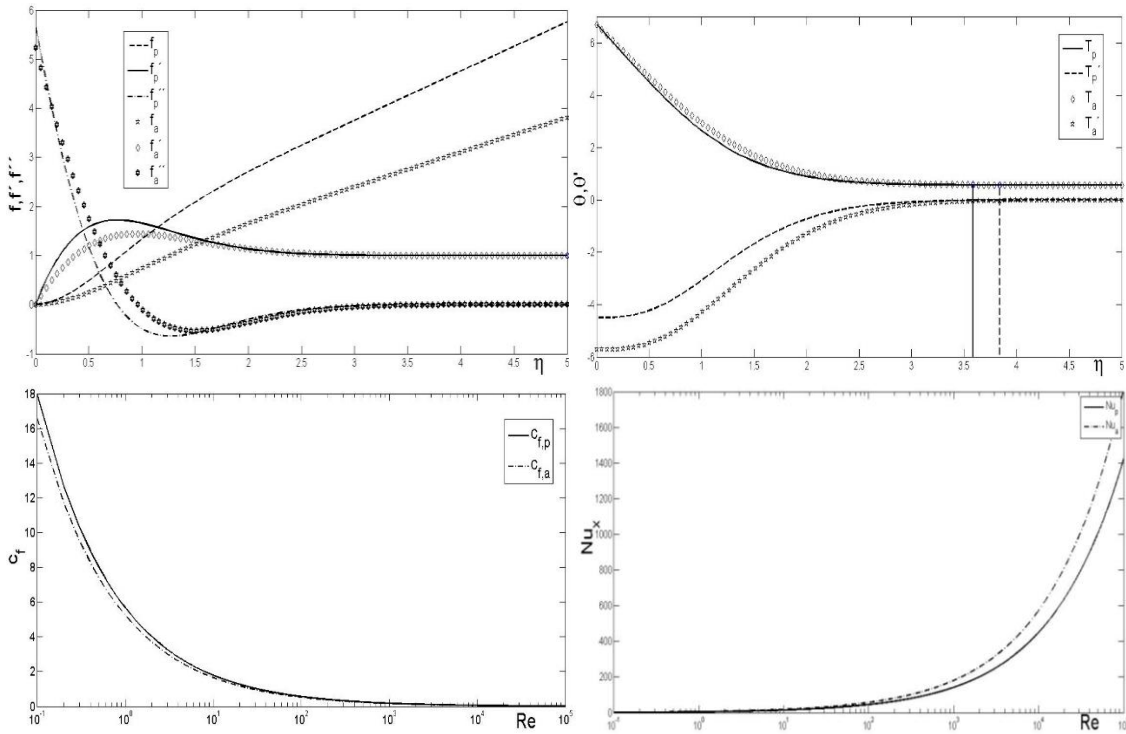


Fig. 3.13 Perfiles de flujo (i) y temperatura (ii) y coeficientes de fricción (iii) y calor (iiii) para fenómenos en la frontera con reacción homogénea

Se podría esperar que la no linealidad agregada por la reacción heterogénea provocara perfiles con cambios más súbitos, más dramáticos en el sentido utilizado anteriormente. Sin embargo, los perfiles y los coeficientes de transporte muestran valores extremos que son menores a este mismo caso sin reacción homogénea. Esto tiene sentido fenomenológicamente dado que, a diferencia de la reacción heterogénea, la reacción homogénea es endotérmica, por lo que no permite que la temperatura superficial aumente tan exageradamente y de ahí los perfiles de flujo y los coeficientes.

3.11. Conclusiones

Se estudió el estado estacionario de un modelo de interfase en torno a un punto de estancamiento siguiendo la teoría de capa límite. Se analizó la familia de modelos hasta encontrar el más sencillo que preserve la física del problema utilizando la teoría de capa límite. Según las interpretaciones fenomenológicas de los resultados, cuestionamos al parámetro ϖ como factor que describa suficientemente la geometría del sistema.

Se ha mostrado cualitativa y cuantitativamente que los coeficientes de transporte c_f y Nu_x , definidos a partir de la teoría de capa límite, son particularmente sensibles a las temperaturas de operación, al Prandtl, y -cuando se considera reacción homogénea- al calor de reacción. Las apreciables diferencias entre los casos de estudio muestran que la naturaleza del fenómeno determina las características del transporte, por lo que el uso de correlaciones debe de pasarse por un fino escrutinio antes de usarlas en un modelo global. La propuesta aquí presentada puede ser una base para el cómputo de la localidad. Los resultados muestran que no debemos entender los

coeficientes de transporte como estáticos sino como una compleja interacción con los fenómenos que entran en juego. Dicho de otra forma, el consumo o generación de calor por reacción homogénea o heterogénea podría provocar coeficientes de transporte cuantitativamente similares a sistemas de naturaleza muy distinta, por ejemplo, a distinta geometría como se observó al comparar con el coeficiente de fricción para el caso de Blasius.

Se considera para futuro trabajo hacer un análisis de estabilidad y sensibilidad paramétrica en la localidad tomando en cuenta transferencia de momentum y calor. Una vez encontrado un locus de soluciones posible (dentro de intervalos de operación seguros y reales), acoplar estos resultados a la globalidad del reactor. Suponemos que la comparación entre teoría y experimentos pueden demostrar que el análisis de bifurcación tiene la capacidad de predecir fenómenos extraños que ocurren en la realidad, cómo lo es la ignición y extinción de las reacciones homogéneas y heterogéneas, y por lo tanto validar los modelos y sus parámetros.

4. Conclusiones

Se han sintetizado una serie de evidencias reportadas en la literatura que aportan el entendimiento y descripción de fenómenos cinéticos y de transporte presentes en la oxideshidrogenación de etano. Se han reunido claves sobre el mecanismo cinético que al parecer involucra reacción en parte heterogénea pero también homogénea. Tras los avances experimentales conocemos más acerca de las posibles reacciones elementales e intermediarios que pueden existir, esto aporta complejidad al problema, pero también claridad. Claridad dado que tenemos más visión, complejidad por el detalle de la visión. Por ejemplo, en el problema de estimación de parámetros cinéticos y discriminación de modelos cinéticos el paradigma ha cambiado. A partir de esto se formuló un problema algebraico que aporta tanto *a priori* como *a posteriori* a dicho proceso.

Se estudió el estado estacionario de un modelo de interfase en torno a un punto de estancamiento siguiendo la teoría de capa límite. Se ha mostrado cualitativa y cuantitativamente que los coeficientes de transporte c_f y Nu_x , definidos a partir de la teoría de capa límite, son particularmente sensibles a las temperaturas de operación, al Prandtl, y -cuando se considera reacción homogénea- al calor de reacción. Las apreciables diferencias entre los casos de estudio muestran que la naturaleza del fenómeno determina las características del transporte, por lo que el uso de correlaciones debe de pasarse por un fino escrutinio antes de usarlas en un modelo global. La propuesta aquí presentada puede ser una base para el cómputo de la localidad que después se integre en la globalidad.

Se considera para futuro trabajo hacer un análisis de estabilidad y sensibilidad paramétrica en la localidad tomando en cuenta transferencia de momentum y calor. Por la parte cinética se propone desarrollar un mecanismo microcinético que tome en cuenta los resultados del problema matemático expuesto.

Todo esto se realizó pensando en el beneficio del grupo de investigación para continuar la exploración en este tema.

5. Nomenclatura

a	→	Tasa de deformación [s^{-1}]
C_p	→	Capacidad calorífica [$J Kg^{-1} K^{-1}$]
C_i	→	Concentración de la especie i en la mezcla de gases [-]
D	→	Difusividad másica
f	→	Función corriente adimensional [-]
h^*	→	Coeficiente de transferencia de calor correspondiente a otras pérdidas
k_s^\pm	→	Velocidad de reacción
K_n	→	Constante de equilibrio
\mathbf{L}	→	Función vectorial de densidades de sitios totales
M_j	→	Peso molecular de la especie i
r_h	→	Tasa de reacción a
r_s	→	Tasa de reacción superficial
r_1, r_2, S_1, S_2	→	Ordenes de reacción homogénea y heterogénea por especie
u	→	Componente axial de la velocidad [$m s^{-1}$]
v	→	Componente tangencial de la velocidad [m/s]
$(-\Delta H)_{s,i}$	→	Calor de reacción [$J mol^{-1}$]
M_g	→	Número de especies químicas sin contar al inerte [-]
N_g	→	Número de reacciones en fase gaseosa [-]
N_s	→	Número de reacciones superficiales [-]
P	→	Presión [$Pa=Kg m^{-1} s^{-1}$]
Pr	→	Número de Prandtl $Pr = \frac{\text{Viscosidad cinemática}}{\text{Difusividad térmica}} = \frac{\mu/\rho}{\lambda/C_p\rho}$

\mathbf{r}_s	→	Vector de reacciones simple
\mathbf{r}_{rr}	→	Vector de rutas de reacción
R_{ij}	→	Tasa neta de reacción de la especie i en la reacción j
R_i	→	Tasa de la i-ésima reacción en la fase gaseosa [mol s ⁻¹]
$R_{s,i}$	→	Tasa de la i-ésima reacción superficial [mol s ⁻¹]
r_i	→	Tasa adimensional de la i-ésima reacción en la fase gaseosa [-]
$r_{s,i}$	→	Tasa adimensional de la i-ésima reacción superficial [-]
Re	→	Número de Prandtl $Re = \frac{\text{Fuerzas inerciales}}{\text{Fuerzas viscosas}} = \frac{\mathbf{v}L}{\mu/\rho}$
\mathbf{S}_{int}	→	Matriz estequiométrica de intermediarios $\nu_{sj} = \beta_{sj} - \alpha_{sj}$
Sc	→	Número de Schimidt $Sc = \frac{\text{Viscosidad cinemática}}{\text{Difusividad másica}} = \frac{\mu/\rho}{D}$
T	→	Temperatura
w_S^\pm	→	Peso de reacción $w_S^\pm = k_S^\pm C_{i,S}$

Símbolos griegos

α	→	Difusividad másica
β	→	Calor de reacción adimensional [-]
γ, γ_s	→	Energías de activación adimensionales [-]
η	→	Coordenada de distancia transformada [-]
ϕ, ϕ_s	→	Números de Damköhler para las reacciones homogénea y heterogénea [-]
θ	→	Temperatura adimensional $\theta = T/T_r$
λ	→	Conductividad térmica [W m ⁻¹ K ⁻¹]
μ	→	Viscosidad [Pa s = kg m ⁻¹ s ⁻¹]

- ρ → Densidad [kg m^{-3}]
 ν → Coeficiente estequiométrico [-]
 σ → Matriz de horiuti

Subíndices

- e → externo a la capa límite, flujo potencial
 i → relativo a la especie química $i=1, \dots, N_c$
 h → relativo a los reactivos de las reacciones homogéneas
 l → relativo a los reactivos de las reacciones heterogéneas
 s → superficial

Superíndices

- * → cantidad adimensional

6. Bibliografía

- Acrivós, A., y P. Chambré. «Laminar boundary layer flows with surface reaction.» *Ind Eng Chem*, 1957: 1025-1029.
- Alvarez-Ramirez, J. «Some remarks on the Langmuir-Hinshelwood kinetics. » *J. Math Chem.*, 2016: 375-392.
- Anderson, John D. *Hypersonic and high temperature gas dynamics*. AIAA Education Series, 2006.
- Aris, R. «Mathematical aspects of chemical reaction.» *Industrial and Engineering chemistry*, 1969: 17-29.
- Barker, J. J. «Heat transfer in packed beds.» *Industrial & Engineering Chemistry*, 1965: 57(4), 43-51.
- Bird, R.B., Stewart, W.E. and Lightfoot, E.N. *Transport Phenomena (2° ed.)*. John Wiley & Sons, 2001.
- Blasius, H. *The boundary layer in fluids with little friction, traducción de "Grenzschichten in Flüssigkeiten mit kleiner Reibung, 1934"*. NACA tech. memo. 1256, 1950.
- Botella, P., E. García-González, A. Dejoz, J.M. López Nieto, M.I. Vázquez, y J. González-Calbet. «Selective oxidative dehydrogenation of ethane on MoVTaNbO mixed metal oxide catalysts.» *Journal of Catalysis* 225, 2004: 428-438.
- Boudart, M. *Kinetics of chemical processes*. Butterworth-Heinemann, 1991.
- Boudart, M., D. E. Mears, y M. A. Vannice. «Ind. Chim. Belge 32 special issue, 281 .» 1967.
- Bui, P. A., D.G. Vlachos, y Westmoreland P. R. «Modeling Ignition of Catalytic Reactors with Detailed Surface Kinetics and Transport: Oxidation of H₂/Air Mixtures over Platinum surfaces.» *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997: 2558-2567.
- Calderbank P.H., Chandrasekharan K. and Fumagalli C.,. «The prediction of the performance of packed-bed catalytic reactors in the air-oxidation of o-xylene.» *Chemical Engineering Science* 32(12), 1977: 1435-1443.
- Caram, H. S., y N. R. Amundson. «Diffusion and Reaction in a Stagnant Boundary Layer about a Carbon Particle.» *Ind. Chem. Eng., Fundam.*, 1977: 171-181.
- Carberry, J. J. «A boundary-layer model of fluid-particle mass transfer in fixed beds.» *AIChE Journal*, 1960: 460-463.
- Castillo-Araiza, C. O. *Estudio del comportamiento del reactor de oxidación parcial de o-xileno a anhídrido ftálico*. Tesis Doctoral; Universidad Autónoma Metropolitana, 2009.
- . *Estudios de Transferencia de Calor en un Lecho Empacado*. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, México D.F, 2004.

- Castillo-Araiza, C. O., Jiménez-Islas H., y López-Isunza F. «Heat transfer studies in packed bed catalytic reactors of low tube/particle diameter ratio.» *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46, 2007: 7426-7435.
- Castillo-Araiza, Jiménez-Islas H., López-Isunza F. «Heat transfer studies in packed bed catalytic reactors of low tube/particle diameter ratio.» *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46, 2007: 7426-7435.
- Cavani, F., N. Ballarini, y A. Cericola. «Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation?» *Catalysis Today*, 2007: 113-131.
- Chambré, P. «On chemical surface reactions in hydrodynamic flows.» *APPL. SCI. RES.*, 1956: 97-113.
- Chambré, P., y A. Acrivos. «On chemical surface reactions in laminar boundary layer flows.» *Journal of Applied Physics*, 1956.
- Che-Galicia, G., R. Quintana-Solórzano, R. S. Ruiz-Martínez, Jamie S. Valente, y Carlos O. Castillo-Araiza. «Kinetic modeling of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over a MoVTenbO catalytic system.» *Chemical Engineering Journal*, 2014: 75-88.
- Che-Galicia, G., R. S. Ruiz-Martínez, F. López-Isunza, y C. O. Castillo-Araiza. «Modeling of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on a MoVTenbO/TiO₂ catalyst in an industrial-scale packed bed catalytic reactor.» *Chemical Engineering Journal*, 2015: 682–694.
- Che-Galicia, G., R. S. Ruiz-Martínez, F. López-Isunza, y C. O. Castillo-Araiza. «Modeling the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on a MoVTenbO/TiO₂ catalyst in an industrial-scale packed bed catalytic reactor.» *Chemical Engineering Journal*, 2015: 682-694.
- Choudhary, V. R., & Rane, V. H. «Pulse microreactor studies on conversion of methane, ethane, and ethylene over rare earth oxides in the absence and presence of free oxygen.» *Journal of Catalysis*, 1992: 310-316.
- Conway, S. J., Wang, D. J., & Lunsford, J. H. «Selective oxidation of methane and ethane over Li+MgO-Cl- catalysts promoted with metal oxides.» *Applied Catalysis A: General*, 1991: L1-L5.
- David G. Goodwin, Harry K. Moffat, and Raymond L. Speth. «Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. <http://www.cantera.org>» 2016. Version 2.2.1.
- Deutschmann, O., R. Schmidt, F. Behrendt, y J. Warnat. «Numerical modeling of catalytic ignition.» *Symposium (international) on combustion*. Elsevier, 1996. Vol. 26, No. 1, pp. 1747-1754.
- Dyke, Milton Van. *An album of fluid motion*. Stanford, California: The parabolic press, 1982.
- E.A. Mamedov, V. Cortés Corberfin. «Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts. The present state of the art and outlooks.» *Applied Catalysis A: General* 127, 1990: 1-40.
- F. Cavani, F. Trifirb. «The oxidative dehydrogenation of ethane and propane as an alternative way for the production of light olefins.» *Catalysis Today*, 1995: 307-313.

- Froment, G.F. (1979). *Chemical Reactor Analysis and Design*. Jhon Wiley & Sons, 1979.
- Garton, D.J., y T.K. Minton. «Hyperthermal Reactions of O(3P) with Alkanes: Observations of Novel Reaction Pathways in Crossed-Beams and Theoretical Studies.» *J. Phys. Chem. A* , 2003: 4583 - 4587.
- Gavalas, G. R. *Nonlinear Differential Equations of Chemically Reacting Systems*. New York: Springer-Verlag, 1968.
- Goodwin, David G, Harry K Moffat, y Raymond L Speth. «Cantera: An object- oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. <http://www.cantera.org>.» 2016. Version 2.2.1.
- Happel, J. «Viscous flow in multiparticle systems: slow motion of fluids relative to beds of spherical particles.» *AIChEJ*, 1958: 197-201.
- Heineken, F. T. «On the mathematical status of the psudo-steady state hypothesis of biochemical kinetics.» *Math. Biosci.*, 1967.
- Hoffmann, Klaus A., Steve T Chiang, Shamoun Siddiqui Siddiqui, y Michael Papadakis. *Fundamental Equations of Fluid Mechanics*. Engineering Education System, 1996.
- Jensen, K. F., y W. H. Ray. «The bifurcation behavior of tubular reactors.» *Chemical Engineering Science*, 1982: 199-222.
- Keiski, R. L., Desponds, O., Chang, Y. F., & Somorjai, G. A. «Kinetics of the water-gas shift reaction over several alkane activation and water-gas shift catalysts.» *Applied Catalysis A: General*, 1993: 317-338.
- Kittrell, J.R., R. Mezaki, y C.C. Eatson. «Estimation of parameters for nonlinear least squares analysis.» *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 1965: 12-18.
- Le Bars, J., A. Auroux, Védrine J. C., y M. Baerns. «Microcalorimetric studies of the oxidative dehydrogenation of ethane over vanadium pentoxide catalysts.» *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1992: 181-189.
- Marin, G. B., y G.S. Yablonsky. *Kinetics of Chemical Reactions. Decoding complexity*, . Wiley-VCH, 2011.
- Mars, P., y D. W. van Krevelen. «Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts.» *Chemical Engineering Science*, 1954: 41-59.
- Mc. Adams, W. H. *Heat transmission*. New York: McGraw-Hill, 1954.
- McCullough, J. P., y J. S. Walton. «Catalytic Dehydrogenation of Ethane by Selective Oxidation.» *Industrial & Engineering Chemistry*, 41(7),, 1949: 1455-1459.
- Mon, E, y N. R. Amundson. «Diffusion and Reaction in a Stagnant Boundary Layer about a Carbon Particle. 3. Stability .» *Ind. Chem. Eng. Fundam.* , 1979: 162-168.
- Mon, E., y N. R. Amundson. «Diffusion and Reaction in a Stagnant Boundary Layer about a Carbon Particle. 2. An extension .» *Ind. Chem. Eng. Fundam*, 1978: 313-321.

- Mon, E., y N. R. Amundson. «Diffusion and Reaction in a Stagnant Boundary Layer about a Carbon Particle. 4. The Dynamical Behaviour.» *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1980: 243-250.
- Nagler, J. «Generalized Similarity Transformation Model for Power-law Laminar Boundary Layer Fluids with non-Linear Dynamic Viscosity .» *WSEAS TRANSACTIONS on FLUID MECHANICS*, 2014: 168-177.
- Nikolov, V. A., y A. I. Anastasov. «Influence of the inlet temperature on the performance of a fixed-bed reactor for oxidation of o-xylene into phthalic anhydride.» *Chemical Engineering Science* 47 (5),, 1992: 1291.
- Ochoa-Tapia, J. A.; Valdes-Parada, J. F.; López-Baron, R. *Notas de transferencia de calor y masa*. Cd. de México: UAM, 2004.
- Olsen, R. J., L. D. Schimdt, y R. Aris. «The Effect of Flow Velocity on Ignition and Extinction in Homogeneous-Heterogeneous Combustion.» *Combustion Science and Technology*, 2007: 377-392.
- Oyama, S. T., y G. A. Somorjai. «Effect of structure in selective oxide catalysis: oxidation reactions of ethanol and ethane on vanadium oxide.» *Journal of Physical Chemistry*,, 1990: 5022-5028.
- Pfeffer, R. «Heat and mass transport in multiparticle systems.» *I/EC*, 1964: 380-383.
- Pfeffer, R., Happel J. «An analytical Study of Heat and Mass Transfer in Multiparticle Systems at Low Reynolds Numbers.» *AIChEJ*, 1964 : 605-611.
- Prandtl, L. «On fluid motions with very small friction.» *Proc. 3 Int. Congr. on Mathematics, Heidelberg.*, 1904.
- Ranz, W. E. «Friction and transfer coefficients for single particles and packed beds.» *Chemical Engineering Progress*, 1952: 247-253.
- Richardson, S. «On the no-slip boundary condition.» *J. Fluid Mech.* , 1973: 707-719.
- Rodriguez, M. L., D. E. Ardisson, E. Heracleous, A. A. Lemonidou, E. López, y M. N., Borio D. O. Pedernera. «Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in a membrane reactor: A theoretical study.» *Catalysis Today* 157, 2010: 303–309.
- Sankaranarayanan, T. M., y otros. «Selective Oxidation of Ethane Over Mo–V–Al–O Oxide Catalysts: Insight to the Factors Affecting the Selectivity of Ethylene and Acetic Acid and Structure-activity Correlation Studies.» *Catalysis Letters* , 2008: 121:39–51.
- Schlichting, H. *Boundary-Layer Theory*. New York: McGraw Hill , 1979.
- Sharma, O. P., y W. A. Sirignano. «Ignitions of Stagnation Point Flow by a Hot Body .» *Combustion Science and Technology*, 1969: 95-104.
- Simard G.L., Steger J.F., Arnott R.J., and Siegel L.A.,. «Vanadium oxides as oxidation catalysts.» *Industrial and Engineering Chemistry* 47(7), 1955.

- Song, X., W. R. Williams, Schmidt L. D., y R. Aris. «Bifurcation Behaviour in Homogeneous-Heterogeneous Combustion: II. Computations for Stagnation-Point Flow.» *Combustion and Flame*, 1991: 292-311.
- Song, X., W. R. Williams, Schmidt L. D., y R. Aris. «Ignition and Extinction of Homogeneous-Heterogeneous Combustion: CH₄ and C₃H₈ Oxidation on Pt.» *23 Symposium (International) on Combustion*, 1990: 1129-1137.
- Sotirchos, S., y N. R. Amundson. «Diffusion and Reaction in a Char Particle and in the Surrounding Gas Phase. A Continuous Model.» *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1984: 191-201.
- Sotirchos, S., y N. R. Amundson. «Diffusion and Reaction in a Char Particle and in the Surrounding Gas Phase. Tow Limiting Models.» *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1984: 180-191.
- Sundaram, K. M., y G. F. Froment. «Modeling of Thermal Cracking Kinetics 3. Radical Mechanisms for the Pyrolysis of Simple Paraffins, Olefins, and their mixtures.» *Ind. Chem. Eng. Fundam.*, 1978: 174-182.
- Sundaresa, S., y N. R. Amundson. «Diffusion and Reaction in a Stagnant Boundary Layer about a Carbon Particle. Effect of Water Vapor on the Pseudo-Steady-State Structure.» *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1980: 351-357.
- Sundaresan, S., y N. R. Amundson. «Diffusion and Reaction in a Stagnant Boundary Layer about a Carbon Particle. 5. Pseudo-Steady-State Structure and Parameter Sensitivity.» *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1980: 344-351.
- Tani, I. «On the Solution of the Laminar Boundary Layer Equations.» *Laminar Boundary Layer Equations*, 1948: 149-154.
- Thoenes, D., y H. Kramers. «Mass transfer from spheres in various regular packings to a flowing fluid.» *Chem. Eng. Sci.*, 1958: 271-283.
- Thorsteinson, E. M., Wilson, T. P., Young, F. G., & Kasai, P. H. «The oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts containing mixed oxides of molybdenum and vanadium. » *Journal of Catalysis*, 1978: 52(1), 116-132.
- Tobis, J, y D Ziolkowski. «Modelling of Heat Transfer at the Wall of a Packed-Bed Apparatus.» *Chemical Engineering Science*, 1988: 3031-3036.
- Valente, J. S., R. Quintana-Solórzano, H. Armendáriz-Herrera, G Barragán-Rodríguez, y J. M. López-Nieto. «Kinetic Study of Oxidative Dehydrogenation of Ethane over MoVTeNb Mixed-Oxide Catalyst|.» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014: 1775-1786.
- Valente, J. S., y otros. «Chemical, Structural, and Morphological Changes of a MoVTeNb Catalyst during Oxidative Dehydrogenation of Ethane.» *ACS Catalysis*, 4(5), 2014: 1292-1301.
- Vlachos, D. G., L. D. Schmidt, y R. Aris. «Ignition and extinction of flames near surfaces: combustion of H₂ in air.» *Combustion and Flames*, 1993: 313-335.

- Warnatz, J., M. D. Allendorf, R. J. Kee, y M. Coltrin. «A Model of Elementary Chemistry and Fluid Mechanics in the Combustion of Hydrogen on Platinum Surfaces.» *Combustion and Flame*, 1994: 393-406.
- Wei, J. «Axiomatic Treatment of chemical Reaction System.» *The Journal of Chemical Physics*, 1962: 1578-1584.
- Wei, J., Prater, C. D. «The structure and analysis of complex reaction systems. .» *Advances in Catalysis*, 1962: 203.
- Welch, L. M., Croce, L. J., & Christmann, H. F. «Butadiene Via Oxidative Dehydrogenation.» *Chemischer Informationsdienst*, 10(16)., 1979.
- Welty, J. R, C.E. Wicks, y R.E. Wilson. *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*. New York: (3rd edn) Wiley , 1984.
- Williams, W. R., M. T. Stenzel, X. Song, y Schmidt L. D. «Bifurcation Behaviour in Homogeneous-Heterogeneous Combustion: I. Experimental Results over Pt.» *Combustion and Flame*, 1991: 277-291.
- Yagi, S., D. Kunii, y N. Wakao. «Studies on axial effective thermal conductivities in packed beds.» *AIChE Journal*, 1960: 543-546.
- Zerkle, D. K., M. D. Allendorf, M., Wolf, y O. Deutschmann. «Understanding homogeneous and heterogeneous contributions to the platinum-catalyzed partial oxidation of ethane in a short-contact-time reactor.» *Journal of Catalysis*, 2000: 18-39.
- Zhu, Y., y S. Granick. «Limits of the Hydrodynamic No-Slip Boundary Condition.» *Physical Review Letters*, 2002.

Apéndice 1: Guías para la reparametrización de la tasas de reacción

Esta es una técnica utilizada para disminuir la interdependencia entre la energía de activación y el factor pre-exponencial, con el objeto de facilitar el proceso de ajuste. La dependencia tipo Arrhenius de las velocidades de reacción típicamente se lee

$$k = k_0 \exp \left[-\frac{E_a}{R_g} \left(\frac{1}{T} \right) \right]$$

O considerando $\ln(k_0) = A_0$

$$k = \exp \left[A_0 - \frac{E_a}{R_g} \left(\frac{1}{T} \right) \right]$$

Definiendo un factor pre-exponencial de referencia

$$k_{ref} = k_0 \exp \left[-\frac{E_a}{R_g} \left(\frac{1}{T^*} \right) \right],$$

donde T^* no es más que una temperatura arbitrariamente seleccionada dentro del intervalo experimental. Se puede expresar en su forma reparametrizada

$$k = \exp \left[A_{ref} - \frac{E_a}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right],$$

Nótese que $\ln(k_0) = A_0$ y $\ln(k_{ref}) = A_{ref}$ son cantidades distintas y se relacionan de la siguiente forma

$$\ln(k_{ref}) = \ln \left(k_0 \exp \left[-\frac{E_a}{R_g} \left(\frac{1}{T^*} \right) \right] \right)$$

$$A_{ref} = A_0 - \frac{E_a}{R_g} \left(\frac{1}{T^*} \right)$$

La reparametrización actúa sobre el factor pre-exponencial, y se debe notar la diferencia entre esta cantidad y la que fue definida como referencia. Dado que físicamente no son lo mismo habrá de expresarse claramente de qué se está hablando. Esto tal vez no es evidente si se trata de un factor pre-exponencial, dado que validar fenomenológicamente esta cantidad requiere de cálculos

que normalmente se omiten. Este compromiso puede quedar más claro en el siguiente caso, la llamada ecuación de Van't Hoff.

De la misma forma reparametrizada se estimaron los parámetros termodinámicos necesarios para calcular la constante de equilibrio que típicamente se escribe

$$K_n = \exp \left[\frac{\Delta S_n^0}{R_g} - \frac{\Delta H_n^0}{R_g} \left(\frac{1}{T} \right) \right]$$

$$\sigma_0 = \exp \left[\frac{\Delta S_n^0}{R_g} \right]$$

Para continuar análogamente definamos σ_0 , y reexpresamos

$$K_n = \sigma_0 \exp \left[- \frac{\Delta H_n^0}{R_g} \left(\frac{1}{T} \right) \right]$$

Para reparametrizar definimos un

$$\sigma_{ref} = \exp \left[\frac{\Delta S_n^0}{R_g} - \frac{\Delta H_n^0}{R_g} \left(\frac{1}{T^*} \right) \right]$$

Y obtenemos

$$K_n = \sigma_{ref} \exp \left[- \frac{\Delta H_n^0}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right]$$

Adiviértase que $\sigma_{ref} \neq \sigma_0$, y se pueden relacionar de la siguiente forma

$$\ln(\sigma_{ref}) = \frac{\Delta S_n^0}{R_g} - \frac{\Delta H_n^0}{R_g} \left(\frac{1}{T^*} \right) = \ln(\sigma_0) - \frac{\Delta H_n^0}{R_g} \left(\frac{1}{T^*} \right).$$

Apéndice 2: Tiempos Característicos

1. ¿Qué es esto?

El efecto de cada fenómeno considerado en el modelo del Capítulo 3 depende en gran medida del valor de los números adimensionales. Estos números están compuestos de propiedades de fluidos que dependen del estado termodinámico.

Para conocer el intervalo donde existen las propiedades de la mezcla reactiva y los grupos adimensionales, se varió el estado termodinámico (temperatura y composición) de la mezcla gaseosa (nitrógeno, oxígeno y etano), haciendo un barrido por las condiciones en las que el catalizador ha sido probado experimentalmente, donde se cuenta con datos cinéticos.

Lo hicimos utilizando las paqueterías de CANTERA (David G. Goodwin, 2016. Version 2.2.1.). Este ejercicio tiene la específica finalidad de delimitar el estudio de sensibilidad paramétrica que se expone en el Capítulo 3.

En la Fig. A2.1 se observa una superficie de magnitudes relativas a a) viscosidad y b) conductividad térmica. Los límites son evidentes.

Los coeficientes de difusividad se calcularon como coeficientes binarios de una mezcla de gases, esto es, de cada una de las especies presentes con respecto a la conjunción de todas las especies químicas.

A partir de conocer las propiedades presentadas, se calculan los grupos

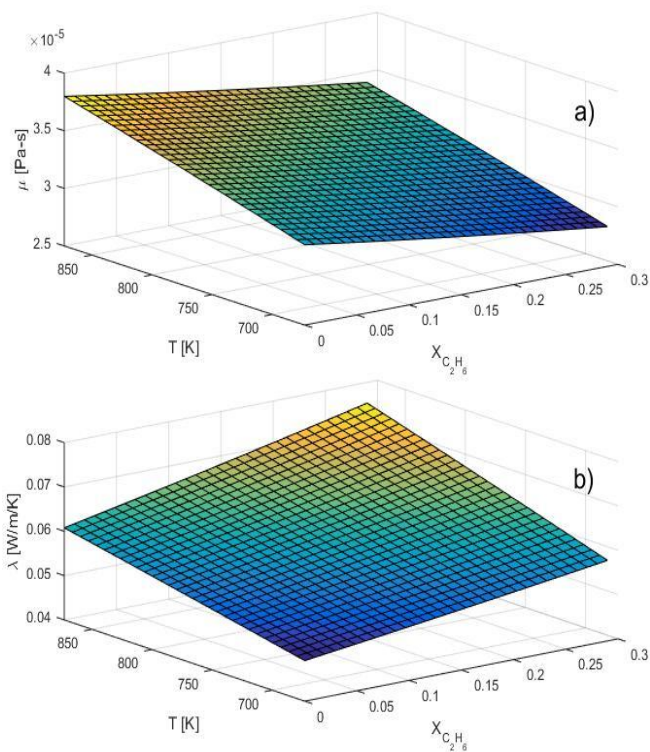


Fig.A2.1 Propiedades de la mezcla para condiciones de operación: a) viscosidad, b) conductividad térmica

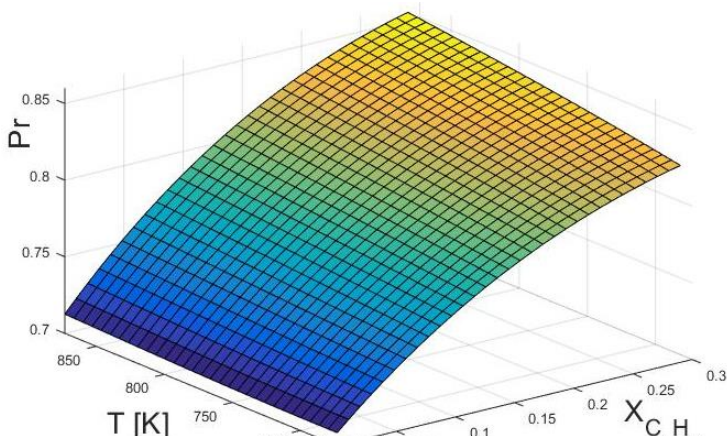


Fig.A2.2 Números de Prandtl de la mezcla para condiciones de operación.

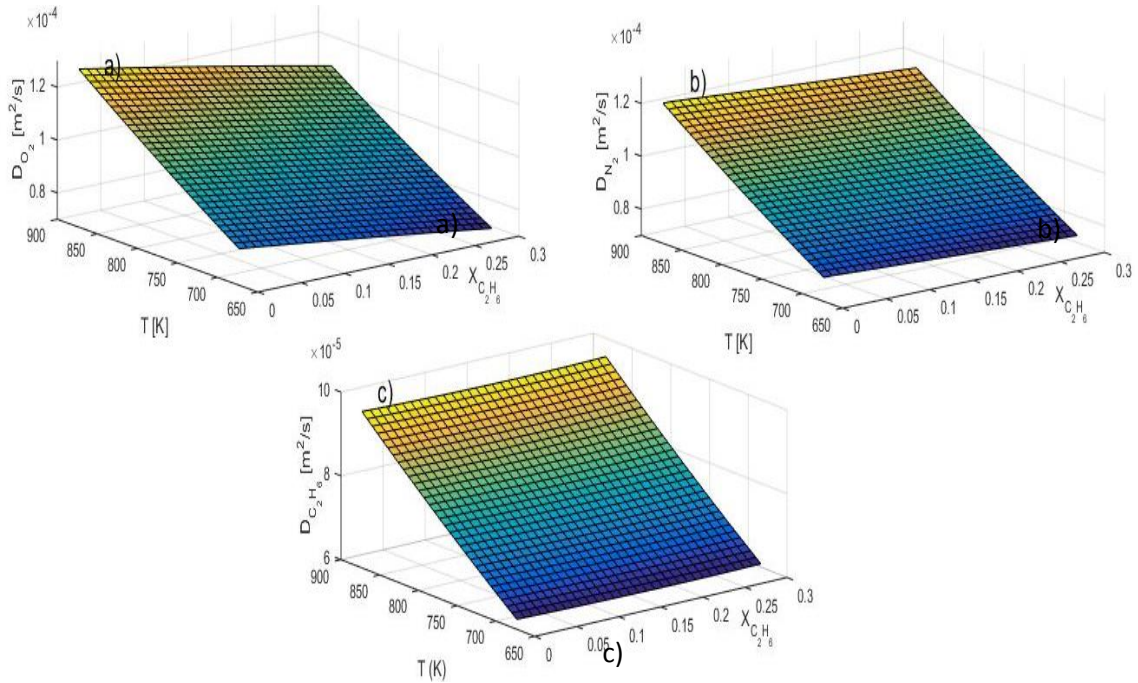
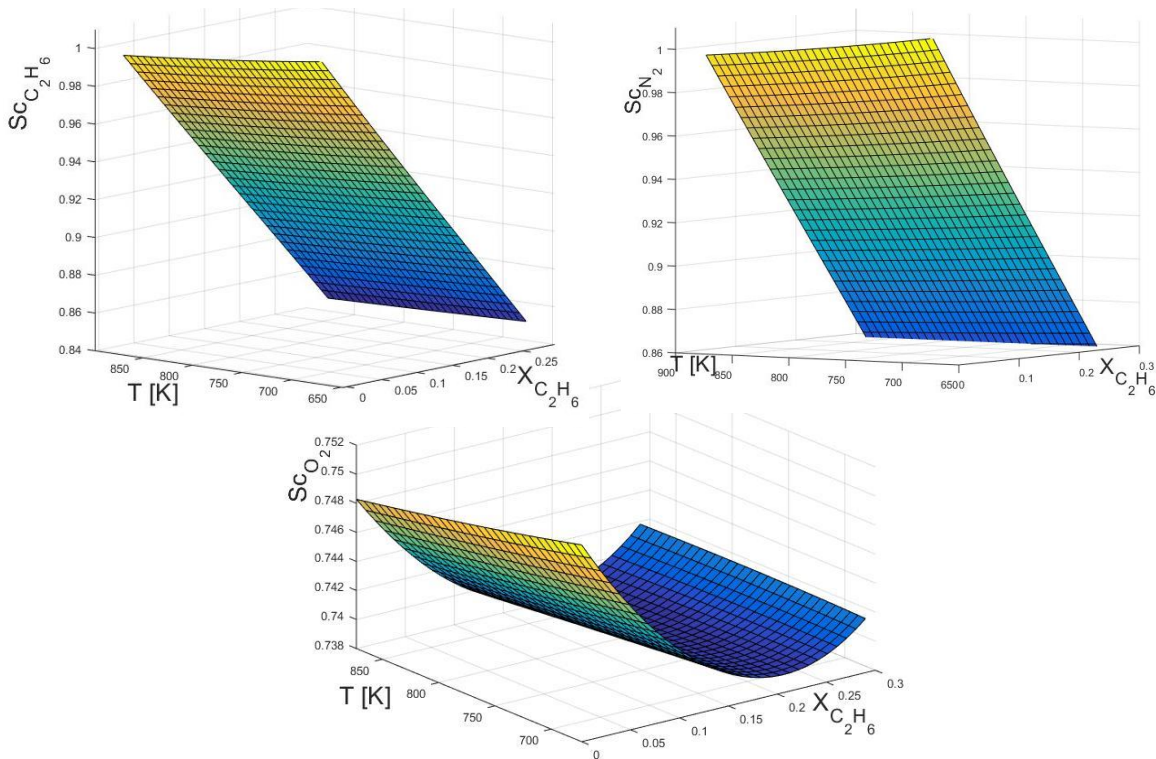


Fig. A2.3 Coeficientes binarios de difusividad de la mezcla para las condiciones de operación: a) Oxígeno, b) Nitrógeno, c) Etano



adimensionales de relevancia. Se observa que el Prandtl prácticamente no tiene variación con la temperatura y en general sólo toma valores –aproximadamente- entre 0.7 y 0.85. A partir de este análisis teórico se obtuvieron intervalos para realizar las simulaciones con confianza de estar, por lo menos, cerca de la realidad.

Apéndice 3: Derivación de coeficientes de transporte a partir de la teoría de capa límite

1. Ecuaciones de movimiento

Nos encontramos en proceso de construcción del modelo que se utilizará en el estudio, los elementos específicos se irán acumulando a lo largo del camino, por ahora no consideraremos el transporte de masa; llegado el momento se hará la típica analogía con calor. Buena parte de esta sección son notas del libro de Schlichting (Boundary-Layer Theory, 1979). Tradicionalmente se parte de las ecuaciones de conservación

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho\nabla \cdot v \quad (\text{A3.11})$$

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = \rho g - \nabla p + \nabla \cdot \tau \quad (\text{A3.12})$$

$$\rho \frac{DT}{Dt} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \beta T \left(\nabla \cdot \frac{Dp}{Dt} \right) + \phi \quad (\text{A3.13})$$

ϕ es la función de disipación

$$\phi = \text{div}(\tau v) - v \text{Div} \tau$$

Se supone que estamos en la región del continuo, que el tensor de esfuerzos es simétrico, que el fluido es isotrópico y newtoniano; que la hipótesis de Stokes es válida y por lo tanto la viscosidad en el bulk se desvanece; que se cumple el principio de estado local, es decir, que se puede caracterizar el estado termodinámico local solamente con dos variables de estado; que se cumple la ley de Fourier para el vector del flux de calor. Por el momento no se consideran fuentes de calor.

Tenemos cinco incógnitas: p, T y las tres componentes del vector velocidad. Adimensionalizamos usando cantidades de referencia y resulta en

$$\frac{D\rho^*}{Dt} = -\rho^* \nabla^* \cdot v^*, \quad (\text{A3.14})$$

$$\rho^* \frac{Dv^*}{Dt^*} = \frac{1}{Fr^2} \rho^* g - \nabla^* p^* + \frac{1}{Re} \nabla^* \cdot \tau^*, \quad (\text{A3.15})$$

$$\rho^* \frac{DT^*}{Dt^*} = \frac{1}{RePr} \nabla^* \cdot (\lambda^* (\nabla^* T^*)) - K_\rho Ec \beta^* T^* \frac{Dp^*}{Dt^*} + \frac{Ec}{Re} \phi^*, \quad (\text{A3.16})$$

donde el superíndice * implica que se ha adimensionalizado. Las coordenadas espaciales se transforman en variables adimensionales utilizando una longitud característica, como el largo de una placa o el radio de una esfera; la velocidad y la temperatura de igual forma con alguna cantidad correspondiente y característica como los valores de estas variables en la corriente libre, V y T_e ; a las cantidades de presión P y τ les corresponde usualmente el doble de la cabeza dinámica ρV^2 ; el resto son propiedades del fluido.

1.1. Leyes de similitud

Al traducir las ecuaciones en variables adimensionales naturalmente aparecen cinco cantidades de relevancia:

Reynolds	$Re = \frac{\rho_R V l}{\mu_R}$	(A3.17)
----------	---------------------------------	---------

Froude	$Fr = \frac{V}{\sqrt{gl}}$	(A3.18)
--------	----------------------------	---------

Prandtl	$Pr = \frac{\mu_R C_{pR}}{\lambda_R} = \frac{\nu_R}{\alpha_R}$	(A3.19)
---------	--	---------

Eckert	$Ec = \frac{V^2}{C_{pR} T_e}$	(A3.20)
--------	-------------------------------	---------

Expansión térmica	$K_\rho = -\beta_R T_e$	(A3.21)
----------------------	-------------------------	---------

Los sistemas de flujo pueden considerarse geoméricamente similares con respecto a los cuerpos adyacentes al fluido, más si estas cantidades adimensionales son idénticas se trata de un sistema físicamente similar. En general, la solución de las cinco incógnitas, $p, T, v = (v_x, v_y, v_z)$, se puede obtener planteando los balances de conservación y las ecuaciones de estado correspondientes; y viceversa si se conocen las distribuciones de presión, temperatura y velocidad pueden encontrarse relaciones entre las cantidades características. Es por esto que a estas cantidades se les llama parámetros de similitud. Nótese que los números de Prandtl y de expansión térmica son tan solo propiedades del fluido, no dependen del flujo sino sólo del estado de referencia.

Es lógico que la solución de las ecuaciones de movimiento adimensionales dependa de las coordenadas adimensionales de posición y otras cantidades adimensionales (parámetros de similitud):

$$v^* = f_1(r, Re, Fr, Pr, Ec, K_\rho)$$

$$p^* = f_2(r, Re, Fr, Pr, Ec, K_\rho)$$

$$T^* = f_3(r, Re, Fr, Pr, Ec, K_\rho)$$

$$c_f = f_4(r, Re, Fr, Pr, Ec, K_\rho)$$

$$Nu = f_5(r, Re, Fr, Pr, Ec, K_\rho)$$

Se puede reducir aún más el número de cantidades características investigando el comportamiento asintótico de las soluciones para valores muy grandes o muy pequeños. Por ejemplo $Re \rightarrow 0$ y $Re \rightarrow \infty$, que justo es la técnica que aplica la teoría de capa límite y por lo que se reconoce como una teoría asintótica. Repárese en las aplicaciones técnicas que involucran estos regímenes de flujo, un Re muy bajo podría encontrarse en la vida microscópica, uno muy alto está presente en las regiones donde se concentran cambios viscosos que son muy frecuentes en la ingeniería de procesos.

Debido a la naturaleza del fenómeno sólo son de interés para el presente estudio los números de Reynolds y Prandtl, y se añadirá el de Schmidt junto con las ecuaciones de conservación de especies químicas. Recordemos que el número de Reynolds es la razón entre fuerzas inerciales y viscosas. Mientras el de Prandtl es una relación entre difusividades térmica y de momentum; fenomenológicamente es una medida directa de la razón entre el flux de momentum y de calor, por lo tanto, es una medida relativa de ambas capas límite.

En otros términos, se pueden definir otras cantidades adimensionales de interés, para nuestro caso el coeficiente de fricción

$$c_{f,x} = 2 \frac{\tau_0(x)}{\rho V^2} \quad (A3.22)$$

y el coeficiente local de transferencia de calor, o número local de Nusselt

$$Nu_x = \frac{q_0(x)}{\lambda_R (T_w - T_\infty)} \quad (A3.23)$$

En el cómputo de los valores de los valores en la superficie sólida de $\tau_0(x)$ y $q_0(x)$ es dónde juega un papel esencial la capa límite.

1.2. Aclaraciones: Capa límite de Blasius

A manera de ejemplo tomaremos el caso para el cual Blasius (1950) obtuvo solución analítica y ha sido ampliamente distribuido; con esto se espera aclarar la noción de transformación similar. El

caso describe el transporte de momentum en dos dimensiones y estado estacionario de un fluido en torno a un plato de longitud l inmerso de forma paralela a las líneas de flujo. Recordemos que la descripción del flujo está dividida en dos zonas: 1) donde los efectos inerciales dominan y el término viscoso tiende a cero y 2) una delgada capa adyacente a la pared donde la velocidad tiende a cero conforme se acerca a la pared y dominan los términos de fricción. Este caso asume que no hay caída de presión en la dirección del flujo, i.e. flujo potencial constante.

Siguiendo a Prandtl se hace un análisis de orden de magnitud. Dentro de la capa límite cuyo espesor es $\delta_{99} = l$, ocurre prácticamente la totalidad del cambio de la velocidad, es decir, este espesor se define arbitrariamente como el tamaño necesario para que la velocidad alcance el 99% del valor en el flujo potencial. Tomando en cuenta que la ecuación de continuidad debe de presentar el mismo orden de magnitud para sus términos, el sistema original mostrado en las ecs. (A3.14-16) se reduce a las ecuaciones (de Prandtl en estado estacionario):

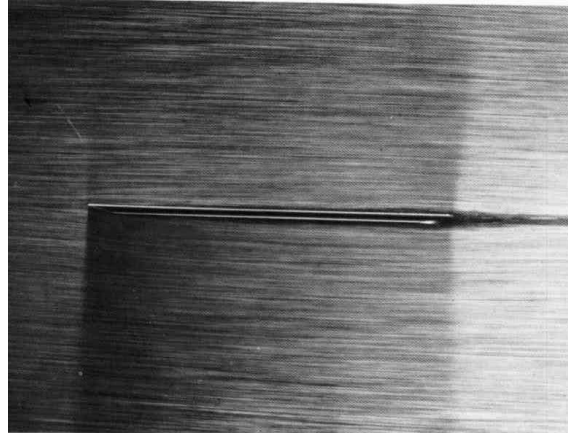


Fig. A3.1 Placa plana con cero incidencia (Dyke, 1982)

$$\frac{\partial u^*}{\partial x^*} + \frac{\partial v^*}{\partial y^*} = 0$$

$$u^* \frac{\partial u^*}{\partial x^*} + v^* \frac{\partial u^*}{\partial y^*} = \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 u^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 u^*}{\partial y^{*2}} \right)$$

$$y^* = 0: \quad u^* = v^* = 0; \quad y^* \rightarrow \infty: \quad u^* = U_\infty$$

Usando la función corriente se puede integrar la ecuación de continuidad

$$u^* = \frac{\partial \psi}{\partial y^*} \quad v^* = -\frac{\partial \psi}{\partial x^*}$$

Además de satisfacer la ecuación de continuidad, con esto se conjuntan las variables dependientes (componentes de la velocidad) en una sola (la función corriente). A continuación, se acostumbra utilizar el principio de similitud mecánica que simplifica el sistema convirtiéndolo en ecuaciones diferenciales ordinarias proponiendo cambio de variable que reduzca el número de variables independientes (coordenadas espaciales) en una nueva que las contenga. Ahora se cuenta con un método generalizado para realizar la transformación (Ochoa-Tapia, J. A.; Valdes-Parada, J. F.; López-Baron, R., 2004; Nagler, 2014) tradicionalmente se conoce la funcionalidad para este ejemplo, Blasius lo hizo con argumentos topológicos, Schlichting la presenta después de conocer soluciones exactas para las ecuaciones de Navier-Stokes.

La transformación de similaridad propone la nueva variable:

$$\eta = y^* \sqrt{\frac{V}{\nu x^*}}$$

Esta nueva variable transforma el espacio del sistema, y se relaciona con las variables antiguas de las siguientes formas

$$u^* = \frac{\partial \psi}{\partial y^*} = \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial y^*} y^* = V f'(\eta)$$

$$v^* = -\frac{\partial \psi}{\partial x^*} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\nu V}{x}} (\eta f' - f)$$

Implícitamente se ha definido la función corriente transformada $f(\eta)$, de la forma

$$\psi = \sqrt{\nu x^* V} f(\eta)$$

Después de la transformación se obtiene la ecuación de Blasius

$$2f''' + f f'' = 0 \tag{A3.24}$$

$$\eta = 0 \quad f = f' = 0 \quad \eta \rightarrow \infty \quad f' = 1$$

La tilde se usa para designar diferenciación con respecto a η . Tenemos ahora una ecuación diferencial ordinaria no lineal de tercer orden que con sus tres respectivas condiciones a la frontera; se cuenta con condiciones suficientes para determinar la solución que se resume en la *Tabla A3.1* y en la *Fig. A3.2*.

Tabla A3.1 Solución para la ecuación de Blasius

η	f	$f' = u/V$	f''
0	0.00000	0.00000	0.33206
1	0.16557	0.32978	0.32301
2	0.65003	0.62977	0.26675
3	1.39682	0.84605	0.16136
4	2.30576	0.95552	0.06423
5	3.28329	0.99155	0.01591
6	4.27964	0.99898	0.00240
7	5.27926	0.99993	0.00022
8	6.27924	1.00000	0.00001

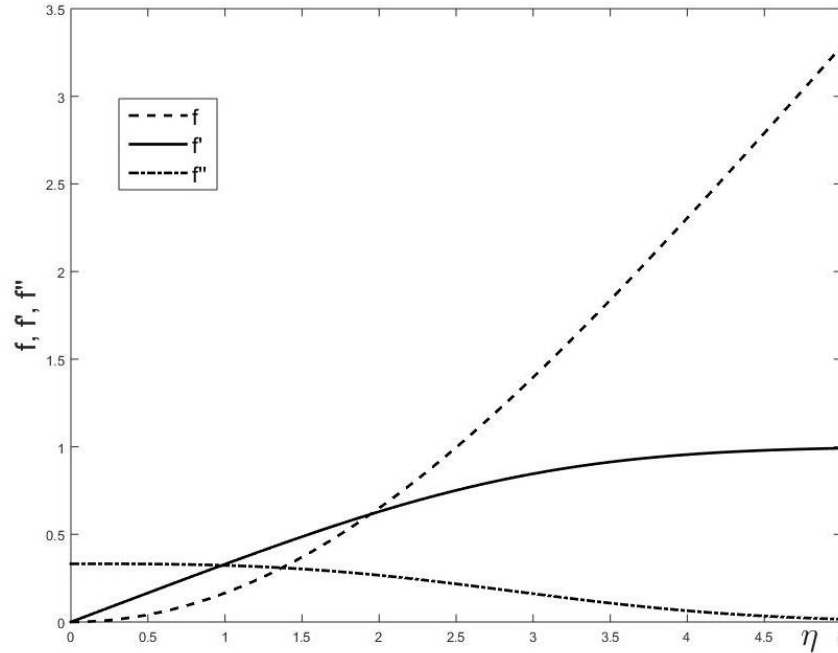


Fig. A3.2 Perfiles de flujo en términos de las funciones de corriente adimensionales y sus derivadas, para el caso estudiado por Blasius.

1.2.1. Factores de fricción

Retomemos el análisis dimensional hecho arriba, dado que sólo estamos tratando con momentum adelantamos que el único parámetro de similitud será el número de Reynolds. Se dijo que P y τ se pueden adimensionalizar con el doble de la cabeza dinámica, o sea

$$P^* = \frac{P}{\rho V^2 A} \quad \text{y} \quad \tau^* = \frac{\tau}{\rho V^2 A}$$

La fuerza que actúa sobre un cuerpo es la integral superficial de todos los esfuerzos, normales y tangenciales, que actúan sobre él. Si F es la componente de la fuerza resultante en cualquier dirección, debe de ser posible escribir un coeficiente adimensional de la forma $F/l^2 \rho V^2$, siendo l una longitud característica del sistema. Entonces, se puede escoger a conveniencia un área característica de relevancia A , e.g. el área frontal o expuesta al flujo². Entonces, el coeficiente adimensional sería de la forma $F/A \rho V^2$. El análisis dimensional nos lleva a concluir que para dos sistemas geoméricamente similares este coeficiente sólo puede depender de alguna combinación de las cantidades V, l, ρ y μ que genere un grupo adimensional, i.e. el número Reynolds (Schlichting, 1979).

La fuerza resultante tiene dos componentes, uno paralelo a la velocidad inicial previa perturbaciones que es llamado arrastre D (drag), y uno perpendicular a aquella dirección llamado empuje L (lift) Entonces los coeficientes adimensionales para el empuje y el arrastre son

² Para el caso de una esfera $A = \pi d^2/4 = \pi r^2$

$$C_L = 2 \frac{L}{\rho V^2 A} \quad \text{y} \quad C_D = 2 \frac{D}{\rho V^2 A}$$

si se toma como cantidad característica la cabeza dinámica $\rho V^2/2$, en lugar del doble de esta cantidad. Siguiendo, la fuerza de arrastre sería

$$D = b \int_{x=0}^l \tau_0 dx \quad (A3.25)$$

Donde b es el ancho de la placa y l el largo. Los esfuerzos de corte en la pared están dados por

$$\tau_0(x) = \mu \left(\frac{du}{dx} \right)_{y=0} = \mu V \sqrt{\frac{V}{\nu x}} f''(0)$$

En la tabla 1 se sobreó el valor de $f''(0) = 0.33206$, ahora evaluamos

$$\frac{1}{2} c_f = \frac{\tau_0(x)}{\rho V^2} = 0.33206 \sqrt{\frac{\nu}{Vx}} = \frac{0.33206}{\sqrt{\text{Re}}}$$

Y sustituimos en (15)

$$D = b \mu V \sqrt{\frac{V}{\nu}} f''(0) \int_{x=0}^l \frac{dx}{\sqrt{x}} = 2 f''(0) b V \sqrt{\mu \rho l V} \quad (A3.26)$$

Y dado que ay que considerar las dos caras

$$2D = 4 f''(0) b \sqrt{\mu \rho l V^3}$$

El arrastre aumenta con la raíz cuadrada de la longitud del plato. Esto quiere decir que la contribución al arrastre en la región lejos del borde de impacto va disminuyendo con esa proporcionalidad, así como va disminuyendo el esfuerzo cortante en la pared con forme avanza x . Finalmente, el coeficiente local queda

$$c_f = \frac{2D}{\frac{1}{2} \rho b l V^2} = \frac{1.32824}{\sqrt{\text{Re}_l}}$$

Dado que estamos en régimen laminar, para este caso el análisis es válido para $5 \times 10^5 \leq \text{Re}_l = Vl/\nu \leq 10^6$. Es decir, que este coeficiente decrece asintóticamente con la raíz cuadrada del Reynolds.

1.3. Aclaraciones: Punto de estancamiento

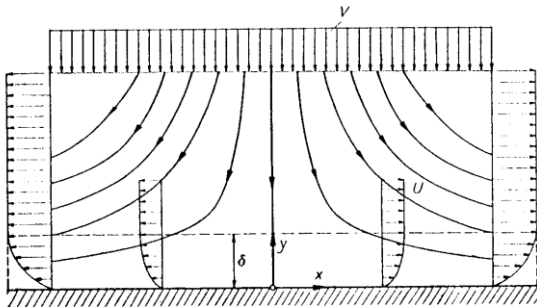


Fig. A3.3 Estancamiento plano

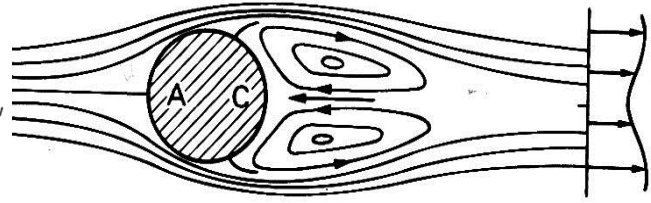


Fig. A3.4 Estancamiento axisimétrico

Se propone analizar las regiones de estancamiento en dos tipos de sistemas mostrados en las Figs. A3.3 y A3.4: El flujo es necesariamente dividido en dos direcciones tras el choque contra un sólido plano o axisimétrico (esfera), generando una región de estancamiento. Hemos de considerar que existe flujo potencial lejos de la pared y que este se puede caracterizar como

$$U = ax ; V = -ay \quad (A3.27)$$

Donde a determina la velocidad de la corriente libre como función lineal de x y y , entonces por definición es una tasa de deformación [T-1]. Usando la ecuación de Bernoulli se puede describir la distribución de presiones como sigue

$$P_0 - P = \frac{\rho}{2}(U^2 - V^2) = \frac{\rho}{2}a^2(x^2 - y^2)$$

Definimos la función corriente

$$\rho u R^j = \frac{\partial \psi}{\partial y} ; \quad \rho v R^j = -\frac{\partial \psi}{\partial x}$$

La cantidad R es alguna coordenada espacial que caracterice al sistema, se ha elegido esta letra dado que tratándose de una esfera designaría el radio de la curvatura en la zona de estancamiento. Siendo $f(\eta)$ la función corriente adimensional $\psi = \sqrt{av} f(\eta)$, y la coordenada espacial transformada

$$\eta = \sqrt{\frac{a}{v}} y ,$$

la ecuación de movimiento transformada con sus respectivas condiciones a la frontera queda

$$f''' + f f'' + \frac{1}{2} f (1 - f'^2) = 0$$

$$\eta = 0 \quad f = f' = 0 \quad \eta \rightarrow \infty \quad f' = 1$$

Expresadas de esta forma no es evidente que las condiciones a la frontera vienen de impermeabilidad en la pared de $v(x, 0) = 0$ $f = 0$, no deslizamiento $u(x, 0) = 0$ $f' = 0$ y dado que debe de existir continuidad en los perfiles conforme $\eta \rightarrow \infty$, $u(x, \eta)$ tiende suavemente hacía $U(x, y)$ y por ende $f' = 1$. A continuación, se muestran los cálculos para este problema,

Tabla A3.2 Soluciones para estancamiento plano y axisimétrico

η ó $\zeta\sqrt{2}$	Est. Plano			Est. Axisimétrico		
	f	$f' = u/V$	f''	f	$f' = u/V$	f''
0	0.0000	0.0000	1.2326	0.0000	0.0000	1.3119
0.2	0.0233	0.2266	1.0345	0.0126	0.1755	1.1706
0.4	0.0881	0.4145	0.8463	0.0487	0.3311	1.0298
0.6	0.1867	0.5663	0.6752	0.1054	0.4669	0.8909
0.8	0.3124	0.6859	0.5251	0.1799	0.5833	0.7563
1	0.4592	0.7779	0.3980	0.2695	0.6811	0.6283
1.2	0.6220	0.8467	0.2938	0.3717	0.7615	0.5097
1.4	0.7966	0.8968	0.2110	0.4841	0.8258	0.4030
1.6	0.9798	0.9324	0.1473	0.6046	0.8761	0.3099
1.8	1.1689	0.9568	0.1000	0.7313	0.9142	0.2314
2	1.3620	0.9732	0.0658	0.8627	0.9423	0.1676
2.2	1.5578	0.9839	0.0420	0.9974	0.9623	0.1175
2.4	1.7553	0.9906	0.0260	1.1346	0.9761	0.0797
2.6	1.9538	0.9946	0.0156	1.2733	0.9853	0.0523
2.8	2.1530	0.9970	0.0090	1.4131	0.9912	0.0331
3	2.3526	0.9984	0.0051	1.5536	0.9950	0.0203
3.2	2.5523	0.9992	0.0028	1.6944	0.9972	0.0120
3.4	2.7522	0.9996	0.0014	1.8356	0.9985	0.0068
3.6	2.9521	0.9998	0.0007	1.9768	0.9992	0.0037
3.8	3.1521	0.9999	0.0004	2.1182	0.9996	0.0020
4	3.3521	1.0000	0.0002	2.2596	0.9998	0.0010
4.2	3.5521	1.0000	0.0001	2.4010	0.9999	0.0005
4.4	3.7521	1.0000	0.0000	2.5424	1.0000	0.0002
4.6	3.9521	1.0000	0.0000	2.6838	1.0000	0.0001

Adviértase la diferencia entre los valores de f''_w para el sistema plano con respecto al axisimétrico

$$c_{f,pl} = \frac{4.9303}{\sqrt{Re_l}} \quad , \quad c_{f,axi} = \frac{5.2478}{\sqrt{Re_l}}$$

2. Ecuaciones de capa límite extendidas a calor y masa

Considerando régimen estacionario y laminar en dos dimensiones, las ecuaciones de conservación son

$$\frac{\partial u^*}{\partial x^*} + \frac{\partial v^*}{\partial y^*} = 0 \quad (\text{A3.28})$$

$$u^* \frac{\partial u^*}{\partial x^*} + v^* \frac{\partial u^*}{\partial y^*} = -\frac{\partial p^*}{\partial x^*} + \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 u^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 u^*}{\partial y^{*2}} \right) \quad (\text{A3.29})$$

$$u^* \frac{\partial v^*}{\partial x^*} + v^* \frac{\partial v^*}{\partial y^*} = -\frac{\partial p^*}{\partial x^*} + \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 v^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 v^*}{\partial y^{*2}} \right) \quad (\text{A3.30})$$

$$u^* \frac{\partial T^*}{\partial x^*} + v^* \frac{\partial T^*}{\partial y^*} = \frac{1}{\text{RePr}} \left(\frac{\partial^2 T^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 T^*}{\partial y^{*2}} \right) \quad (\text{A3.31})$$

Las condiciones a la frontera se discutirán más adelante, basta con mencionar que en general, son tipo Dirichlet fuera de las capas límite, asumiendo que se conocen los valores de las variables de estado en la corriente libre, así como en algunas ocasiones en la pared: impermeabilidad, no deslizamiento, perfiles conocidos. Alternativamente en la pared, es posible establecer condiciones a la frontera tipo Neumann al determinar los fluxes en dicha región, como en el caso de ocurrencia de reacción.

Tras realizar el análisis de órdenes de magnitud desaparecen los términos de las segundas derivadas en la coordenada transversal junto con toda la ecuación de movimiento en la misma dirección; esto implica que no existe cambio transversal en la presión.

$$\frac{\partial u^*}{\partial x^*} + \frac{\partial v^*}{\partial y^*} = 0 \quad (\text{A3.32})$$

$$u^* \frac{\partial u^*}{\partial x^*} + v^* \frac{\partial u^*}{\partial y^*} = -\frac{\partial p^*}{\partial x^*} + \frac{1}{\text{Re}} \frac{\partial^2 u^*}{\partial y^{*2}} \quad (\text{A3.33})$$

$$u^* \frac{\partial T^*}{\partial x^*} + v^* \frac{\partial T^*}{\partial y^*} = \frac{1}{\text{RePr}} \frac{\partial^2 T^*}{\partial y^{*2}} \quad (\text{A3.34})$$

$$u^* \frac{\partial C^{s*}}{\partial x^*} + v^* \frac{\partial C^{s*}}{\partial y^*} = \frac{1}{\text{ReSc}} \frac{\partial^2 C^{s*}}{\partial y^{*2}} \quad (\text{A3.35})$$

De esta forma es claro el efecto que tienen las distintas cantidades adimensionales. El Reynolds es el único que determina los perfiles de velocidad, el cual debido a los gradientes convectivos afectará a los otros perfiles (temperatura y concentraciones). Los balances de calor y materia son análogos, por lo tanto los perfiles topológicamente similares (en función de las condiciones a la frontera) se distinguen según sus cantidades características correspondientes, el Prandtl y el Schmidt. Para apreciar el efecto que tienen los números adimensionales véanse las *Figs. A3.5 y A3.7*.

En ambos casos el Reynolds es el mismo por lo que los perfiles de velocidad son idénticos, así también el Prandtl y por lo tanto los perfiles de temperatura. Con un Schmidt 100 veces menos grande, la figura 5 muestra lo análogo a una mayor penetración o consumo, el perfil de concentraciones está muy por debajo del lugar que ocupa en la *Fig. A3.5*. Análogo al Prandtl, el número de Schmidt es la razón entre el flux de momentum y el flux másico.

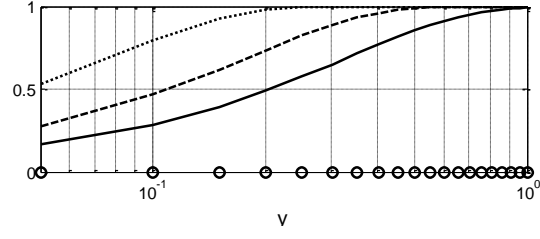
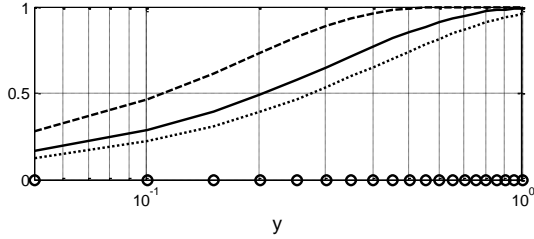
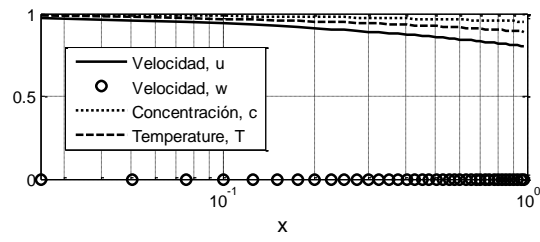
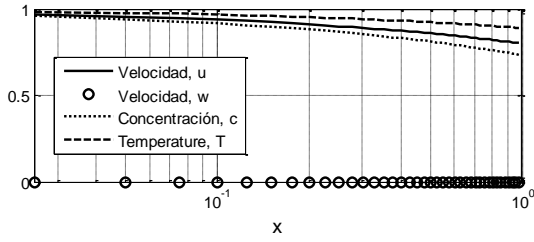


Fig. A3.5 Perfiles espaciales $Re=10$; $Sc=50$; $Pr=5$; Fig. A3.6 Perfiles espaciales $Re=10$; $Sc=0.5$; $Pr=5$

Un Pr o un Sc grande implica que la densidad de flujo de momentum domina sobre el flux de calor o másico. Entendiendo estas cantidades como comparaciones de tiempos característicos, consecuentemente el espesor de la capa límite másica δ_m y el térmico δ_t se harán pequeños conforme crese su cantidad característica correspondiente. De esto que con una relación $Pr < Sc$ se dé que $\delta_t > \delta_m$.

2.1. Fundamentos extendidos

Esta sección extiende los fundamentos teóricos con la finalidad de esclarecer las definiciones de cantidades relevantes derivadas de la teoría de la capa límite como los espesores y coeficientes de transporte. La capa límite de Blasius, es decir, la capa límite laminar que se forma en torno a una placa plana a cero grados de incidencia y de longitud l , se sigue usando como ejemplo base, cuyo espesor había sido definido como

$$\delta_{99} = \eta_{99} \sqrt{\frac{a}{\nu}}$$

La fuerza de inercia es proporcional a $\rho U_\infty^2 / x$ mientras que la fuerza de fricción es proporcional a $\mu U_\infty / \delta^2$. En el borde de la capa límite estas fuerzas se igualan y resolviendo para el espesor

$$\delta : \sqrt{\frac{\mu x}{\rho U_\infty}} = \sqrt{\frac{\nu x}{U_\infty}}$$

Es necesario un factor numérico para obtener una igualdad. La solución exacta de Blasius es

$$\delta_{99}(x) = 5 \sqrt{\frac{\nu x}{U_\infty}}$$

También se puede definir un espesor adimensional usando como cantidad característica el largo de la placa

$$\frac{\delta_{99}(x)}{l} = \frac{5}{\sqrt{Re_l}} \sqrt{\frac{x}{l}}$$

El espesor de la capa límite es una función de x monótonicamente creciente. Pero la arbitrariedad de esta cantidad deja en detrimento el entendimiento de la mecánica de fluidos. En este tenor es más apropiado definir espesor de desplazamiento δ_1 , que nos indique la distancia que se han desplazado las líneas de flujo en la corriente libre por la capa límite

$$\delta_1 = \frac{1}{U} \int_0^{\infty} (U - u) dy$$

Este efecto de la capa límite es debido a la viscosidad: la velocidad es “empujada” de la pared al flujo exterior. Dicho de otra forma, el espesor de desplazamiento es una medida de la diferencia en flux volumétrico entre el flujo potencial y el viscoso. Siguiendo con el ejemplo

$$\frac{\delta_1(x)}{l} = \frac{1.721}{\sqrt{\text{Re}_l}} \sqrt{\frac{x}{l}}$$

Es decir, para este caso el espesor de desplazamiento es aproximadamente una tercera parte del espesor de la capa límite.

En la siguiente tabla (Hoffmann, Chiang, Siddiqui, & Papadakis, 1996), se extienden y se sintetizan los espesores de interés:

Espesor de desplazamiento	$\delta_{99} = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{u}{U}\right) dy$	(A3.36)
Espesor de momentum	$\delta_2 = \int_0^{\infty} \frac{u}{U} \left(1 - \frac{u}{U}\right) dy$	(A3.37)
Espesor de energía	$\delta_3 = \int_0^{\infty} \frac{u}{U} \left(1 - \frac{u^2}{U^2}\right) dy$	(A3.38)
Espesor de entalpía	$\delta_t = \int_0^{\infty} \frac{u}{U} \left(\frac{T - T_e}{T_s - T_e}\right) dy$	(A3.39)
Espesor de masa	$\delta_m = \int_0^{\infty} \frac{u}{U} \left(\frac{C - C_e}{C_s - C_e}\right) dy$	(A3.40)

Las otras cantidades de interés, los coeficientes locales de transporte, comenzando por el arriba definido coeficiente de fricción

$$c_f = \frac{2\tau_w}{\rho V^2} = \frac{2f_w'}{\sqrt{\text{Re}_x}}, \quad (A3.31)$$

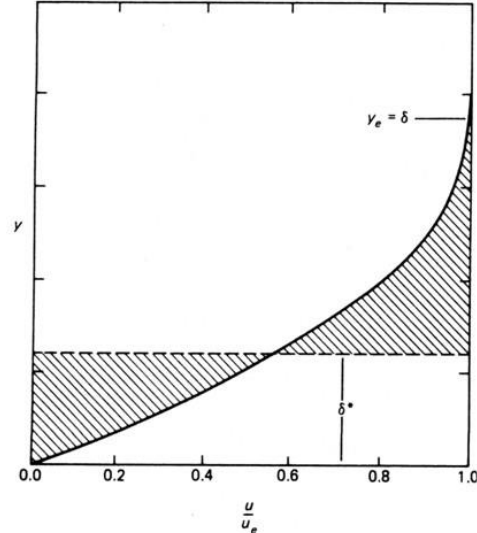


Fig. 5 Comparación entre espesor de capa límite y espesor de desplazamiento (Schlichting 1979)

Es decir, que decrece monótonicamente con x ; se puede ver inmediatamente que presenta una proporcionalidad inversa con respecto al espesor de la capa límite de momentum. La constante de proporcionalidad de nuevo se puede obtener de la solución exacta.

A continuación podemos definir los coeficientes correspondientes para calor y masa son los números locales de Nusselt

$$Nu = -\theta'_w \sqrt{Re_x}, \quad (A3.41)$$

y de Sherwood

$$Sh = -C'_w \sqrt{Re_x}. \quad (A3.42)$$



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00114

Matricula: 2143805638

ESTUDIOS SOBRE CINÉTICA
MATEMÁTICA Y COEFICIENTES DE
MOMENTUM Y CALOR

En la Ciudad de México, se presentaron a las 15:00 horas del día 20 del mes de julio del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES
DR. VICTOR MANUEL RIVERA ARREDONDO
DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA



FAYEZ GABRIEL MUBARQUI GUEVARA
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: FAYEZ GABRIEL MUBARQUI GUEVARA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBADO.

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES

VOCAL

DR. VICTOR MANUEL RIVERA ARREDONDO

SECRETARIO

DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

