

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Estudios sobre difusión multicomponente y reacción química en un medio poroso: Descomposición catalítica del ácido fórmico acoplada a la reacción de desplazamiento del gas de agua.

Tesis que presenta

Iván Domenzain del Castillo Cerecer

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias (Ingeniería Química)

Asesor:

Dr. Héctor Felipe López Isunza

Jurado Calificador

Presidente:

Dr. Jesús Álvarez Calderón

Secretario:

Dr. Héctor Felipe López Isunza

Vocal:

Dr. Eliseo Hernández Martínez

Ciudad de México, Febrero 2017.

**Estudios sobre difusión multicomponente y
reacción química en un medio poroso:**

Descomposición catalítica del ácido fórmico acoplada a
la reacción de desplazamiento del gas de agua.

Tesis que para obtener el grado de Maestro en Ciencias
(Ingeniería Química)

Presenta:

Iván Domenzain del Castillo Cerecer

Asesor:

Dr. Héctor Felipe López Isunza



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00112

Matrícula: 2151801046

ESTUDIOS SOBRE DIFUSIÓN
MULTICOMPONENTE Y REACCIÓN
QUÍMICA EN UN MEDIO POROSO:
DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA
DEL ÁCIDO FÓRMICO ACOPLADA A
LA REACCIÓN DE
DESPLAZAMIENTO DEL GAS DE
AGUA.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 15:00 horas del día 24 del mes de febrero del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JESUS ALVAREZ CALDERON
DR. ELISEO HERNÁNDEZ MARTÍNEZ
DR. HECTOR FELIPE LOPEZ ISUNZA



Ivan D.

IVAN DOMENZAIN DEL CASTILLO CERECER

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: IVAN DOMENZAIN DEL CASTILLO CERECER

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

Aprobar

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

REVISÓ

[Signature]
LIC. JULIO CÉSAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

[Signature]
DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

[Signature]
DR. JESUS ALVAREZ CALDERON

VOCAL

[Signature]
DR. ELISEO HERNÁNDEZ MARTÍNEZ

SECRETARIO

[Signature]
DR. HECTOR FELIPE LOPEZ ISUNZA

RESUMEN

El presente es un estudio teórico y numérico de un sistema hipotético compuesto por dos reactores de tipo tanque agitado interconectados mediante una membrana porosa que permite el intercambio de materia y energía. El caso particular analizado es la descomposición catalítica del ácido fórmico (HCOOH) en fase gas para ambos tanques utilizando distintos catalizadores lo cual da como resultado que en un tanque se produzca H_2 y CO_2 mientras que en el otro CO y H_2O . Se construye un modelo matemático que describe el comportamiento dinámico del sistema basado en la implementación del Dusty Gas Model (DGM), el cual permite describir los mecanismos de transporte producto de las interacciones molécula-molécula así como molécula-pared haciendo uso de los conceptos fenomenológicos de difusión multicomponente, difusión de tipo Knudsen y flujo viscoso. Adicionalmente se considera que el medio poroso tiene una actividad catalítica tal que permite que los productos obtenidos en cada tanque intervengan en una reacción química reversible, la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGSR, por sus siglas en inglés).

Mediante el uso del álgebra y cálculo matricial se introducen expresiones explícitas para los fluxes difusivos multicomponente en balances de materia y energía que permiten tomar en cuenta la dependencia espacial de la matriz de difusividades para el cómputo de perfiles de variables de estado dentro de medios porosos. Este tratamiento matricial es validado a través de la simulación de un experimento de difusión multicomponente llevado a cabo por Duncan y Toor (1962), obteniéndose una desviación relativa aceptable con respecto a las observaciones sin depender de ningún parámetro ajustable.

Hecho lo anterior, se procede al análisis del comportamiento dinámico del sistema para la descomposición del HCOOH . Primeramente se estudia el efecto de los parámetros de diseño del medio poroso sobre el transporte de materia en ausencia de reacción química, posteriormente se procede a estudiar el acoplamiento entre la reacción y el transporte así como los efectos de la temperatura sobre el comportamiento del medio poroso. Para ambos casos se presenta un análisis de la estructura numérica de la matriz de difusividades en puntos seleccionados dentro

del medio poroso que permite ver el acoplamiento e interacción entre los diversos fluxes difusivos de la mezcla.

Los resultados arrojados por la aplicación del DGM al caso particular son comparados con los de un modelo simplificado basado en la ley de Fick. La predicción de fluxes difusivos para las distintas especies en el medio poroso presenta diferencias mínimas entre ambos modelos, no obstante, los fluxes totales de materia así como el desempeño global del sistema presenta grandes diferencias cuantitativas entre los dos modelos, principalmente en la parte transitoria de la operación.

Finalmente es analizado el efecto que tienen algunos parámetros de diseño del medio poroso así como de operación del sistema sobre la evolución dinámica del desempeño (conversión de HCOOH y rendimiento de H₂).

Al ser este un producto final de estudios de maestría en ingeniería química se pretende que sea un ejercicio complejo de abstracción que permita la puesta en práctica de los conocimientos adquiridos así como una reflexión crítica acerca de estos. No obstante, el presente proyecto puede servir de punto de partida para la exploración de un mayor número de sistemas reaccionantes de membrana, ya sea arrojando información para el diseño o bien para la optimización de su desempeño.

Agradecimientos

Antes que nada agradezco enormemente a María Luisa, mi madre, y a mi padre, Flavio Armando, por todo el apoyo y amor que me han brindado y que me ha permitido gozar de una muy feliz existencia, sin ustedes nada.

A mi asesor el Dr. Héctor Felipe López Isunza quien me ha compartido no solo su forma de ver la ingeniería química sino también de ver al mundo. Muchas gracias por tanta paciencia, consejos y charlas. Con los años se ha formado una sólida amistad que ha trascendido ya la verticalidad que es tan usual en las relaciones académicas.

Hago una mención especial para el Dr. Carlos Omar Castillo Araiza (UAM-I) por su invaluable y crítico acompañamiento a lo largo de mis estudios de maestría así como por su férreo compromiso con el trabajo colectivo dentro del grupo de procesos de transporte y reacción en sistemas multifásicos.

A mi gran maestro y amigo el Ing. Uriel Aréchiga le agradezco la ardua labor de humanización y desalienación que realiza dentro del área de ingeniería química de la UAM-I tanto con académicos así como con estudiantes. Gracias por demostrar que la rebeldía no caduca con los años dentro de los corazones.

Quiero agradecer a los Doctores Jesús Álvarez Calderón y Eliseo Hernández Martínez por su detallada lectura, valiosos comentarios y retadoras preguntas. Estoy seguro de que esto no solo contribuirá a la mejora de la calidad de este producto sino que han provocado ya enseñanzas que espero me acompañen a lo largo de mi vida académica.

A Isis, Alicia, Iseo, Lesly, Leo, Dalia, Irene, Lupita. Mujeres que día a día luchan dentro de una estructura hiperpatriarcal dando un muy humano y cálido esfuerzo por el funcionamiento de esta institución.

No quisiera terminar esto sin dedicar unas palabras a la comunidad de la “casita del amor”. Herman@s, de ustedes he aprendido que amistad, solidaridad, sororidad, tolerancia, respeto, trabajo, colectividad y sobre todo amor no son vocablos vacíos en la juventud de este mundo.

ÍNDICE GENERAL

	Página
Nomenclatura y simbología	6
Índice de tablas y figuras	10
1.- Introducción	14
1.1 Motivación y Antecedentes	14
1.2 Descripción del sistema de estudio	15
1.3 Objetivos	17
2.- Marco teórico	18
2.1 Fenómenos difusivos y viscosos	18
2.3 El Dusty Gas Model	22
3.- Metodología	25
3.1 Desarrollo del modelo matemático	25
3.1.1 Tanques	25
3.1.2 Medio poroso	27
3.1.3 Modelo Fickeano	36
3.1.4 Modelo adimensional	37
3.2 Implementación numérica	40
4.- Estudio de la <i>Aplicabilidad</i> del Dusty-Gas model para el caso particular	41

5.- Simulación del experimento de difusión multicomponente de Duncan y Toor	50
6.- Resultados	57
6.1 ¿Qué vemos dentro de los poros?	57
6.1.1 Estudio del transporte a través medio poroso en ausencia de reacción química	58
6.1.1.1 Efecto del radio promedio de poro	59
6.1.1.2 Efecto de la temperatura	67
6.1.1.3 Efecto del espesor de membrana sobre el transporte de materia	72
6.1.1.4 Comparación con modelo Fickeano	73
6.1.2 Estudio del transporte a través del medio poroso con reacción química	76
6.2 ¿Qué observamos en los reactores?	87
6.2.1 Estudio del desempeño global del sistema	87
4.2.1.1 Efecto de los parámetros de diseño sobre el comportamiento de los reactores	88
6.3 Bonus Track: Propuesta de operación oscilatoria	92
7.- Conclusiones	95
6.- Referencias	97

NOMENCLATURA Y SIMBOLOGÍA

Alfabeto Latino

A_c . – Área de transferencia de calor para enfriamiento (m^2).

$a_{cat,j}$. – Área específica del catalizador en el tanque j . (m^2/g).

a_{Th} . – Área interfacial para la transferencia de energía (m^2).

a_v . – Área de transferencia interfacial por unidad de volumen (m^{-1}).

B_0 . – Parámetro de permeabilidad para el medio poroso del DGM (m^2).

Bi^m . – Número de Biot de masa (-).

C_i . – Concentración de la especie i ($\frac{mol}{m^3}$).

$C_{e,i,j}$. – Concentración de entrada de la especie i en el tanque j ($\frac{mol}{m^3}$).

C_p . – Capacidad calorífica volumétrica a presión constante ($\frac{J}{m^3K}$).

$\overline{C_p}$. – Capacidad calorífica a presión constante promedio para la mezcla gaseosa en el tanque j
por unidad de volumen ($\frac{J}{m^3K}$).

D_{ij} . – Elemento de la matriz de difusividades \mathbf{D} ($\frac{s}{m^2}$).

G_{ij} . – Elemento de la matriz \mathbf{G} ($\frac{m}{s}$).

D_{ij} . – Difusividad másica binaria de la especie i en la especie j ($\frac{m^2}{s}$).

D_{Ki} . – Difusividad knudsen de la especie i ($\frac{m^2}{s}$).

D_{Ki} . – Difusividad knudsen efectiva de la especie i ($\frac{m^2}{s}$).

F_j . –Flujo volumétrico en el tanque j $\left(\frac{m^3}{s}\right)$.

h . –Coeficiente interfacial de transferencia de calor $\left(\frac{J}{m^2 s K}\right)$.

J_i . –Flux difusivo molar de la especie i $\left(\frac{mol}{m^2 s}\right)$.

K_0 . –Parámetro geométrico del DGM para el medio poroso (m).

K_1 . –Parámetro morfológico del medio poroso para el DGM (–).

k_G . –Coeficiente global de transferencia de masa $\left(\frac{m}{s}\right)$.

k_{Th}^{ef} . –Conductividad térmica efectiva en el medio poroso $\left(\frac{J}{m s K}\right)$.

L . –Espesor del medio poroso (m).

Le . –Número de Lewis (–).

N . –Flux molar $\left(\frac{mol}{m^2 s}\right)$.

P . –Presión total de la mezcla gaseosa en el medio poroso (Pa).

\hat{R} . –Tasa de reacción por unidad de volumen $\left(\frac{mol}{m^3 s}\right)$.

T . –Temperatura (K).

T_C . –Temperatura del sistema de enfriamiento/calentamiento (K).

t . –Coordenada temporal (s).

U . –Coeficiente global de transferencia de calor con el sistema de enfriamiento $\left(\frac{J}{m^2 s K}\right)$.

V . –Volumen de los tanques (m^3).

x_i . –Fracción mol de la especie i (–).

z . –Coordenada espacial (m).

Alfabeto Griego

β . – Calor adimensional de reacción (–).

Γ_{ij} . – Elementos de la matriz Γ (–).

δ . – Constante de difusividad adimensional (–).

Δ_{ij} . – Elementos de la matriz Δ (–).

ε_j . – Fracción vacía del tanque j .

ΔH . – Entalpía de reacción $\left(\frac{J}{mol}\right)$.

η . – Coeficiente adimensional de transferencia interfacial de calor para el medio poroso (–).

θ_m . – Tasa adimensional de dilución másica inversa (–).

θ_{Th} . – Tasa adimensional de dilución térmica inversa (–).

κ . – Cociente entre capacidades térmicas (–).

$\bar{\kappa}$. – Cociente entre capacidades térmicas promedio de una mezcla gaseosa (–).

$\bar{\mu}$. – Viscosidad de la mezcla gaseosa en el medio poroso (Pa s)

ν_i . – Coeficiente estequiométrico de la especie i .

ξ . – Coordenada espacial adimensional (–).

π . – Coeficiente adimensional de transferencia interfacial de calor para los tanques (–).

ρ . – Presión total adimensional de la mezcla gaseosa (–).

$\rho_{cat,j}$. – Densidad aparente del catalizador en el tanque j $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$.

σ . – Concentración de gas adimensional (–).

τ . – Temperatura del gas adimensional (–).

ν . – Coeficiente global de transferencia de calor adimensional (–).

λ . –Cociente entre tiempos caracterde difusión y reacción (–).

Subíndices

0. –*inicial*.

c. –*Enfriamiento*.

e. –*Entrada*.

i. –*Especie química i –ésima*.

j. –*Tanque agitado j –ésimo*.

m. –*Másica*.

mp. –*Medio poroso*.

r, ref. –*Referencia*.

s. –*Fase sólida*.

T. –*Total*

Superíndices

cat. –*Catalizador*.

ef. –*Efectivo*.

m. –*Másica*.

s. –*Superficial*.

V. –*Viscoso*.

Th. –*Térmica*.

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Clave	Tablas Nombre	Página
5.1	<i>Condiciones iniciales del experimento de Duncan & Toor.</i>	50
6.1	<i>Parámetros de operación y condiciones iniciales para las simulaciones sin WGSR en el medio poroso.</i>	58

Clave	Figuras Nombre	Página
1.1	<i>Vista esquemática del sistema modelado</i>	16
2.1	<i>Representación gráfica de las diferentes interacciones intermoleculares para un sistema ternario.</i>	20
2.2	<i>Regímenes de transporte de materia en función del radio promedio de poro.</i>	21
4.1.1	<i>Interpretación geométrica en dos dimensiones del número de Condición para un problema P dado.</i>	43
4.1.2	<i>Superficie S en el espacio P</i>	43
4.1.3.	<i>Caracterización del número de cifras significativas confiables dentro del espacio de parámetros independientes K_0 y K_1</i>	45
4.1.4	<i>Número de condición de la Matriz D en función del radio promedio de poro para una mezcla equimolar a 1 atm. y 438.15 K.</i>	47
4.1.5	<i>Número de condición de la Matriz D en función de $\frac{\varepsilon}{\tau}$ para una mezcla equimolar a 1 atm. y 438.15 K.</i>	47
4.1.6	<i>Representación gráfica de la matriz D en régimen de Knudsen para una mezcla equimolar a 1 atm. y 438.15 K.</i>	48
4.1.7	<i>Representación gráfica de la matriz D en régimen del continuo para una mezcla equimolar a 1 atm. y 438.15 K.</i>	49
5.1	<i>Celda de difusión de Duncan y Toor</i>	51

5.2	<i>Dinámica de la composición para el sistema de Duncan y Toor.</i>	53
5.3	<i>Representación gráfica de la matriz D para la celda difusión.</i>	55
5.4	<i>Mapeo de la confiabilidad de la solución numérica para los fluxes difusivos en el espacio de parámetros independientes para la mezcla ternaria de Duncan & Toor.</i>	55
5.5	<i>Determinante de la matriz D en función de la composición de la mezcla a 308.35 K.</i>	56
6.1.1	<i>Difusividad efectiva a través del medio poroso en función del radio promedio de poro para la mezcla equimolar a 438.15 K y una atmósfera de presión total.</i>	60
6.1.2a	<i>Perfiles de fracción mol dentro del medio poroso en régimen Knudsen.</i>	61
6.1.2b	<i>Dinámica de las concentraciones adimensionales por especie en los tanques para el caso $r_p = 1 \times 10^{-9} \text{m}$.</i>	62
6.1.2c	<i>Evolución temporal de la presión total en los tanques para el caso $r_p = 1 \times 10^{-9} \text{m}$.</i>	62
6.1.3a	<i>Perfiles de fracción mol dentro del medio poroso en régimen continuo.</i>	63
6.1.3b	<i>Dinámica de las concentraciones adimensionales por especie en los tanques para el caso $r_p = 1 \times 10^{-7} \text{m}$.</i>	63
6.1.3c	<i>Evolución temporal de la presión total en los tanques para el caso $r_p = 1 \times 10^{-7} \text{m}$.</i>	64
6.1.4	<i>Dinámica de los fluxes difusivos promedio por especie en el medio poroso.</i>	66
6.1.5	<i>Dinámica de los fluxes viscosos promedio por especie en el medio poroso</i>	66
6.1.6	<i>Dinámica de los fluxes totales por especie en el medio poroso.</i>	67
6.1.7.	<i>Efecto de la temperatura y presión sobre Cond D</i>	68
6.1.8	<i>Efecto de la temperatura sobre la dinámica de los fluxes difusivos por especie.</i>	69
6.1.9	<i>Dinámica de los fluxes difusivos promedio en la mezcla a distintas temperaturas.</i>	71
6.1.10	<i>Efecto de la temperatura sobre la Dinámica del flux difusivo no – segregativo promedio en el medio poroso.</i>	71

6.1.11	<i>Efecto del espesor de membrana sobre la evolución temporal de la permeabilidad de hidrógeno.</i>	73
6.1.12	<i>Comparación del valor absoluto de los fluxes difusivos promedio por especie entre DGM y modelo Fickeano.</i>	75
6.1.13	<i>Comparación de fluxes totales por especie entre DGM y modelo Fickeano.</i>	75
6.1.14	<i>Efecto del área de membrana sobre la dinámica de la permeabilidad de hidrógeno para el modelo fickeano y el DGM.</i>	76
6.1.15a	<i>Evolución temporal de los perfiles de fracción mol dentro del medio poroso para el caso $\bar{r}_p = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ con reacción química.</i>	78
6.1.15b	<i>Evolución temporal de los perfiles de fracción mol en ambos tanques para el caso $\bar{r}_p = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ con reacción química en la membrana.</i>	78
6.1.16a	<i>Evolución temporal de los perfiles de fracción mol dentro del medio poroso para el caso $\bar{r}_p = 1 \times 10^{-7} \text{ m}$ con reacción química.</i>	80
6.1.16b	<i>Evolución temporal de los perfiles de fracción mol en ambos tanques para el caso $\bar{r}_p = 1 \times 10^{-7} \text{ m}$ con reacción química en la membrana.</i>	80
6.1.17.	<i>Fluxes difusivos y viscosos locales por especie química al interior del medio poroso en régimen Knudsen y continuo.</i>	81
6.1.18.	<i>Evolución temporal de la tasa de reacción local para la WGSR en el medio poroso en régimen Knudsen continuo.</i>	81
6.1.19	<i>Evolución del cociente adimensional entre la tasa de reacción global y el flujo difusivo por especie química dentro del medio poroso en regimen continuo ($\bar{r}_p = 1 \times 10^{-7} \text{ m}$).</i>	83
6.1.20	<i>Efecto del espesor de membrana sobre los perfiles de tasa de reacción total.</i>	84
6.1.21	<i>Perfiles de tasa de reacción para distintas temperaturas.</i>	85
6.1.22	<i>Efecto de la temperatura en los perfiles de tasa de reacción para la WGSR.</i>	85
6.1.23	<i>Tasa global de reacción para el medio poroso en función de la temperatura.</i>	86
6.2.1	<i>Dinámica de la conversión de HCOOH y rendimiento de H₂ para los casos en régimen Knudsen y continuo.</i>	89

6.2.2	<i>Efecto del espesor de membrana sobre la dinámica del rendimiento de H₂ para el régimen de flujo en el continuo.</i>	91
6.2.3	<i>Efecto del espesor de membrana sobre la dinámica del rendimiento de H₂ para el régimen de flujo en el continuo.</i>	91
6.2.4	<i>Comparación de la predicción en el rendimiento de H₂ entre el modelo tipo Fick y el DGM.</i>	92
6.3.1	<i>Comparación entre dinámicas de rendimiento de hidrógeno con alimentación estable y con perturbaciones oscilatorias con período de 1 t_{dif}.</i>	93
6.3.2	<i>Comparación entre dinámicas de rendimiento de hidrógeno con alimentación estable y con perturbaciones oscilatorias con período de 5 t_{dif}.</i>	94

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación y Antecedentes

Recientemente López Isunza y col. (2015) propusieron de manera teórica un sistema de dos reactores continuos de tanque agitado (RCTA) unidos por una membrana porosa con la finalidad de mejorar el rendimiento en la síntesis de aminas quirales mediante el acoplamiento de este tipo de reacciones, altamente limitadas por el equilibrio termodinámico, a alguna otra que utilice como reactivo alguno de los productos que causan inhibición en dichas reacciones de síntesis. En concreto, fue analizado el comportamiento dinámico de la síntesis de aminas quirales utilizando ω -transaminasa como biocatalizador acoplada a la reacción de Oppenauer.

En tal estudio se encontró que el espesor de la membrana es el parámetro con mayor influencia sobre el rendimiento de aminas quirales. Para esto fue implementado un modelo del transporte de materia a través del medio poroso basado en la ley de Fick generalizada con coeficientes efectivos pseudo-binarios de difusividad. A manera de conclusión se afirma la viabilidad del proceso con base en simulaciones numéricas, no obstante, la descripción del transporte a través de medios porosos puede ser aún más rigurosa al incluir información local promedio para la determinación de coeficientes efectivos de difusión con significado físico claro así como las interacciones de la fase fluida con el medio sólido.

El presente trabajo se basa en el estudio de un sistema similar en fase gas y con reacciones químicas de menor complejidad con el objetivo de centrar la atención en el estudio de los mecanismos de transporte de materia y su interacción con el medio sólido, por lo tanto se vuelve necesario partir de la aplicación de un modelo que sustente dichas interacciones con una fenomenología de significado físico evidente cuyo poder predictivo haya sido ampliamente comprobado. Por su parte, el Dusty Gas Model brinda el método efectivo más simple disponible para la descripción rigurosa de la difusión de mezclas gaseosas multicomponente a través de medios porosos en condiciones donde todos los modos de transporte son significativos (Mason y Malinauskas, 1983), además este modelo puede ser aplicado para la descripción del transporte de mezclas en estado líquido al introducir una matriz de no-idealidad para las soluciones así como el concepto del potencial químico como fuerza motriz de los fenómenos difusivos de (Higler y col., 2000), de esta forma la implementación de este marco teórico se vuelve una elección natural.

La revisión de la literatura especializada en el tema muestra que la aplicación del DGM ha sido exitosa para la predicción del comportamiento de múltiples sistemas de interés para la ingeniería química incluso a escala industrial (Elnashaie y Abashar, 1993), sin embargo gran parte de la literatura en el tema se concentra en soluciones para estado estacionario o condiciones isobáricas, lo cual simplifica en gran medida la solución numérica pero no termina por explotar la gran generalidad que el DGM brinda. Para lograr la aplicación de este modelo en balances transitorios de materia y energía dentro de medios porosos es necesario contar con expresiones explícitas para los fluxes difusivos multicomponente de la mezcla gaseosa en cuestión. Varios métodos para sortear este problema fundamental han sido desarrollados previamente (Toor, 1957; Stewart y Prober, 1964), principalmente basados en linealizaciones o procedimientos de promediado que permiten pasar por alto la intrincada estructura de las matrices de difusividades que aparecen en el problema y considerarlas como coeficientes constantes.

En años recientes el DGM ha sido utilizado ampliamente para la simulación del transporte de materia dentro de celdas de combustible de óxido sólido (Suwanwarangkul y col., 2003; Vural y col., 2010) sin embargo en la mayoría de los casos este modelo es implementado para situaciones sobresimplificadas o bajo consideraciones inconsistentes (Bertei y Nicolella, 2015).

1.2. Descripción del sistema de estudio

El prototipo a partir del cual se construye el modelo matemático de este estudio consta de dos reactores continuos de tipo tanque agitado (RCTA) interconectados por un medio poroso. A cada tanque ingresa una corriente gaseosa de solvente inerte (N_2) y ácido fórmico ($HCOOH$), el cual se descompone mediante distintas reacciones; en el tanque 1 se lleva a cabo la reacción de deshidrogenación del $HCOOH$ sobre un catalizador de Cu/Zn , obteniéndose como productos H_2 y CO_2 , reacción moderadamente exotérmica ($-\Delta H_r = 7.38 \text{ Kcal/mol}$) mientras que en el otro se lleva a cabo la deshidratación del $HCOOH$ sobre TiO_2 , reacción ligeramente endotérmica ($-\Delta H_r = -2.45 \text{ Kcal/mol}$), obteniéndose H_2O y CO (Mars y col., 1963). Lo anterior hace necesaria la consideración de un sistema de calentamiento/enfriamiento para ambos reactores.

Los productos de ambas reacciones se ven involucrados en la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGSR) que tiene lugar dentro del medio poroso, recubierto de un catalizador a base de $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Choi y Stenger, 2003). La *figura 1.1* muestra gráficamente el prototipo descrito. Por su parte, la WGSR es una reacción reversible también exotérmica ($-\Delta H_r = 11.32 \text{ kJ/mol}$) cuya constante de equilibrio disminuye exponencialmente cuando la temperatura aumenta.

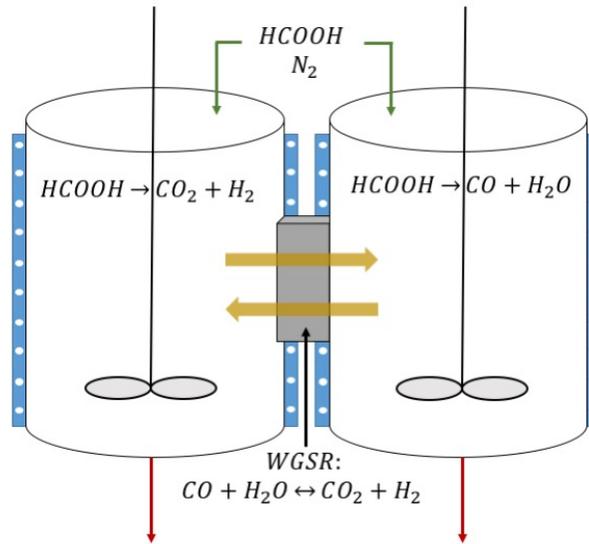


Figura 1.1 Vista esquemática del sistema modelado.

Los tanques tienen un volumen interno de 1 L. y en ellos el catalizador se encuentra depositado en las paredes. Inicialmente, se considera una membrana de un centímetro de espesor y un área de 49 centímetros cuadrados. Posteriormente se estudia el efecto de las dimensiones del medio poroso, tanto en espesor como en área, en el comportamiento dinámico del sistema a escala macroscópica.

Para entender y modelar el transporte de materia y energía a través del medio poroso se recurre al uso del Dusty-Gas Model, el cual considera la matriz sólida del medio poroso como un constituyente adicional de la mezcla gaseosa por lo que las interacciones entre las distintas especies gaseosas y la fase sólida de la membrana son también tomadas en cuenta en la descripción del comportamiento del sistema.

1.3.- Objetivos

General

- Construir un modelo matemático basado en la implementación del DGM que permita describir el comportamiento dinámico del sistema hipotético planteado y que, además, funja como vehículo de entendimiento y caracterización de la interacción entre fenómenos de transporte y de reacción química en medios porosos de manera local con el fin de que pueda ser adaptado para la descripción de otros sistemas reaccionantes de membrana con interés práctico.

Particulares

- Obtener expresiones explícitas para los fluxes difusivos de una mezcla gaseosa multicomponente que puedan ser insertadas dentro de balances transitorios locales de materia y energía para medios porosos.
- Validar el tratamiento matricial local dado a las ecuaciones de difusión multicomponente a través de la simulación de un experimento reportado en la literatura.
- Caracterizar la aplicabilidad del DGM tanto para el sistema en cuestión así como para medios porosos en general en función de los parámetros geométrico-morfológicos del modelo.
- Analizar el comportamiento dinámico del sistema hipotético descrito con respecto a los parámetros geométricos y morfológicos del medio poroso principalmente en la región de transición entre el transporte de materia en régimen de Knudsen y en continuo.
- Comparar cuantitativa y cualitativamente los resultados con los que arroje un modelo basado en la aplicación de la ley de Fick simple (modelo simplificado).
- Estudiar del efecto de los parámetros de diseño del medio poroso sobre la dinámica del desempeño del sistema reaccionante.
- Estudiar el efecto que tienen distintos regímenes de operación transitoria sobre el desempeño del sistema reaccionante.

Capítulo 2

Marco Teórico

“¿Qué tenemos que saber para poder aplicar términos tales como silla, hoja o juego de manera inequívoca sin provocar discusiones?”

Ludwig Wittgenstein.

En esta sección son explicados los conceptos fenomenológicos básicos que serán utilizados en las secciones posteriores. El presente trabajo no pretende ser una discusión ontológica del tema, sino que tiene el objetivo de aplicar conceptos, analogías y metodologías ya desarrolladas a un caso específico con el fin de comprender su naturaleza, así como de fungir como herramienta de entendimiento de los fenómenos presentes. Por tal motivo esta descripción es breve y trata de limitar el uso de lenguaje matemático.

2.1 Fenómenos difusivos y viscosos

Al estudiar un sistema físico en la escala molecular, considerando cada partícula como individual, se presenta el problema de la caracterización del movimiento caótico de moléculas que chocan entre sí. Sin embargo, nuestros sentidos y la mayoría de los instrumentos de medición perciben el comportamiento de una población de moléculas como un todo, esto implica que deben existir algunas propiedades inherentes a la población molecular que, a pesar de su origen caótico, no serán probabilísticas. Por lo tanto, es posible predecir el comportamiento de poblaciones moleculares partiendo de cierto conocimiento del comportamiento de los entes individuales.

La experiencia empírica más básica nos dice que, considerando un sistema que consta de dos o más especies químicas distintas en estado fluido, si se presenta un gradiente espacial de concentración para alguna de las especies existirá un flujo molecular neto de esta de la región de mayor a la de menor concentración molecular. El caso general supone que se presentarán flujos distintos, en magnitud y sentido, para las distintas especies químicas.

Cuando un gran número de moléculas de una especie dada adquieren una velocidad promedio diferente de la velocidad de referencia del sistema se dice que se presenta el fenómeno de la *difusión*, por lo que la velocidad promedio relativa de dicha especie con respecto a la de referencia se conoce como velocidad de difusión. Considerando un plano imaginario de área unitaria, perpendicular a la velocidad de difusión de una especie y que se mueve a la velocidad de referencia del sistema, la magnitud de un vector de flux difusivo es el número neto de moléculas de la especie en cuestión que cruza dicha área por unidad de tiempo, siendo la dirección del flux aquella de la velocidad de difusión. Puede referirse a la difusión como un proceso de *segregación* de especies dado que la diferencia de velocidades con respecto a la de referencia, provoca que la especie en cuestión se separe de una mezcla que se mueve a dicha velocidad (Cunningham y Williams, 1980, pág. 7).

Se conoce como difusión multicomponente al fenómeno que ocurre cuando el flux de un componente de una mezcla se ve influenciado por el gradiente de concentración del resto de los componentes o especies presentes. Fue J. C. Maxwell quien, con base en la teoría cinética, codificó matemáticamente la difusión multicomponente para mezclas gaseosas diluidas como una sumatoria de términos de tipo difusión binaria (Cussler, 1976, pág. 30)

$$-\nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{D_{ij}} (v_i - v_j) \quad [2.1]$$

Donde D_{ij} son coeficientes binarios de difusión, x_i la fracción mol de la especie i y v_i las velocidades de las distintas especies químicas. La **Figura 2.1** muestra una representación de la interacción entre componentes para una mezcla gaseosa que puede ser utilizada para la derivación de las ecuaciones de difusión multicomponente con base en argumentos de transferencia de momento entre pares de moléculas.

Uno de los postulados básicos de la teoría cinética de los gases es que el momento lineal total es conservado en las colisiones binarias entre moléculas, de esto deriva en que para un sistema gaseoso multicomponente desprovisto de *paredes* sólidas el momento total es conservado, es decir, la cantidad de movimiento que pierden las moléculas de un componente de la mezcla es transmitida al resto de los componentes de esta.

Cuando el sistema en cuestión cuenta con paredes sólidas aparecen interacciones más complejas. A nivel molecular ningún sólido puede ser tratado como una superficie sólida, por lo tanto las colisiones entre moléculas y *paredes* serán difusas, provocando una inevitable

pérdida de momento por las moléculas de gas en la dirección de su flujo. Cuando la concentración de gas es muy baja la probabilidad de que una molécula encuentre en su camino a otra puede llegar a ser mucho menor que la probabilidad de que ocurra una colisión de esta con el medio sólido, esta situación se presenta también cuando la separación entre sólidos es mucho más pequeña que la trayectoria libre media de las moléculas, este tipo de interacciones es conocido como colisiones de tipo Knudsen.

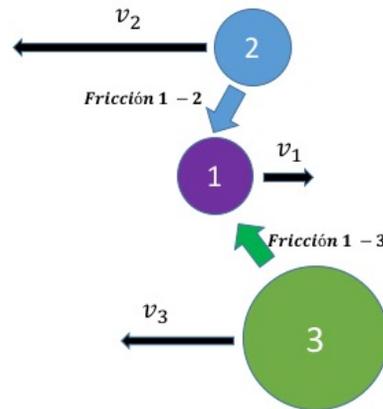


Figura 2.1.- Representación gráfica de las diferentes interacciones intermoleculares para un sistema ternario.

Otro tipo de interacción molécula-pared se da de la siguiente forma: alrededor de cualquier porción de sólido que pueda considerarse como una superficie existe un número enorme de partículas de gas, solo algunas de estas chocarán directamente con la superficie pero, bajo condiciones lejos del vacío, prácticamente todas las moléculas en la vecindad del sólido se *enterarán* de los colisiones molécula-pared vía una serie de sucesivas colisiones molécula-molécula, por lo tanto la pérdida de momento en la dirección de flujo de las moléculas que colisionan con la superficie será transmitida también al resto de las moléculas de la mezcla.

Recapitulando, en sistemas provistos de paredes, tal como los medios porosos, existen tres mecanismos de pérdida de momento en la dirección de flujo para una especie dada (Jackson, 1977, pág. 7):

- 1.- Por transferencia directa a la pared mediante colisiones molécula-sólido (régimen Knudsen).
- 2.- Por transferencia a otras especies como consecuencia de las colisiones

molécula-molécula entre pares de distintas de moléculas.

3.- Por transferencia indirecta a la pared producto de una secuencia de colisiones molécula-molécula (independientemente de las especies que interactúan) que tarde o temprano culminan en una colisión molécula-pared (flux viscoso).

Cuando las dimensiones de los poros son tales que los efectos de las colisiones de tipo Knudsen dominan sobre las intermoleculares se dice que el transporte difusivo de materia ocurre en régimen Knudsen; cuando son las colisiones intermoleculares entre especies las que se presentan con mayor frecuencia, el sistema se encuentra en régimen continuo para el transporte difusivo de materia.

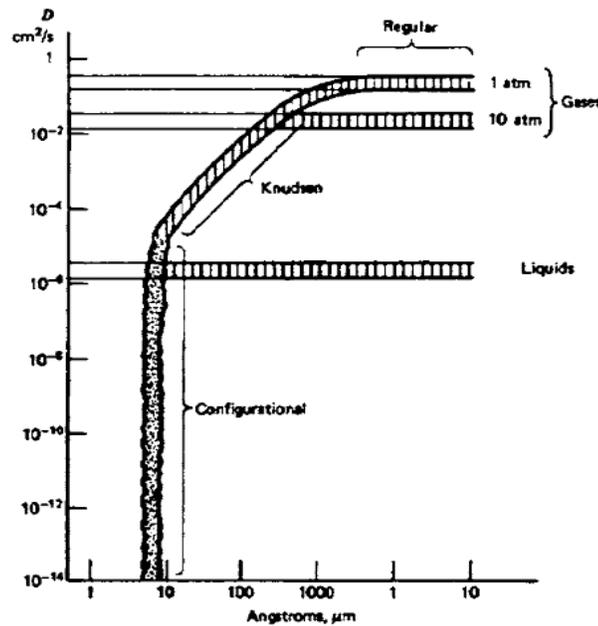


Figura 2.2.- Regímenes de transporte de materia en función del radio promedio de poro.

imagen: (Froment y Bischoff, 1990, pág. 164, tomada de Weisz, 1973).

La **Figura 2.2** relaciona los distintos regímenes de transporte de materia con el radio promedio de poro para catalizadores porosos a través del coeficiente de difusividad efectiva para gases y líquidos. La región Knudsen es aquella donde se observa una relación lineal entre el radio de poro con el valor de difusividad, el régimen continuo ocurre una vez que el radio de poro deja de influir sobre la difusividad dado que dominan las colisiones entre especies químicas. Se observa que entre ambas regiones existe una zona donde la difusividad efectiva varía en forma asintótica con respecto al radio, la cual es conocida como la zona o régimen de transición. El

régimen configuracional es aquel en dónde las dimensiones del poro son del orden de los diámetros moleculares de las especies en cuestión, por lo que en dicha región la hipótesis del continuo deja de ser válida.

Puede verse entonces que la solución de problemas de flujo multicomponente en medios porosos resulta complicada dado que los tres mecanismos mencionados ocurren simultáneamente e incluso de manera entrelazada lo cual puede dar paso a fenómenos emergentes tales como el flux no-equimolar. Para sistemas multicomponente y provistos de paredes, si las masas de los componentes son diferentes, al iniciarse el proceso difusivo multicomponente se genera un incremento de concentración en la región hacia la cual se difunden las especies más ligeras ya que en colisiones molécula-molécula estas adquieren mayor velocidad resultante. El gradiente de presión total desarrollado da lugar al surgimiento de un flux no segregativo, en el sentido de que la mezcla fluye como un continuo, que tiende a disipar dicho gradiente sin embargo, este flux conlleva una pérdida intrínseca de momento con las paredes del medio (mecanismo 3). En algún punto ambos fluxes alcanzan un cuasi estado estacionario que mantiene constante el gradiente de presión generado a pesar de que el flux molecular neto es igual a cero. Este flux emergente puede ser eliminado si el sistema es forzado a permanecer a presión constante por acciones externas, sin embargo esta situación tendrá como resultado un flux neto, puramente difusivo, distinto de cero. Es este flux espontáneo al que se le conoce como flux no-equimolar o flux de deslizamiento difusivo (Cunningham y Williams, 1980, pág. 14). Puede verse que este flux está intrínsecamente ligado a los fluxes difusivos moleculares, siendo el flux difusivo total de una especie la suma del flux difusivo molecular o segregativo más el componente de dicha especie del flux no-equimolar.

El caso más general de flujo de una mezcla gaseosa a través de un medio poroso tiene que considerar fluxes difusivos segregativos, flux no equimolar, viscoso y de tipo Knudsen. Cualquier modelo aceptable de fluxes difusivos en un medio poroso debe ser capaz de capturar todos estos fenómenos (Cunningham y Williams, 1980, pág. 15).

2.2 El Dusty Gas Model

Como ya ha sido mencionado, el presente trabajo se basa en la implementación del DGM en un complejo sistema de dos reactores químicos interconectados a través de un medio poroso. Por lo tanto, es necesario describir los detalles clave de este modelo para entender la forma en

que será manipulado y solucionado.

A principios de la década de los 60's Mason, Evans y Watson llevaron a cabo un estudio de la interdifusión de helio y argón en grafito macroporoso para la comisión de energía atómica de E.U.A. Esto derivó en el desarrollo del DGM para sistemas a presión constante (Evans III y col., 1961) con su posterior generalización a casos no isobáricos un año después (Evans III y col., 1962). La construcción de este modelo se encuentra basada en una idea simple desarrollada por J. C. Maxwell con unos 100 años de antelación, en sus palabras: “Puede suponerse que la acción del material poroso es similar a la de un número de partículas fijas en el espacio que obstruyen el movimiento de las partículas de sistemas móviles”, (Jackson, 1977, pág. 18).

La ilustración física del modelo es aquella de un gas con polvo, en el que las partículas dispersas constituyen el medio poroso. El arreglo de las partículas de polvo es tratado como un componente de la mezcla que consiste de moléculas gigantes y supermasivas e inmóviles cuyo arreglo espacial particular carece de importancia dado que las características geométricas del medio son absorbidas en tres parámetros estructurales implícitos en la definición de los coeficientes de transporte, los cuales son: K_0 o parámetro de Knudsen, una relación entre porosidad, tortuosidad y radio promedio de poro que indica una longitud característica de difusión para el sistema; K_1 , el cociente entre la porosidad y la tortuosidad promedio dentro del medio poroso y; B_0 , una medida de la permeabilidad del medio poroso, proporcional al cuadrado del radio promedio de los poros.

Estos parámetros intrínsecos del medio poroso no dependen de las condiciones de la mezcla que fluye a través de este. La obtención de estos, promediados dentro del volumen del medio, se puede hacer con tan solo unas cuantas mediciones de permeabilidad de un gas puro para un gradiente de presión impuesto. Graficando un flux total normalizado por la caída de presión del medio contra la presión promedio dentro de este se obtiene una línea recta cuya pendiente será proporcional a B_0 y el intercepto a K_0 , (Jackson, 1977, pág. 90). A partir de estos dos, K_1 es fácilmente calculable.

Es el tratamiento de las partículas sólidas como pseudo moléculas gigantes lo que hace posible aplicar los resultados de la teoría cinética de Chapman-Enskog al problema de flujo. Dicha teoría consta de dos partes independientes, hasta el primer orden de aproximación, una parte difusiva, consistente en un conjunto de ecuaciones de Stefan-Maxwell y otra parte

correspondiente a la ecuación de movimiento de la mezcla gaseosa como un todo. Se presume de dicha independencia dado que no existen términos de acoplamiento entre las ecuaciones mencionadas por lo que se supone que la simple aditividad de ambos mecanismos de flujo es válida. No obstante, esto no significa que se suponga que estos mecanismos no interactúen, para casos concretos estas ecuaciones deben ser resueltas de manera simultánea ya que, por ejemplo, la viscosidad de la mezcla es una función de la composición de la mezcla, información que solo puede ser obtenida de la solución de las relaciones de fluxes difusivos (Mason y Malinauskas, 1983, pág. 30).

La aparente independencia del proceso de flujo viscoso permite tratarlo como un problema aislado. Dado que un medio poroso real puede ser abstraído como una red de capilares interconectados, se propone una función de tipo ley de Darcy para la caracterización de este flujo ya que esta se encuentra basada en la solución de Hagen-Poiseuille para un tubo recto en régimen laminar. Por tal motivo el parámetro de permeabilidad debe ser corregido mediante la relación porosidad-tortuosidad de dichos capilares en su definición.

Una de las grandes virtudes de este modelo es que permite solucionar problemas de difusión y flujo viscoso en un medio poroso sin decir nada en específico acerca de su estructura. Este es sin duda uno de los puntos fuertes que permitió el éxito predictivo y la aceptación del modelo por parte de la comunidad científica, ya que hasta el momento de su desarrollo no se contaba con ningún modelo que pudiera incluir satisfactoriamente todos los fenómenos de los que se ha hablado en esta sección. Más aún, las ecuaciones que componen el DGM, las cuales serán vistas en el **capítulo 3**, son válidas desde el régimen Knudsen hasta el continuo, pasando por toda la zona de transición, lo cual le brinda una gran generalidad.

Muchos de los resultados que han sido obtenidos mediante la implementación de este modelo pueden ser descritos también recurriendo a argumentos de transferencia de momento o de trayectorias libres medias, es por esto que el modelo no debe reclamar unicidad, sino que como afirman Mason y col. (1967): “hay que tener claro que el DGM simplemente provee un punto de vista unificado donde el problema aparece en su representación más simple”.

Capítulo 3

Metodología

3.1 Desarrollo del modelo matemático

“La formulación de las ecuaciones de un modelo matemático, ligado a un sistema físico-químico, es usualmente cuestión de expresar las leyes físicas o principios de conservación para un sistema dado en una notación apropiada” (Aris, 1994, pág. 39).

Para este caso se establecen los balances de materia y energía tanto para el medio poroso como para cada uno de los RCTA de acuerdo a las suposiciones que se detallan a continuación.

3.1.1 Tanques

Suposiciones:

- Mezclado ideal (temperatura y concentración homogéneas dentro del volumen de control).
- Se considera la presencia de una sola fase pseudo-homogénea dentro del volumen de reacción.
- Flujo volumétrico de entrada igual al de salida.
- Capacidad calorífica a presión constante de la mezcla de entrada igual a la de la mezcla de salida.
- Se considera que la capacidad calorífica a presión constante efectiva en el interior del volumen de reacción es constante a lo largo del tiempo de operación.
- Se considera a la mezcla gaseosa como una mezcla de gases ideales.

El balance macroscópico de materia del componente i para el tanque j considera la interacción entre los flujos de entrada y salida, la generación o consumo de la especie química por reacción química y la transferencia de materia de dicha especie a través del medio poroso con dirección hacia el otro tanque. Mediante el uso de la simbología antes descrita lo anterior se reduce al siguiente conjunto de ecuaciones.

Balance de materia del componente i para el tanque j :

$$\varepsilon_j V \frac{d}{dt} C_{i,j} = F_j (C_{e,i,j} - C_{i,j}) + V(1 - \varepsilon_j) v_{i,j} \hat{R}_j(C_j, T_j) - V k_G a_v (C_{i,j} - C_{i,j}^s) \quad [3.1.1. a]$$

$$\text{con } j = 1, 2 ; i = 1, \dots, n$$

En la ecuación anterior el primer término del lado derecho corresponde al aporte que tienen el flujo de entrada y salida de material a la acumulación dentro del reactor; el segundo, describe la producción o consumo de materia por reacción química que se lleva a cabo dentro del volumen de los tanques y; el tercero corresponde al flujo volumétrico de la especie i que es intercambiado con el otro tanque a través de la membrana porosa.

El balance macroscópico de energía sobre los tanques considera que la acumulación de energía en el volumen de control dependerá de los flujos de entrada y salida, el intercambio de calor con un sistema de enfriamiento, la generación o consumo de energía térmica por reacción química y el intercambio de energía a través del medio poroso.

Balance de Energía para el tanque j :

$$V C p_j^{ef} \frac{d}{dt} T_j = F_j \overline{C p_j} (T_{ej} - T_j) - U A_c (T_j - T_{cj}) + V (1 - \varepsilon_j) (-\Delta H_j) \hat{R}_j (C_j, T_j) - h a_{Th} (T_j - T_{j,s}) \quad [3.1.1b]$$

Donde $C p_j^e$ representa a una capacidad calorífica a presión constante efectiva por unidad de volumen para cada tanque y es definida como

$$C p_j^{ef} = \varepsilon_j \sum_{i=1}^n C_{i,j} C p_i + (1 - \varepsilon_j) C_s C p_s \text{ y } \overline{C p} = \sum_{i=1}^n C_{i,j} C p_i ; \text{ Con } i = 1, \dots, n \text{ y } j = 1, 2.$$

En el balance de energía descrito por la ecuación [3.1.1b] el primer término del lado derecho corresponde a los flujos de energía térmica por entradas y salidas de material; el segundo, al intercambio térmico con la camisa de enfriamiento/calentamiento; el tercero, a la generación o consumo de energía debido a la reacción química y; el cuarto, al intercambio de energía a través de la membrana porosa mediante un coeficiente de película interfacial.

Las ecuaciones anteriores se encuentran sujetas a las siguientes condiciones iniciales

$$\text{C.I. } @t = 0, C_{i,j} = C_{ij0}; T_j = T_{j0}$$

La tasa de reacción que aparece en las ecuaciones anteriores corresponde a una tasa de reacción por unidad de volumen dentro del medio pseudo-homogéneo que constituye el volumen de reacción. Ambas tasas volumétricas son calculadas en función de expresiones cinéticas reportadas

Para el caso de la deshidrogenación del ácido fórmico se recurre a la siguiente expresión, de tipo Langmuir, reportada para su descomposición sobre Cu/ZnO a 1 bar de presión total, temperaturas en el rango de 130-165°C y fracciones mol de HCOOH entre 0.05 y 0.2 (Van Herwijnen y col., 1980):

$$R_1 = \frac{(5.44 \times 10^{13}) e^{\left(\frac{-35,700}{RT}\right)} p_{HCOOH,1}}{\left[1 + (2.48 \times 10^{12}) e^{\left(\frac{-21,000}{RT}\right)} p_{HCOOH,1}\right]} \left[\frac{mol}{g \cdot s}\right] \quad [3.1.1c]$$

Por lo que

$$\hat{R}_1(\underline{C}_1, T_1) = \rho_{cat,1} R_1(\underline{C}_1, T_1) \quad \left[\frac{mol}{m^3 \cdot s}\right] \quad [3.1.1d]$$

En el tanque 2 se lleva a cabo la reacción de deshidratación del ácido fórmico sobre TiO₂ para la cual se cuenta con la siguiente expresión cinética de primer orden obtenida de datos experimentales entre 150 y 200°C. (Munuera, 1970):

$$R_2 = (4.3 \times 10^{15}) e^{\left(\frac{-10,500 \frac{KCal}{mol}}{RT}\right)} p_{HCOOH,2} \quad \left[\frac{mol}{cm^2 \cdot s}\right] \quad [3.1.1e]$$

Por lo tanto

$$\hat{R}_2(\underline{C}_2, T_2) = a_{cat,2} \rho_{cat,2} R_2(\underline{C}_2, T_2) \quad \left[\frac{mol}{m^3 \cdot s}\right] \quad [3.1.1f]$$

De esta forma, para la descripción del comportamiento de cada tanque se tienen $n+1$ ecuaciones diferenciales ordinarias; una para cada de las n especies químicas y otra para el balance de energía interna además de una ecuación algebraica para cada tanque correspondiente a la ecuación de estado del gas ideal.

3.1.2 Medio Poroso

Para la construcción del modelo de transporte de materia y energía dentro del medio poroso se tomaron en cuenta las siguientes suposiciones:

- Se considera difusión multicomponente entre los componentes de la mezcla gaseosa además de sus interacciones con la matriz sólida (DGM), mediante la corrección de los coeficientes de difusividad binarios, la inclusión de la difusión de tipo knudsen y la adición del flux viscoso para el cómputo del transporte de materia total.

- El transporte ocurre en una sola dirección (coordenada Z).
- Se consideran conductividad térmica y capacidad calorífica efectivas para el transporte de energía a través del medio poroso que engloban el transporte de energía tanto en la matriz sólida así como por la mezcla gaseosa.
- El sólido domina la dinámica de la transferencia de energía dentro del medio poroso por lo que las propiedades térmicas pueden considerarse constantes dentro del volumen de este.
- La suposición del medio sólido como un componente de la mezcla gaseosa permite considerar que la reacción química ocurre en un medio pseudo-homogéneo que engloba matriz sólida y componentes gaseosos.

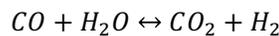
Aplicando un balance de materia sobre un elemento diferencial de volumen dentro del medio poroso (medio pseudo-homogéneo) se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales parciales (Jackson, 1977, pág. 112)

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{J}_i + \underline{N}_T \cdot \nabla x_i = \sum_j (v_{i,j} - x_i \Delta v_j) \hat{\mathcal{R}}_j \quad \text{con } i = 1, \dots, n. \quad [3.1.2.1a]$$

Donde el flux total de cada especie se encuentra compuesto por la suma del flux difusivo total de la especie i más el componente viscoso

$$N_{T_i} = J_i + N_i^V \quad [3.1.2.1b]$$

Se considera que el transporte en el medio ocurre predominantemente en una dirección, además la reacción química que tiene lugar en dicha región (WGSR) obedece a la siguiente ecuación



Al no haber un cambio neto en el número de moles, el sistema [3.1.2.1a] se reduce a la siguiente forma

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial J_i}{\partial z} + N_T \frac{\partial x_i}{\partial z} = v_i \hat{\mathcal{R}} \quad [3.1.2.2a]$$

Sujeto a las siguientes condiciones iniciales y de frontera

Condiciones iniciales

$$@t = 0, \quad C = C_0, \quad C_i = C_{i0}, \quad \text{con } i = 1, \dots, n$$

Condiciones de frontera

$$\text{C.F.1 En } z = 0, \quad (J_i + x_i N_T)|_0 = k_G (C_{i,1} - C_{i,1}^S) \quad [3.1.2.2b]$$

$$\text{C.F.2 En } z = L, (J_i + x_i N_T)|_L = k_G(C_{i,2}^s - C_{i,2}) \quad [3.1.2.2c]$$

Las ecuaciones [3.1.2.2b – c] establecen condiciones de frontera que implican que toda la materia que sale del tanque 1 entra al medio poroso en $Z=0$ y que toda la materia que sale del medio poroso a través de $Z=L$ entra al tanque 2. Para este estudio se considera que el transporte difusivo de materia en las fronteras ocurre siguiendo la ley de Fick (López Isunza y col., 2015) dado que se espera que las interacciones intermoleculares entre especies así como con el medio poroso sean más significativas dentro de todo el volumen del medio poroso, en comparación a las interacciones multicomponente que se presenten en los planos $Z=0$ y $Z=L$. Por lo que el flux difusivo en las fronteras está dado por

$$J_i|_{0,L} = -D_i^{ef} \left. \frac{\partial c_i}{\partial z} \right|_{0,L} \quad [3.1.2.2d]$$

En donde la difusividad efectiva para cada especie es la siguiente

$$D_i^{ef} = \left[\frac{1}{D_{ij}^{ef}} + \frac{1}{D_i^K} \right]^{-1} \quad [3.1.2.2e]$$

Con

$$D_{ij}^{ef} = \frac{1-x_i}{\sum_{i \neq j}^n \left(\frac{x_j}{D_{ij}^{ef}} \right)} \quad [3.1.2.2f]$$

Lo anterior combina la aproximación de Wilke para el cálculo de difusividades binarias efectivas (Wilke, 1950) y la fórmula de Bosanquet para incluir los efectos de tipo Knudsen (Bertei, 2015).

Adicionalmente, se considera que el área disponible para que se lleve a cabo la WGSR en las interfases es muy pequeña con respecto a la superficie reactiva dentro del volumen del medio poroso por lo que la reacción química es omitida de las condiciones de frontera (Thiele, 1939).

El DGM considera que la difusión de la mezcla gaseosa multicomponente dentro del medio poroso obedece a las relaciones de Stefan-Maxwell para fluxes difusivos, además considera también al proceso de difusión de tipo Knudsen como un proceso en serie a la difusión molecular dado que la fuerza motriz para dichos fenómenos es la misma (Jackson, 1977, pág. 15).

$$-C \nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_j J_i - x_i J_j}{D_{ij}^{ef}} + \frac{J_i}{D_i^K} \quad [3.1.2.3]$$

En este caso los coeficientes de difusión \mathcal{D}_{ij}^{ef} y D_i^K corresponden a coeficientes efectivos ya que relacionan a la fase gaseosa con la estructura de la fase sólida en el medio poroso a través de los parámetros estructurales del DGM de la siguiente forma

$$D_i^K = \frac{K_0}{\bar{r}_p} \frac{\mathcal{D}_{K_i}}{x_{n+1}}; \quad \mathcal{D}_{ij}^{ef} = K_1 \left(\frac{\dot{c}}{c}\right) \mathcal{D}_{ij} \quad [3.1.2.4a - b]$$

Con

$$K_0 = \frac{2}{3} K_1 \bar{r}_p; \quad K_1 = \frac{\varepsilon}{\tau} \quad [3.1.2.4c - d]$$

Donde x_{n+1} corresponde a la fracción mol de las partículas de polvo dentro de la pseudomezcla gaseosa de $n+1$ componentes y \dot{c} a la concentración molar total de dicha mezcla (Jackson, 1977, pág. 22).

Para gases a presiones moderadas los coeficientes \mathcal{D}_{ij} que aparecen en las relaciones para fluxes difusivos pueden ser determinados en forma precisa si son reemplazados por los coeficientes difusivos binarios (Stewart y Prober, 1964), estos son calculados a partir de la primera aproximación de Chapman-Enskog basada en la teoría cinética de los gases mediante la siguiente ecuación (Prausnitz y col., 2001, pág. 711)

$$\mathcal{D}_{ij} = \frac{3}{16} \frac{\left[2kT \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}\right)\right]^{1/2}}{n\pi\sigma_{ij}^2\Omega_D} \quad [3.1.2.4e]$$

Donde n representa el número de densidad de moléculas; σ_{ij} , una longitud característica de colisión entre las moléculas de las especies i y j ; Ω_D es la integral adimensional de difusión, una función exclusiva de la temperatura específica para la ley de esfuerzos de colisión intermoleculares elegida.

Una de las grandes virtudes de este planteamiento reside en la evidente interpretación física de los coeficientes binarios como una medida de la magnitud del arrastre friccional ejercido entre pares de moléculas distintas (Taylor y Krishna, 1993, pág. 16), cuestión que no es precisamente válida para mezclas gaseosas de alta densidad o líquidas en las cuales se vuelve necesaria la determinación de los elementos de la matriz de difusividades a través de mediciones experimentales.

Por su parte, D_i^K corresponde al coeficiente efectivo de difusividad de Knudsen calculado a partir de (Jackson, 1977, pág. 10)

$$D_i^K = \frac{K_0 \mathcal{D}_{K_i}}{\bar{r}_p x_{n+1}} = \frac{2\varepsilon\bar{r}_p}{3\tau(x_{n+1})} \left(\frac{8RT}{\pi M_i}\right)^{1/2} \quad [3.1.2.4f]$$

Ahora, agrupando términos comunes en la ecuación [3.1.2.3] se obtiene

$$-C\nabla x_i = \left[\sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \left(\frac{x_j}{\mathcal{D}_{ij}^{ef}} \right) + \frac{1}{D_i^K} \right] J_i - \left[\sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \left(\frac{J_j}{\mathcal{D}_{ij}^{ef}} \right) \right] x_i \quad [3.1.2.5a]$$

$$-C\nabla x_i = D_{ii} J_i - \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n D_{ij} J_j \quad [3.1.2.5b]$$

en donde

$$D_{ii} = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \left(\frac{x_j}{\mathcal{D}_{ij}^{ef}} \right) + \frac{1}{D_i^K}; \quad D_{ij} = -x_i \left(\frac{1}{\mathcal{D}_{ij}^{ef}} \right) \quad [3.1.2.5c - d]$$

Esto permite expresar las n relaciones de fluxes difusivos de la ecuación [3.1.2.3] en forma matricial (Taylor y Krishna, 1993, pág. 21)

$$C\nabla \underline{x} = -\underline{\underline{D}} \underline{J} \quad [3.1.2.6a]$$

Despejando para el vector de fluxes difusivos se obtiene

$$\underline{J} = -C \underline{\underline{D}}^{-1} \nabla \underline{x} \quad [3.1.2.6b]$$

Donde \underline{J} y $\nabla \underline{x}$ son vectores de dimensión n y $\underline{\underline{D}}$ es una matriz de orden $n \times n$ cuyos elementos están dados por las ecuaciones [3.1.2.5c - d]. La ecuación [3.1.2.5b] permite ver como los elementos no-diagonales de la matriz $\underline{\underline{D}}$ son los que guardan la información concerniente a las interacciones multicomponente entre los distintos fluxes difusivos, mientras que los términos de la diagonal representan la dependencia del gradiente de concentración de cada especie con respecto a su propio movimiento.

Sustituyendo [3.1.2.6b] en la expresión para la derivada espacial del vector de fluxes difusivos

$$\frac{\partial \underline{J}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\underline{\underline{D}}^{-1} \frac{\partial \underline{x}}{\partial z} \right) \quad [3.1.2.7a]$$

La matriz $\underline{\underline{D}}$ es una función de la composición de la mezcla y por ende de la coordenada espacial z , por lo tanto es necesario aplicar la regla de derivación del producto a la ecuación [3.1.2.7a]

$$\frac{\partial \underline{J}}{\partial z} = \frac{\partial \underline{D}^{-1}}{\partial z} \frac{\partial \underline{x}}{\partial z} + \underline{D}^{-1} \frac{\partial^2 \underline{x}}{\partial z^2} \quad [3.1.2.7b]$$

La derivada de la inversa de la matriz \underline{D} con respecto a z es (Frazer y col., 1938, pág. 17):

$$\frac{\partial \underline{D}^{-1}}{\partial z} = \underline{D}^{-1} \frac{\partial \underline{D}}{\partial z} \underline{D}^{-1} \quad [3.1.2.6c]$$

Cada elemento de \underline{D} es función de todas las componentes de \underline{x} las cuales, como ya fue mencionado, son función de z . Por lo tanto, para poder obtener la derivada espacial de \underline{D} es necesario aplicar la llamada “regla de la cadena” a cada uno de sus elementos (Michal, 1947, pág. 16)

$$\frac{\partial \underline{D}}{\partial z} = \frac{\partial D_{ij}}{\partial z} = \frac{\partial D_{ij}}{\partial \underline{x}} \frac{\partial \underline{x}}{\partial z} \quad [3.1.2.6d]^1$$

lo cual equivale a

$$\frac{\partial D_{ij}}{\partial \underline{x}} \frac{\partial \underline{x}}{\partial z} = \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial D_{ij}}{\partial \underline{x}} \right)_{1,k} \left(\frac{\partial \underline{x}}{\partial z} \right)_{k,1} \quad [3.1.2.6e]$$

sustituyendo en [3.1.2.7a] se obtiene para cada uno de los componentes del vector de fluxes difusivos

$$\frac{\partial J_i}{\partial z} = -C \left[\sum_{j=1}^n \left(D_{ij} \frac{\partial^2 x_j}{\partial z^2} + G_{ij} \frac{\partial x_j}{\partial z} \right) \right] \quad [3.1.2.7]$$

En donde G_{ij} son los elementos de la matriz definida como

$$\underline{G} = \underline{D}^{-1} \frac{\partial \underline{D}}{\partial z} \underline{D}^{-1} \quad [3.1.2.8]$$

El planteamiento matricial de problemas de difusión multicomponente ha sido ampliamente utilizado, sin embargo se observa que la dependencia espacial de la matriz de difusividades en sistemas distribuidos ha sido sorteada mediante diversas idealizaciones tales como: propuesta de matriz de difusividades constantes, evaluada a condiciones promediadas en la trayectoria de la difusión (Toor, 1957) o, la linealización del problema en torno a valores de referencia correspondientes a promedios espaciales en la región de interés para las variables de estado (Stewart y Prober, 1964), lo cual permite también la consideración de una matriz constante.

¹ (López Isunza, comunicación personal, 2015)

El tratamiento de las relaciones de fluxes difusivos que se presenta en este trabajo permite evaluar $\underline{\underline{D}}$ así como su inversa en cada punto del espacio, de esta forma es posible obtener una expresión explícita para la divergencia del vector de fluxes difusivos de manera local para ser insertada dentro de los balances de materia por especie dentro del medio poroso sin la necesidad de suposiciones adicionales.

Continuando, el DGM considera que el flux viscoso total de materia ocurre en régimen laminar obedeciendo una relación de tipo ley de Darcy (Mason y Malinauskas, 1983, pág. 23), lo cual es válido para flujos con un número de Reynolds de poro menor a la unidad (Bejan y Nield, 2006, pág. 11).

$$N_T^V = - \left(\frac{B_0 p}{\bar{\mu} RT} \frac{\partial p}{\partial z} \right) \quad [3.1.2.9a]$$

La ecuación de estado del gas ideal permite expresar lo anterior como

$$N_T^V = - \frac{B_0}{\bar{\mu}} C \frac{\partial p}{\partial z} \quad [3.1.2.9b]$$

Donde la permeabilidad para un medio poroso con una porosidad y tortuosidad dada se expresa como (Mason y Malinauskas, 1983, pág. 52)

$$B_0 = K_1 \frac{\bar{r}_p^2}{8} \quad [3.1.2.9c]$$

Sustituyendo [3.1.2.7] y [3.1.2.9b] en el balance de materia por especie, ecuación [3.1.2.2a], se obtiene

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} - \sum_{j=1}^n \left[D_{ij}^{-1} \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} + G_{ij} \frac{\partial C_j}{\partial z} \right] - \left(\frac{B_0}{\bar{\mu}} \frac{\partial p}{\partial z} \right) \frac{\partial C_i}{\partial z} = v_i \hat{\mathcal{R}}_{mp} \quad [3.1.2.10a]$$

Haciendo uso de las relaciones constitutivas para los fluxes de materia las condiciones iniciales y de frontera para la transferencia de masa toman la siguiente forma

$$\text{C.I.} \quad @t = 0, C_i = C_{i0}, \text{ con } i = 1, \dots, n$$

$$\text{C.F.1 En } z = 0$$

$$- \left[D_i^{ef} \frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{B_0}{\bar{\mu}} C \frac{\partial p}{\partial z} x_i \right]_0 = k_G (C_{i,1} - C_{i,1}^s) \quad [3.1.2.10b]$$

$$\text{C.F.2 En } z = L$$

$$-\left[D_i^{ef} \frac{\partial c_i}{\partial z} + \frac{B_0}{\bar{\mu}} C \frac{\partial p}{\partial z} x_i\right]_L = k_G(C_{i,2}^s - C_{i,2}) \quad [3.1.2.10c]$$

Ahora se procede a plantear el balance de energía para un medio poroso donde ocurre solo una reacción química (Jackson, 1977, pág. 161)

$$Cp_{mp}^{ef} \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (k_{Th} \nabla T) + \sum_{i=1}^n Cp_i \underline{N}_{Ti} \cdot \nabla T - (-\Delta H_{mp}) \hat{\mathcal{R}}_{mp}(\underline{C}, T) = 0 \quad [3.1.2.11a]$$

Donde $Cp_{mp}^{ef} = \sum_{i=1}^n C_i Cp_i + C_s Cp_s$

En caso unidimensional y considerando una conductividad efectiva constante

$$Cp_m^{ef} \frac{\partial T}{\partial t} - k_{Th}^{ef} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \sum_{i=1}^n Cp_i (J_i + N_i^V) \frac{\partial T}{\partial z} - (-\Delta H_{mp}) \hat{\mathcal{R}}_{mp}(\underline{C}, T) = 0 \quad [3.1.2.11b]$$

Recordando:

$$J_i = - \sum_{j=1}^n \left(D_{ij}^{-1} \frac{\partial C_j}{\partial z} \right); \quad N_i^V = - \frac{B_0}{\bar{\mu}} \frac{\partial p}{\partial z} C_i$$

Sustituyendo las expresiones para flujes por especie en el balance de energía, ecuación [3.1.2.11b], se obtiene

$$Cp_{mp}^{ef} \frac{\partial T}{\partial t} - k_{Th}^{ef} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \sum_{i=1}^n Cp_i \left[\sum_{j=1}^n \left(D_{ij}^{-1} \frac{\partial C_j}{\partial z} \right) + \frac{B_0}{\bar{\mu}} \frac{\partial p}{\partial z} C_i \right] \frac{\partial T}{\partial z} - (-\Delta H_{mp}) \hat{\mathcal{R}}_{mp}(\underline{C}, T) = 0 \quad [3.1.2.11c]$$

Para la transferencia de energía térmica en las fronteras del medio poroso se proponen condiciones de frontera análogas a las que fueron descritas para los balances de materia por especie. El flux de calor (conductivo+convectivo) que sale del tanque 1 ingresa al medio poroso a través de la superficie en $z=0$ y, el flux de calor que sale por $z=L$ es el mismo que entra al tanque 2. De igual manera, se considera que la superficie ofrecida por la interfase para que se lleve a cabo la reacción química es muy pequeña en comparación con la que hay dentro del volumen del medio poroso, por lo que el término de reacción no aparece en las fronteras. De esta forma las condiciones iniciales y de frontera para el balance de energía en el medio poroso se expresan como

$$C.I. \quad @t = 0, \quad T = T_0 \quad [3.1.2.11d]$$

$$En \quad z = 0, \quad -k_{Th}^{ef} \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_0 - \left(\frac{B_0}{\bar{\mu}} C \frac{\partial p}{\partial z} \right)_0 \bar{Cp} T \Big|_0 = h(T_1 - T|_0) \quad [3.1.2.11e]$$

$$En \quad z = L, \quad -k_{Th}^{ef} \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_L - \left(\frac{B_0}{\bar{\mu}} C \frac{\partial p}{\partial z} \right)_L \bar{Cp} T \Big|_L = h(T|_L - T_2) \quad [3.1.2.11f]$$

Queda por explicitar la expresión para la tasa de reacción de la WGSR. Para esto se recurre a una expresión cinética cuya validación haya sido realizada en el mismo rango de temperaturas que las que fueron utilizadas para las reacciones dentro de los tanques agitados. En este caso fue seleccionada una ecuación cinética generada a partir del ajuste de datos experimentales para la WGSR en un catalizador compuesto de Cu/Zn/Al₂O₃ obtenidos a condiciones de 120 a 250 °C (Choi y Stenger, 2003)

$$R_{mp} = (2.96 \times 10^5) e^{\left(\frac{-47,400}{RT}\right)} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{K_{eq}} \right) \left[\frac{mol}{g_{cat} h} \right] \quad [3.1.2.12a]$$

Con la constante de equilibrio dada por

$$K_{eq} = e^{\left(\frac{4,577.8}{T} - 4.33\right)} \quad [3.1.2.12b]$$

Por lo que

$$\hat{\mathcal{R}}_{mp} = \rho_{cat,mp} (1 - \varepsilon_{mp}) R_{mp} \quad [3.1.2.12c]$$

En resumen, el modelo matemático generado consta del siguiente sistema de $3(n+1)$ ecuaciones diferenciales y condiciones de frontera:

Balance de materia para la especie i en el tanque j (n EDO's)

$$\varepsilon_j V \frac{d}{dt} C_{i,j} = F_j (C_{e,i,j} - C_{i,j}) + v_{i,j} (1 - \varepsilon_j) V \hat{\mathcal{R}}_j (C_j, T_j) - V k_G a_v (C_{i,j} - C_{i,j}^s)$$

Balance de energía para el tanque j (1 EDO)

$$V C p_j^{ef} \frac{dT_j}{dt} = F_j \overline{C p_j} (T_{e,j} - T_j) - U A_{Th} (T_j - T_{c,j}) + (1 - \varepsilon_j) V (-\Delta H_j) \hat{\mathcal{R}}_j (C_j, T) - h_m a_{Th} (T_j - T_{j,s})$$

Balance de materia para la especie i en el medio poroso (n EDP's)

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} - \sum_{j=1}^n \left[D_{ij}^{-1} \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} + G_{ij} \frac{\partial C_j}{\partial z} \right] - \left(\frac{B_0}{\bar{\mu}} \frac{\partial p}{\partial z} \right) \frac{\partial C_i}{\partial z} = v_i \hat{\mathcal{R}}_{mp}$$

Balance de energía para el medio poroso (1 EDP)

$$C p_{mp}^{ef} \frac{\partial T}{\partial t_v} - k_T^e \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \sum_{i=1}^n C p_i \left[\sum_{j=1}^n \left(D_{ij}^{-1} \frac{\partial C_j}{\partial z} \right) + \frac{B_0}{\bar{\mu}} \frac{\partial p}{\partial z} C_i \right] \frac{\partial T}{\partial z} = (-\Delta H_{mp}) \hat{\mathcal{R}}_{mp} (C, T)$$

Con las siguientes condiciones iniciales y de frontera

$$C.I. \quad @t = 0 \quad C_{i,j} = C_{ij0}; \quad C_i = C_{i0}; \quad T_j = T_{j0}; \quad T = T_0$$

$$\text{En } z = 0, \quad - \left[D_i^{ef} \frac{\partial c_i}{\partial z} + \frac{B_0}{\mu} C \frac{\partial p}{\partial z} x_i \right]_0 = k_G (C_{i,1} - C_{i,1}^s); \quad (\text{masa})$$

$$-k_T^e \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_0 - \left(\frac{B_0}{\bar{\mu}} C \frac{\partial p}{\partial z} \right)_0 \bar{C}_p T \Big|_0 = h(T_1 - T|_0) \quad (\text{energía})$$

$$\text{En } z = L, \quad - \left[D_i^{ef} \frac{\partial c_i}{\partial z} + \frac{B_0}{\mu} C \frac{\partial p}{\partial z} x_i \right]_L = k_G (C_{i,2}^s - C_{i,2});$$

$$-k_T^e \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_L - \left(\frac{B_0}{\bar{\mu}} C \frac{\partial p}{\partial z} \right)_L \bar{C}_p T \Big|_L = h(T|_L - T_2)$$

3.1.3 Modelo Fickeano

En este apartado se propone la construcción de un modelo de tipo fickeano, donde el flux difusivo de una especie dada depende exclusivamente de su propio gradiente de concentración, esto con la intención de comparar los resultados arrojados por ambos modelos (DGM y Fickeano) y observar bajo qué condiciones la aproximación Fickeana puede presentar una alternativa aceptable para la descripción de la dinámica del sistema.

Una de las ventajas del tratamiento matricial de las relaciones de fluxes difusivos es su fácil manipulación e interpretación física desde los elementos de la matriz de difusividades. Recordando el planteamiento del modelo generado, la matriz \mathbf{D} encierra las interacciones entre todos los pares de especies químicas, guardando las interacciones multicomponente en los términos no-diagonales. Al volver cero los elementos no diagonales de dicha matriz hacemos que el flux de cada especie sea proporcional a su propio gradiente de la siguiente forma

$$J_i = -c D_i^{ef} \nabla x_i \quad [3.1.3.1a]$$

Con

$$D_i^{ef} = \left[\sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \left(\frac{x_j}{\mathcal{D}_{ij}^{ef}} \right) + \frac{1}{D_i^K} \right]^{-1} \quad [3.1.3.1b]$$

De esta forma, el modelo fickeano se completa al sustituir la nueva relación para fluxes difusivos por especie (ecuación [3.1.3.1a]) dentro de los balances de materia y energía para el medio poroso de las ecuaciones [3.1.2.2a] y [3.1.2.11b].

3.1.4 Modelo adimensional

Con el objetivo de facilitar la solución numérica y el tratamiento de los resultados del modelo en este apartado se procede a transformar el modelo propuesto a uno en función de variables adimensionales. En palabras de Rutherford Aris (1994): “Es solo cuando las cantidades han sido adimensionalizadas que sus magnitudes adquieren un significado intrínseco dentro del contexto del modelo” (pág. 60).

Para esto se proponen las siguientes variables adimensionales

$$\sigma_i = \frac{C_i}{C_r}, \quad \rho = \frac{p}{p_r}, \quad t = \frac{t}{t_r}, \quad \tau = \frac{T}{T_r}, \quad \xi = \frac{z}{L}, \quad r_j(\underline{\sigma}, \tau) = \frac{\hat{\mathcal{R}}_j(C_r \underline{\sigma}, T_r \tau)}{\hat{\mathcal{R}}_{r,j}} = \frac{\hat{\mathcal{R}}_j(C_r \underline{\sigma}, T_r \tau)}{\hat{\mathcal{R}}_j(C_r, \underline{x}_r, T_r)}$$

Como puede verse, se propone una tasa de reacción de referencia para cada una de las reacciones presentes en el modelo, estas corresponden a las distintas ecuaciones cinéticas evaluadas a las condiciones de presión, composición y temperatura de referencia.

Sustituyendo las variables adimensionales en el sistema de ecuaciones diferenciales desarrollado se obtiene

$$\varepsilon_j V \frac{C_r}{t_r} \frac{d}{d\tau} \sigma_{i,j} = F_j C_r (\sigma_{e,i,j} - \sigma_{i,j}) + v_{i,j} (1 - \varepsilon_j) V \hat{\mathcal{R}}_{r,j} r_j(\underline{\sigma}, \tau) - V k_G a_v C_r (\sigma_{i,j} - \sigma_{i,j}^s) \quad [3.1.4.1a]$$

$$V C p_j^{ef} \tau_j T_r \frac{d}{d\tau} \tau_j = F_j T_r \overline{C p_j} (\tau_{e,j} - \tau_j) - U A_c T_r (\tau_j - T_{c,j}) + (1 - \varepsilon_j) V (-\Delta H)_j \hat{\mathcal{R}}_{r,j} r_j(\underline{\sigma}, \tau) - h a_{Th} (T_j - T_{j,s}) \quad [3.1.4.1b]$$

$$\frac{C_r}{t_r} \frac{\partial \sigma_i}{\partial \xi} = \frac{t_r C_r}{L^2} \sum_{j=1}^n \left[D_{ij}^{-1} \frac{\partial^2 \sigma_j}{\partial \xi^2} + G_{ij} \frac{\partial \sigma_j}{\partial \xi} \right] + \frac{C_r}{L^2} p_r \left(\frac{B_0}{\mu} \frac{\partial \rho}{\partial \xi} \right) \frac{\partial \sigma_i}{\partial \xi} + v_i \hat{\mathcal{R}}_{r,mp} r_m(\underline{\sigma}, \tau) \quad [3.1.4.1c]$$

$$C p_{mp}^{ef} \frac{T_r}{t_r} \frac{\partial \tau}{\partial \xi} = k_{Th}^{ef} \frac{T_r}{L^2} \frac{\partial^2 \tau}{\partial \xi^2} + \sum_{i=1}^n C p_i \left[\frac{C_r}{L} \sum_{j=1}^n \left(D_{ij}^{-1} \frac{\partial \sigma_j}{\partial \xi} \right) + \frac{B_0}{\mu} \frac{\partial p}{\partial \xi} \sigma_i \right] \frac{T_r}{L} \frac{\partial \tau}{\partial \xi} + \frac{(-\Delta H_{mp}) t_r}{C p_{mp}^{ef} T_r} \hat{\mathcal{R}}_{r,mp} r_{mp}(\underline{\sigma}, \tau) \quad [3.1.4.1d]$$

Proponiendo los siguientes coeficientes de difusividad adimensionales

$$\delta_i^K = \frac{D_i^K}{D_r}; \quad \delta_{ij}^{ef} = \frac{\mathcal{D}_{ij}^{ef}}{D_r} \quad [3.1.4.2a]$$

Se procede a sustituir en la definición de la matriz \underline{D}

$$D_{ii} = \frac{1}{\mathcal{D}_r} \left[\sum_{j=1}^n \left(\frac{x_j}{\delta_{ij}^{ef}} \right) + \frac{1}{\delta_i^K} \right]; \quad D_{ij} = -\frac{x_i}{\mathcal{D}_r} \left(\frac{1}{\delta_{ij}^{ef}} \right) \quad [3.1.4.2b]$$

Ahora, proponiendo matrices adimensionales de difusividades

$$\underline{\underline{\Delta}} = \frac{1}{\mathcal{D}_r} \underline{\underline{D}} \rightarrow \underline{\underline{\Delta}}^{-1} = \mathcal{D}_r \underline{\underline{\Delta}}^{-1} \quad [3.1.4.2c]$$

$$\underline{\underline{G}} = \underline{\underline{D}}^{-1} \frac{\partial \underline{\underline{D}}}{\partial \underline{\underline{x}}} \frac{\partial \underline{\underline{x}}}{\partial z} \underline{\underline{D}}^{-1} = \mathcal{D}_r \underline{\underline{\Delta}}^{-1} \frac{1}{\mathcal{D}_r} \frac{\partial \underline{\underline{\Delta}}}{\partial \underline{\underline{x}}} \left(\frac{1}{L} \right) \frac{\partial \underline{\underline{x}}}{\partial \xi} \mathcal{D}_r \underline{\underline{\Delta}}^{-1} \quad [3.1.4.2d]$$

$$\underline{\underline{\Gamma}} = \underline{\underline{\Delta}}^{-1} \frac{\partial \underline{\underline{\Delta}}}{\partial \underline{\underline{x}}} \frac{\partial \underline{\underline{x}}}{\partial \xi} \underline{\underline{\Delta}}^{-1} \quad [3.1.4.2e]$$

Sustituyendo dichas matrices en las ecuaciones [3.1.4.1c – d] y dividiendo ambos lados de las ecuaciones [–3.1.4.1a – d] por el grupo adimensional que aparece como coeficiente de cada primer término se obtiene

$$\frac{d}{d\mathcal{t}} \sigma_{i,j} = \frac{F_j t_r}{\varepsilon_j V} (\sigma_{e i,j} - \sigma_{i,j}) + \frac{v_{i,j}(1 - \varepsilon_j) R_{r,j} t_r}{\varepsilon_j C_r} r_j(\underline{\underline{\sigma}}_j, \tau_j) - \frac{k_G a_v t_r}{\varepsilon_j} (\sigma_{i,j} - \sigma_{i,j}^s) \quad [3.1.4.1a]$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\mathcal{t}} \tau_j = & \frac{F_j t_r \overline{Cp}_j}{V \overline{Cp}_j^{ef}} (\tau_{e j} - \tau_j) - \frac{UA_c}{V \overline{Cp}_j^{ef}} t_r (\tau_j - T_{c j}) - \frac{(-\Delta H_j)(1 - \varepsilon_j) \hat{\mathcal{R}}_{r,j} t_r}{\overline{Cp}_j^{ef} T_r} r_j(\underline{\underline{\sigma}}_j, \tau_j) \\ & - \frac{h a_{r,h} t_r}{V \overline{Cp}_j^{ef}} (\tau_j - \tau_{j,s}) \end{aligned} \quad [3.1.4.1b]$$

$$\frac{\partial \sigma_i}{\partial \mathcal{t}} = - \left(\frac{t_r}{L^2} \mathcal{D}_r \right) \sum_{j=1}^n \left[\Delta_{ij}^{-1} \frac{\partial^2 \sigma_j}{\partial \xi^2} + \Gamma_{ij} \frac{\partial \sigma_j}{\partial \xi} \right] - \left(\frac{t_r p_r B_0}{L^2 \bar{\mu}} \right) \frac{\partial \rho}{\partial \xi} \frac{\partial \sigma_i}{\partial \xi} + v_i \left(\frac{t_r}{C_r} \hat{\mathcal{R}}_{r,j} \right) r_{mp}(\underline{\underline{\sigma}}, \tau) \quad [3.1.4.3a]$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tau}{\partial \mathcal{t}} = & \left(\frac{k_{Th} t_r}{C_p^{ef} L^2} \right) \frac{\partial^2 \tau}{\partial \xi^2} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_r Cp_i}{C_p^{ef}} \right) \left[\left(\frac{\mathcal{D}_r t_r}{L^2} \right) \sum_{j=1}^n \left(\Delta_{ij}^{-1} \frac{\partial \sigma_j}{\partial \xi} \right) + \left(\frac{B_0 p_r t_r}{\bar{\mu} L} \right) \frac{\partial \rho}{\partial \xi} \sigma_i \right] \frac{\partial \tau}{\partial \xi} \\ & + \left[\frac{(-\Delta H_{mp}) t_r}{C_p^{ef} C_r} \hat{\mathcal{R}}_{r,j} \right] r_{mp}(\underline{\underline{\sigma}}, \tau) \end{aligned} \quad [3.1.4.3b]$$

Sustituyendo también las variables adimensionales en las condiciones de frontera para la transferencia de materia y energía en el medio poroso y multiplicando ambos lados de dichas ecuaciones por $\frac{t_r}{L}$ se obtiene

$$- \left[\left(\frac{\mathcal{D}_r}{L^2} t_r \right) \delta_i^{ef} \frac{\partial \sigma_i}{\partial \xi} + \left(\frac{B_0 p_r}{\bar{\mu} L^2} t_r \right) \frac{\partial \rho}{\partial \xi} \sigma_i \right]_{\xi=0} = \left(\frac{k_G t_r}{L} \right) (\sigma_{i,1} - \sigma_{i,1}^s) \quad [3.1.4.3c]$$

$$- \left[\left(\frac{D_r}{L^2} t_r \right) \delta_i^{ef} \frac{\partial \sigma_i}{\partial \xi} + \left(\frac{B_0 p_r}{\mu L^2} t_r \right) \frac{\partial \rho}{\partial \xi} \sigma_i \right]_{\xi=1} = \left(\frac{k_G t_r}{L} \right) (\sigma_{i,2}^s - \sigma_{i,2}) \quad [3.1.4.3d]$$

Sustituyendo también en las ecuaciones [3.1.2.11e - f]

$$- \left[\left(\frac{k_{Th}^{ef} t_r}{C p_{mp}^{ef} L^2} \right) \frac{\partial \tau}{\partial \xi} - \left(\frac{B_0 p_r}{\mu L^2} t_r \right) \sigma \frac{\partial \rho}{\partial \xi} \left(\frac{C_r \overline{Cp}}{C p_{mp}^{ef}} \right) \tau \right]_{\xi=0} = \left(\frac{h t_r}{C p_{mp}^{ef} L} \right) (\tau_1 - \tau|_{\xi=0}) \quad [3.1.4.3e]$$

$$- \left[\left(\frac{k_{Th}^{ef} t_r}{C p_{mp}^{ef} L^2} \right) \frac{\partial \tau}{\partial \xi} - \left(\frac{B_0 p_r}{\mu L^2} t_r \right) \sigma \frac{\partial \rho}{\partial \xi} \left(\frac{C_r \overline{Cp}}{C p_{mp}^{ef}} \right) \tau \right]_{\xi=1} = \left(\frac{h t_r}{C p_{mp}^{ef} L} \right) (\tau|_{\xi=1} - \tau_2) \quad [3.1.4.3f]$$

En las ecuaciones anteriores se identifican los siguientes grupos adimensionales

$$\frac{F_j t_r}{\varepsilon_j V}; \frac{F_j t_r \overline{Cp}_j}{V \overline{Cp}_j^{ef}}; \frac{k_G a_v t_r}{\varepsilon_j}; \frac{U A_c}{V \overline{Cp}_j^{ef}} t_r; \frac{\widehat{R}_{r,j} t_r}{C_r}; \frac{h a_{Th} t_r}{V \overline{Cp}_j^{ef}}; \frac{\Delta H_j \widehat{R}_{r,j} t_r}{\overline{Cp}_j^{ef} T_r}; \frac{D_r}{L^2} t_r; \frac{t_r}{C_r} \widehat{R}_{r,j};$$

$$\frac{t_r B_0}{L^2 \bar{\mu}} p_r; \frac{k_G t_r}{L}; \frac{k_{Th}^{ef} t_r}{C p_{mp}^{ef} L^2}; \frac{C p_i C_r}{C p_{mp}^{ef}}; \frac{C_r \overline{Cp}}{C p_{mp}^{ef}}; \frac{t_r}{C p_{mp}^{ef} T_r} \Delta H_{mp} \widehat{R}_{r,j}; \frac{h t_r}{C p_{mp}^{ef} L}$$

definiendo la presión y el tiempo de referencia

$$p_r = \left(\frac{t_r B_0}{L^2 \bar{\mu}} \right)^{-1}; \quad t_r = \frac{L^2}{D_r}$$

así como los siguientes parámetros adimensionales

$$\theta_j^m = \frac{F_j t_r}{\varepsilon_j V}; \theta_j^{Th} = \frac{F_j t_r \overline{Cp}_j}{V \overline{Cp}_j^{ef}}; \pi_j^m = \frac{k_G a_v t_r}{\varepsilon_j}; v_j = \frac{U A_c}{V \overline{Cp}_j^{ef}} t_r; \pi_j^{Th} = \frac{h a_{Th} t_r}{V \overline{Cp}_j^{ef}}; \lambda_j = \frac{\widehat{R}_{r,j} t_r}{C_r} = \frac{\widehat{R}_{r,j} L^2}{C_r D_r};$$

$$Bi^m = k_G \frac{L}{D_r}; \beta_{mp} = \frac{\Delta H_{mp} C_r}{C p_{mp}^{ef} T_r}; \beta_j = \frac{\Delta H_j C_r}{\overline{Cp}_j^{ef} T_r}$$

$$Le = \frac{k_{Th}^{ef} t_r}{C p_{mp}^{ef} L^2}; \kappa_i = \frac{C p_i C_r}{C p_{mp}^{ef}}; \bar{\kappa} = \frac{C_r \overline{Cp}}{C p_{mp}^{ef}}; \eta = \frac{h t_r}{C p_{mp}^{ef} L}$$

Sustituyendo estos parámetros tanto en el sistema de ecuaciones diferenciales, así como en sus condiciones iniciales y de frontera se obtiene el modelo matemático adimensional del prototipo descrito en la sección 1.2.

$$\frac{d\sigma_{i,j}}{dt} = \theta_j^m (\sigma_{e,i,j} - \sigma_{i,j}) + \left(\frac{1 - \varepsilon_j}{\varepsilon_j} \right) \lambda_j v_{i,j} r_j (\underline{\sigma}_j, \tau_j) - \pi_j^m (\sigma_{i,j} - \sigma_{i,j}^s) \quad [3.1.4.4a]$$

$$\frac{d\tau_j}{dt} = \theta_j^{Th} (\tau_{e,j} - \tau_j) - v (\tau_j - \tau_{c,j}) + (1 - \varepsilon_j) \beta_j \lambda_j r_j (\underline{\sigma}_j, \tau_j) - \pi_j^{Th} (\tau_j - \tau_{j,s}) \quad [3.1.4.4b]$$

$$\frac{\partial \sigma_i}{\partial t} = - \sum_{j=1}^n \left[\Delta_{ij}^{-1} \frac{\partial^2 \sigma_j}{\partial \xi^2} + \Gamma_{ij} \frac{\partial \sigma_j}{\partial \xi} \right] - \frac{\partial \rho}{\partial \xi} \frac{\partial \sigma_i}{\partial \xi} + \nu_i \lambda_{mp} r_{mp}(\underline{\sigma}, \tau) \quad [3.1.4.4c]$$

$$\frac{\partial \tau}{\partial t} = Le \frac{\partial^2 \tau}{\partial \xi^2} - \sum_{i=1}^n \kappa_i \left[\sum_{j=1}^n \left(\Delta_{ij}^{-1} \frac{\partial \sigma_j}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial \rho}{\partial \xi} \sigma_i \right] \frac{\partial \tau}{\partial \xi} - \beta_{mp} \lambda_{mp} r_{mp}(\underline{\sigma}, \tau) \quad [3.1.4.4d]$$

$$\text{C.I.} \quad @t = 0 \quad \sigma_{i,j} = \sigma_{ij0}; \quad \sigma_i = \sigma_{i0}; \quad \tau_j = \tau_{j0}; \quad \tau = \tau_0 \quad [3.1.4.4e]$$

$$\text{C.F.1} \quad \text{En } \xi = 0, \quad - \left[\delta_i^{ef} \frac{\partial \sigma_i}{\partial \xi} + \frac{\partial \rho}{\partial \xi} \sigma_i \right]_0 = Bi^m (\sigma_{i,1} - \sigma_{i,1}^s) \quad [3.1.4.4f]$$

$$-Le \left. \frac{\partial \tau}{\partial \xi} \right|_0 - \left(\frac{\partial \rho}{\partial \xi} \right)_0 \tau|_0 = \eta (\tau_1 - \tau|_0); \quad [3.1.4.4g]$$

$$\text{C.F.2} \quad \text{En } \xi = 1, \quad - \left[\delta_i^{ef} \frac{\partial \sigma_i}{\partial \xi} + \frac{\partial \rho}{\partial \xi} \sigma_i \right]_1 = Bi^m (\sigma_{i,2}^s - \sigma_{i,2}) \quad [3.1.4.4h]$$

$$-Le \left. \frac{\partial \tau}{\partial \xi} \right|_1 - \left(\frac{\partial \rho}{\partial \xi} \right)_1 \tau|_1 = \eta (\tau|_1 - \tau_2); \quad [3.1.4.4i]$$

3.2 Implementación numérica

El modelo adimensional construido fue resuelto numéricamente de la siguiente forma. Primeramente, las $n+1$ ecuaciones diferenciales parciales para el medio poroso fueron discretizadas en el espacio a través del método de diferencias finitas mediante un esquema de diferencias centrales (Lapidus y Pinder, 2011, pág. 38), hecho esto las EDP's son reducidas a un sistema de $(n+1)NP$ ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden, donde NP es el número de nodos en que fue discretizado el dominio espacial, que para este caso fue de NP=50. Por su parte, las diferencias finitas son aplicadas también a las condiciones de frontera del medio poroso, lo cual las convierte a $2(n+1)$ ecuaciones algebraicas lineales, debido a que se tienen dos fronteras físicas. Posteriormente, estas $(n+1)NP$ EDO's son resueltas simultáneamente con el sistema algebraico para las fronteras y las $2(n+1)$ ecuaciones que describen la dinámica de ambos tanques agitados mediante un método de Runge-Kutta de cuarto orden (Finlayson, 2012, pág. 311) utilizando un tamaño de paso de 10^{-6} tiempos adimensionales dada la no linealidad inducida por las reacciones químicas y los fluxes viscosos en las ecuaciones.

Todo esto fue implementado en lenguaje de programación FORTRAN 90 arrojando resultados que fueron interpretados y representados gráficamente mediante el lenguaje y las herramientas gráficas de MATLAB 2016.

Capítulo 4

Estudio de la *Aplicabilidad* del Dusty-Gas model para el caso particular

Estudio de la naturaleza matemática intrínseca del DGM en el espacio de parámetros estructurales para el medio poroso que permite delimitar los posibles valores de parámetros que aseguren una solución numérica satisfactoria del modelo.

El DGM no es sólo un modelo conceptual sino también matemático, por lo que un estudio de la aplicación del DGM a un caso particular no estaría completo, o peor aún, carecería de fiabilidad si este no es hecho con previo conocimiento de las limitaciones tanto físicas como matemáticas de este. Por tal motivo es necesario comenzar por explorar la naturaleza intrínseca de la estructura del modelo. “Una vez que un modelo ha sido construido este tiene vida propia y sus ecuaciones adquieren interés intrínseco” (Aris y Penn 1980).

La expresión explícita para el vector de fluxes difusivos de la mezcla multicomponente depende de la inversión de la matriz de difusividades \mathbf{D} . La condición necesaria para que dicha relación pueda ser utilizada es que la matriz \mathbf{D} debe ser invertible, es decir no singular. Aunado a esto, no existe solución analítica para la mayoría de los problemas de inversión de matrices que describen sistemas reales por lo que es necesario aproximar la inversa de esta matriz mediante cálculos con computadora las cuales trabajan mediante aritmética finita. Esto introduce siempre en todo cálculo errores de redondeo cuando se trata con variables reales, entonces para poder invertir una matriz numéricamente no sólo hay que evitar la singularidad, sino también procurar que la matriz a invertir se encuentre *lejos de la singularidad*.

Una medida de la *distancia* de una matriz a la singularidad es dada por su número de condición el cual se define, para sistemas de la forma $\underline{\mathbf{A}} \underline{\mathbf{x}} = \underline{\mathbf{b}}$, como (Burden y Faires, 1993, pág. 423)

$$\text{cond}(\mathbf{A}) = \|\mathbf{A}\| \|\mathbf{A}^{-1}\| \quad [4.1.1]$$

² Nota: $\underline{\mathbf{A}} \underline{\mathbf{x}} = \underline{\mathbf{b}}$ tiene la forma de un sistema de ecuaciones algebraicas lineales, sin embargo este estudio se basa en las relaciones de fluxes difusivos $\underline{\mathbf{D}} \underline{\mathbf{J}} = \underline{\nabla} \underline{\mathbf{x}}$. La definición explícita de \mathbf{D} permite tratar a las relaciones de fluxes como una relación matricial, además de que al tratarse de una matriz cuadrada su número de condición se encuentra también bien definido por lo tanto los conceptos descritos en esta sección se consideran válidos para la matriz de difusividades del sistema de interés.

El número de condición es igual a uno para la matriz identidad y tiende a infinito conforme la matriz \underline{A} se acerca a la singularidad. Otra definición del número de condición que prescinde del cálculo a previo de \underline{A}^{-1} está dada por la siguiente ecuación (Forsythe y Moller, 1967, pág. 42)

$$\text{cond}(\underline{A}) = \frac{\max_x \frac{\|\underline{Ax}\|}{\|x\|}}{\min_x \frac{\|\underline{Ax}\|}{\|x\|}} \quad [4.1.2a]$$

Donde

$$\|\underline{Ax}\| = \max_{1 \leq i \leq n} \left| \sum_{j=1}^n a_{ij}x_j \right|, \quad \|x\| = \max(x_1, \dots, x_n) \quad [4.1.2b]$$

La mayoría de los sistemas de ecuaciones simultáneas de interés se encuentran usualmente ligados a datos con incertidumbre inherente a la *observación* o *medición*, lo que hace necesario explorar el efecto que dicha incertidumbre puede tener en la solución del sistema. Para esto se supone que se realiza una perturbación al vector de variables independientes lo cual repercutirá en un cambio también sobre el vector solución, es decir

$$\underline{A}(\underline{x} + \Delta\underline{x}) = (\underline{b} + \Delta\underline{b}) \quad [4.1.3]$$

Manipulando la ecuación anterior mediante el uso de las propiedades generales de las normas vectoriales y matriciales y la definición de la ecuación [4.1.1] se puede llegar a la siguiente conclusión

$$\frac{\|\Delta\underline{x}\|}{\|\underline{x}\|} \leq \text{cond}(\underline{A}) \frac{\|\Delta\underline{b}\|}{\|\underline{b}\|} \quad [4.1.4]$$

Por lo que el número de condición de una matriz puede ser visto como una medida de la máxima amplificación que un cambio o perturbación relativa en el vector de variables independientes (\underline{b}) puede causar en el vector solución o dependiente (\underline{x}). La **Figura 4.1.1** muestra una representación geométrica en dos dimensiones de esta interpretación del número de condición, dónde dado un problema \underline{P} con datos de entrada que viven en un subespacio, con forma circular y radio r , de \underline{X} se obtendrán datos de salida correspondientes a un subespacio de \underline{Y} con forma elíptica cuyo eje mayor corresponderá a kr , siendo k el número de condición del problema \underline{P} .

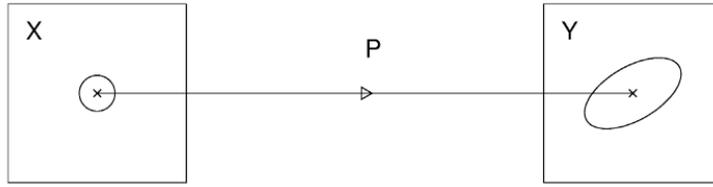


Figura 4.1.1.- Interpretación geométrica en dos dimensiones del número de Condición para un problema P dado. (Imagen: Dahlquist y Björck, 2007, pág. 127)

Para nuestro caso, la condición de la matriz D nos indica la magnitud del cambio relativo que causaría en el vector de fluxes difusivos cualquier perturbación en el vector de gradientes de concentración de las especies químicas en una mezcla gaseosa. Nótese que el número de condición es una propiedad intrínseca del problema matemático planteado y no del algoritmo utilizado para su solución, en este caso es función de los parámetros y condiciones del prototipo modelado y no del método de solución o aproximación numérica.

El condicionamiento de una matriz invertible puede también dar información para estimar hasta cuántos dígitos significativos (decimales) es *confiable* el vector solución de un sistema de n ecuaciones simultáneas. El modelo planteado para el sistema en cuestión será solucionado numéricamente mediante cálculos en computadora por lo que la mínima perturbación relativa posible para el sistema corresponde a la ϵ de la máquina (exactitud relativa de la aritmética del computador). De esta forma, utilizando la ecuación [4.1.4] se obtiene lo siguiente

$$\frac{\|\Delta x\|}{\|x\|} \leq \text{cond}(\mathbf{A}) \times \epsilon_{maq}. \quad [4.1.5a]$$

El producto $\text{cond}(\mathbf{A}) \times \epsilon_{maq}$ se encuentra asociado al número de dígitos significativos (m) que por lo menos son correctos en la solución del sistema de ecuaciones o inversión de la matriz de coeficientes mediante la siguiente relación (Kaw, 2016; Forsythe y Moller, 1967, pág. 45):

$$\text{cond}(\mathbf{A}) \times \epsilon_{maq} < 0.5 \times 10^{-m} \quad [4.1.5b]$$

Expuesto lo anterior, se procede a explorar la naturaleza del DGM para nuestro caso a través del cálculo del número de condición de la matriz D en función de los parámetros geométricos intrínsecos del medio poroso en el modelo (K_0, K_1, B_0). Esto nos permite ver *dónde* es posible aplicar el DGM para nuestro caso particular en el espacio generado con dichos parámetros. Más aún, estableciendo un límite de *confiabilidad* en la solución para los fluxes difusivos adimensionales de 6 dígitos significativos se plantea el siguiente problema

$$\text{Sea } \mathbf{P} = \mathbf{P}(K_0, K_1, B_0)$$

$$\text{Encontrar } \mathbf{S} \subset \mathbf{P} : \text{Cond } \underline{\underline{D}} = f(K_0, K_1) < \frac{0.5 \times 10^{-6}}{\epsilon_{maq.}}$$

Tomando como caso base una mezcla gaseosa a 1 atmósfera de presión total y 438.15 K con $x_{\text{HCOOH}} = x_{\text{CO}} = x_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{CO}_2} = x_{\text{H}_2} = 0.1$ y $x_{\text{N}_2} = 0.5$, fue calculado el número de condición de la matriz $\underline{\underline{D}}$ variando los parámetros K_0, K_1 dentro del rango típico de valores para estos, los cuales son dados por los rangos típicos de los parámetros geométricos de los medios porosos:

$$1 \times 10^{-9} \text{ m} \leq r_p \leq 1 \times 10^{-4} \text{ m}; 0.1 \leq \epsilon \leq 0.3; 1 \leq \tau \leq 9$$

La **figura 4.1.2** muestra la superficie \mathbf{S} en el espacio \mathbf{P} que asegura soluciones confiables hasta la sexta cifra significativa, es decir la superficie \mathbf{S} indica la región en la que es posible aplicar el DGM para el sistema descrito bajo una tolerancia de hasta 10^{-6} en el cómputo de los fluxes difusivos adimensionales. Es este estudio numérico a priori lo que permite decidir bajo que valores de parámetros geométricos se llevarán a cabo las simulaciones del comportamiento del sistema tratando de evitar problemas numéricos en la solución, concluyendo que el presente trabajo se acotará a resolver el DGM sólo para puntos dentro de la superficie \mathbf{S} (a colores) en el espacio \mathbf{P} .

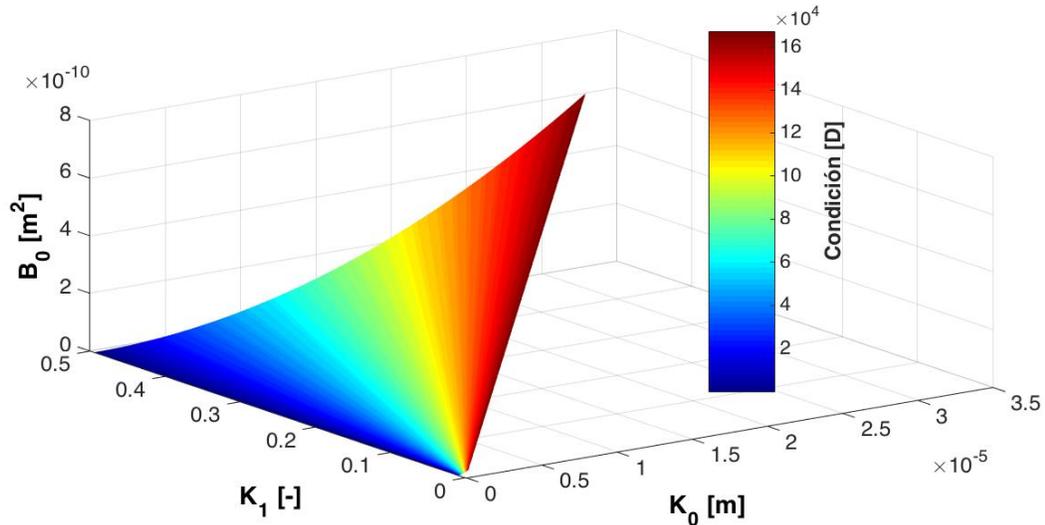


Figura 4.1.2.- Superficie \mathbf{S} en el espacio \mathbf{P} .

Con el fin de obtener información acerca de la *aplicabilidad* del DGM más allá de los límites ya impuestos fue realizado un barrido paramétrico aún más amplio en términos de los dos

parámetros K_0 y K_1 (considerando a B_0 como el parámetro dependiente). La **Figura 4.1.3** muestra subregiones que denotan el número de dígitos a la derecha del punto decimal que podrían ser confiables en el cómputo de fluxes difusivos mediante la aplicación del DGM para la mezcla gaseosa descrita dentro del espacio bidimensional de parámetros independientes.

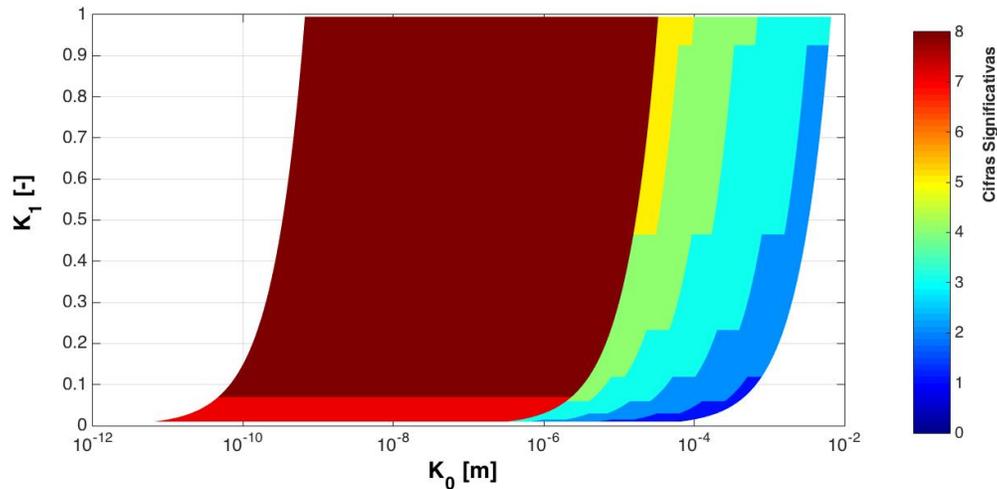


Figura 4.1.3.- Caracterización del número de cifras significativas confiables en el cómputo de los fluxes difusivos dentro del espacio de parámetros K_0 y K_1 .

La **figura 4.1.3** muestra la existencia de una región donde la solución para el vector de fluxes difusivos no es confiable más allá del punto del decimal (azul oscuro), es decir, para un sistema de ecuaciones adimensionales esto implicaría errores numéricos del orden del 100%. Esta caracterización brinda un mapeo cuantitativo valioso para la determinación de la aplicación del DGM a un sistema con un medio poroso en particular.

Con el afán de facilitar la comprensión de esto y mostrar resultados con significado físico evidente, en la **figura 4.1.4** se muestra la sensibilidad del número de condición con respecto al radio promedio del poro y no con respecto a K_0 . No obstante, ambas representaciones tienen la misma forma ya que la dependencia de K_0 con respecto a r_p es lineal. Resulta evidente la alta sensibilidad de la cercanía a la singularidad de la matriz D con respecto al radio de poro por lo que fue necesaria una representación en escala logarítmica para r_p . Por su parte, la **figura 4.1.5** muestra claramente la total independencia de $cond(D)$ con respecto a K_1 ($\frac{\varepsilon}{\tau}$). La explicación a esto se encuentra implícita dentro de la misma definición de la matriz D según las ecuaciones [3.12.2.4a] y [3.12.2.4b]

$$D_{ii} = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \left(\frac{x_j}{D_{ij}^{ef}} \right) + \frac{1}{D_i^K}; \quad D_{ij} = -x_i \left(\frac{1}{D_{ij}^{ef}} \right); \quad \text{Donde: } D_i^K = K_0 \frac{D_{K_i}}{\bar{r}_p} = \frac{2\varepsilon \bar{r}_p}{3\tau} \left(\frac{8RT}{\pi M_i} \right)^{1/2}; \quad D_{ij}^{ef} = K_1 D_{ij}$$

Puede notarse que cuando el tamaño de poro disminuye (disminución de K_0) el término de Knudsen en la definición de los elementos diagonales de la matriz \mathbf{D} aumenta proporcionalmente y puede llegar a ser mayor que la sumatoria de términos de difusividades binarias, es decir, el mecanismo de flujo de Knudsen se vuelve dominante con respecto a los efectos de fricción entre los pares de especies químicas. En estas condiciones la diagonal de la matriz \mathbf{D} domina sobre los elementos fuera de ella, llegando a situaciones donde estos pueden volverse casi despreciables. Lo anterior lleva a un sistema de ecuaciones bien condicionado para las relaciones de fluxes difusivos, en donde el flujo de cada especie es función casi exclusivamente de su propio gradiente, visto matemáticamente equivale a decir que a radios promedio de poro muy pequeños (menores que 1×10^{-8} m) la matriz \mathbf{D} se comporta casi como un múltiplo de la matriz identidad.

Ahora, al aumentar el radio promedio de poro se observa un drástico incremento en $cond(\mathbf{D})$. Al ver la estructura de la matriz se observa como al aumentar \bar{r}_p , el último término de la definición de los elementos diagonales de $\underline{\underline{\mathbf{D}}}$ decrece, pasando así a una matriz donde los elementos diagonales y los no-diagonales pueden tener el mismo orden de magnitud o incluso tender a valores muy similares, lo cual nos lleva a una matriz donde todas las filas son muy similares a las demás y además con una gran interdependencia entre ellas, es decir se forma una matriz mal condicionada cuya inversión será mucho menos fiable numéricamente que el caso anterior. Desde la perspectiva física, puede decirse que al aumentar \bar{r}_p las interacciones de tipo Knudsen (molécula-pared) son menos frecuentes y empieza a emerger la dominancia de las colisiones molécula-molécula y, para el caso de mezclas no diluidas, los efectos multicomponente (términos no diagonales) pueden llegar a ser dominantes en el transporte de materia.

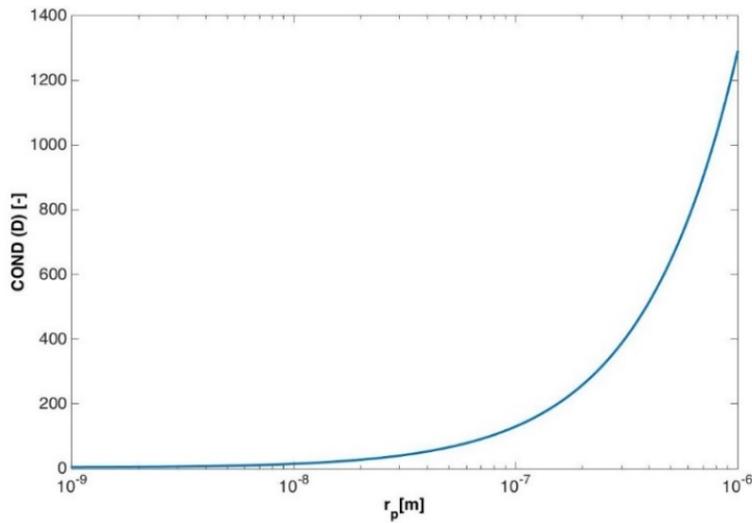


Figura 4.1.4.- Condición de la Matriz **D** en función del \bar{r}_p para la mezcla descrita.

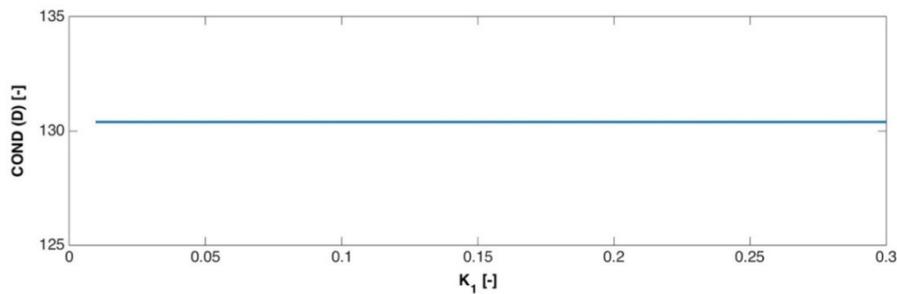


Figura 4.1.5.- Condición de la Matriz **D** en función del $\frac{\varepsilon}{\tau}$ para la mezcla descrita.

Las figuras 4.1.6 y 4.1.7 muestran una representación gráfica de $\underline{\underline{D}}$ adimensional, donde cada celda corresponde a un elemento de la matriz. El color de las celdas indica el valor de cada elemento con base en el código de colores mostrado, las rojas corresponden a los valores más positivos, las azules oscuras a los más negativos mientras que las verdes a valores casi nulos. De esta forma resulta fácil observar la estructura numérica de la matriz, permitiendo ver la magnitud relativa de los términos diagonales (difusión Fickeana y Knudsen) y no-diagonales (efectos multicomponente). Las etiquetas de los ejes están dispuestas de forma tal que permitan relacionar la información gráfica con el producto matriz por vector en el que se ve involucrada dicha matriz

$$\underline{\underline{D}} \underline{\underline{J}} = \nabla \underline{\underline{x}} \quad [4.1.6]$$

Por lo que si las matrices gráficas son vistas fila por fila resulta que la fila i corresponde a la composición del gradiente de concentración de la especie i -ésima, donde la celda ij brinda información acerca del aporte relativo del flux difusivo de la especie j -ésima para dar como resultado dicho gradiente.

Estas figuras ejemplifican evidentemente lo dicho anteriormente acerca de la dependencia de la estructura numérica de la matriz con respecto al radio promedio de poro. En la **Figura 4.1.6** se muestra la situación, para la mezcla ya descrita, en régimen de Knudsen ($\bar{r}_p = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$) donde la dominancia de los términos diagonales es notoria, teniendo elementos no-diagonales casi nulos en su mayoría, dando como resultado una matriz cercana a la identidad y, por ende, un número de condición muy bajo. Por su parte la **Figura 4.1.7** muestra el caso del régimen difusivo en el continuo ($\bar{r}_p = 1 \times 10^{-4} \text{ m}$) donde la dominancia de los términos diagonales ya no es tan marcada e incluso hay elementos fuera de la diagonal del mismo orden de magnitud que los de la diagonal pero con signo negativo, dando como resultado una matriz más compleja y con un número de condición alto que indica una mayor cercanía a la singularidad.

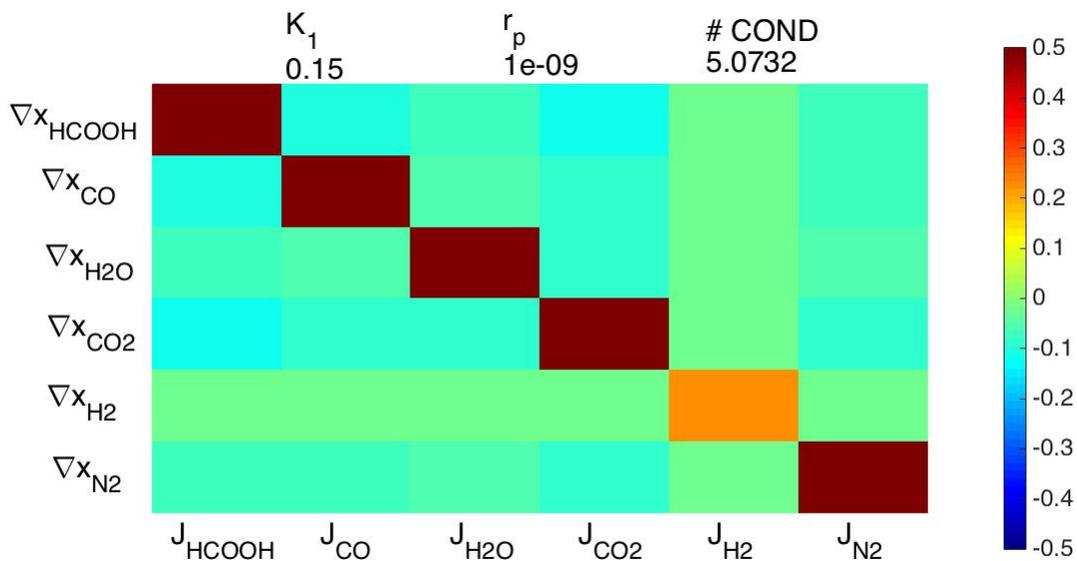


Figura 4.1.6.- Representación gráfica de la matriz D en régimen de Knudsen para una mezcla equimolar a 1 atm. y 438.15 K @ 30 minutos de simulación.

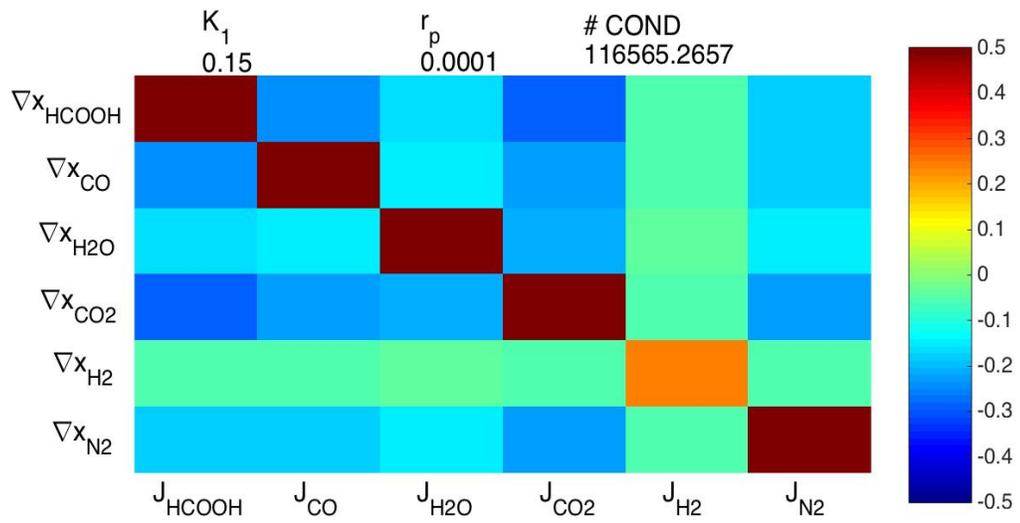


Figura 4.1.7.- Representación gráfica de la matriz **D** en régimen del continuo para una mezcla equimolar a 1 atm. y 438.15 K @ 30 minutos de simulación.

Capítulo 5

Simulación del experimento de difusión multicomponente de Duncan y Toor

Comparación de las simulaciones del modelo con datos experimentales para un caso particular reportado en la literatura.

“Tanto modelo como datos tienen su propia integridad, el primero en la relevancia y claridad de sus hipótesis, así como en el rigor y propiedad de su desarrollo; los datos, en el cuidado del experimentador y en la precisión de los resultados. Sin embargo, estas virtudes no son sólo inherentes a su poseedor, sino que también ganan validez mutuamente”.

Rutherford Aris, 1994.

El proceso de construcción del modelo matemático del presente estudio pone especial énfasis en la descripción de los fenómenos dentro del medio poroso, en especial en cómo introducir una relación matricial entre fluxes difusivos y gradientes de concentración dentro de balances transitorios de materia y energía. Con el objetivo de validar el tratamiento matemático del modelo así como la estrategia de solución numérica en este capítulo se presenta la simulación de un célebre experimento sobre difusión multicomponente llevado a cabo por Duncan y Toor en 1962.

El prototipo del experimento mencionado consistió en dos bulbos de 78 cm³ de volumen, interconectados por un capilar de 8.59 cm de largo y 2.08 mm de diámetro (*figura 5.1*). La composición inicial de la mezcla gaseosa en cada bulbo se indica en la *tabla 5.1* (Duncan y Toor, 1962).

Tabla 5.1 Condiciones iniciales del experimento de Duncan & Toor.

Especie química	Fracción mol en el	
	Bulbo 1	Bulbo 2
CO ₂	0.5	0.0
H ₂	0.0	0.5
N ₂	0.5	0.5

Una vez abierta la válvula, los gases se empiezan a difundir a través del tubo por lo que el experimento siguió la concentración de todas las especies en los dos bulbos a distintos tiempos. Si bien, este sistema presenta grandes diferencias con respecto al sistema referenciado en la *sección 1.2*, los fenómenos físicos de transporte que tienen lugar, tanto en los poros de la membrana como en el tubo que conecta a los bulbos, son los mismos. Aunado a esto, los resultados de este experimento han sido utilizados previamente para validar el planteamiento matricial de las ecuaciones para describir fenómenos de difusión multicomponente (Krishna, 1993).

Para poder simular el comportamiento de este sistema se tomó el mismo modelo desarrollado para el transporte en el medio poroso con un valor para $\frac{\varepsilon}{\tau}$ de 1 (capilar recto) y $r_p = 1.04 \text{ mm}$ (régimen continuo), respectivamente. Sin embargo, para este caso las fronteras del tubo ya no son RCTA's sino los bulbos ya mencionados, por lo que el balance de materia para el bulbo j adquiere la siguiente forma (Taylor y Krishna, 1993, pág. 105):

$$V_j \frac{dC_{ij}}{dt} = -N_i A \quad [5.1]$$

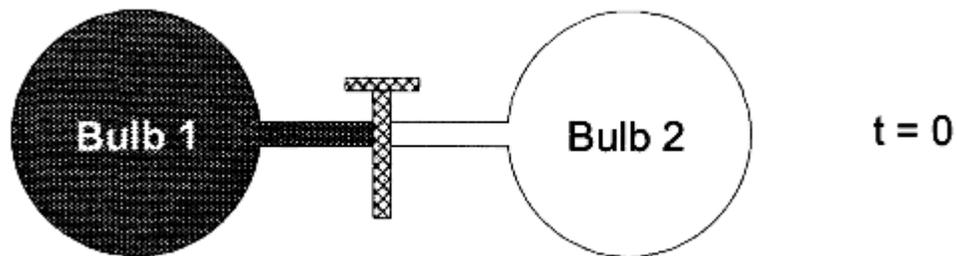


Figura 5.1.- Celda de difusión de Duncan y Toor,

(Imagen de: Taylor y Krishna, 1993, pág. 105).

Donde N_i es el flux total (difusivo más viscoso) de la especie i en la frontera entre el bulbo j y el tubo. Los resultados de la simulación se presentan en la *figura 5.2* junto con los datos experimentales. En esta figura se muestra la evolución dinámica de la composición de la mezcla en cada uno de los bulbos del experimento, la desviación porcentual promedio entre las predicciones del modelo y las observaciones fue de **4.62%**. Puede verse cómo para el CO_2 y el H_2 ocurre lo que podría esperarse de una difusión de tipo Fickeano, donde el transporte ocurre

en sentido inverso al gradiente de concentración de la especie en cuestión, llevando al sistema a la homogeneidad. Por su parte, el nitrógeno presenta un comportamiento que no podría ser explicado por un modelo basado en la ley de Fick.

En un inicio, el gradiente de concentración de nitrógeno es nulo y aun así este comienza a ser transportado del bulbo 1 al 2, fenómeno conocido como *difusión osmótica*; esta dirección de flujo es mantenida por unas horas, acrecentando el gradiente de nitrógeno lo cual hace más evidente el transporte de la especie química en la misma dirección que su gradiente de concentración, *difusión en reversa*; después de casi seis horas de simulación se genera otro fenómeno difusivo no fickeano, el nitrógeno mantiene concentraciones casi constantes (mesetas) durante un par de horas, lo cual equivale a decir que no existe un flujo neto de dicha especie a través del tubo a pesar de que existe un gradiente de concentración, en la literatura esto suele denominarse *barrera de difusión*; finalmente, a partir de las 8 horas tiene lugar una transferencia del nitrógeno en sentido inverso de su gradiente, lo cual es lo esperado por un modelo basado en la ley de Fick. Los tres fenómenos de difusión no fickeana de este experimento fueron reconocidos de manera teórica previamente por Toor (1957) al estudiar las ecuaciones de Stefan-Maxwell para una mezcla ternaria.

La *figura 5.2* deja ver cómo la simulación del modelo construido arroja predicciones satisfactorias tanto cualitativa como cuantitativamente, es decir, los efectos multicomponente son predichos por las simulaciones, además existe una desviación promedio entre modelo (curvas continuas y punteadas) y observaciones (símbolos) aceptable. Cabe destacar que la solución del modelo para este caso **no depende de ningún parámetro ajustable** ya que todos fueron calculados a partir de cuerpos teóricos independientes en función del estado de la mezcla en cada punto del espacio y del tiempo. “*Si los parámetros son determinados en forma independiente y alimentados en el modelo final como constantes que no serán ajustadas entonces podemos tener un justo grado de confianza tanto en los datos como en el modelo*” (Aris R. , 1994, pág. 126).

El acoplamiento de los distintos fluxes difusivos puede ser observado con representaciones gráficas como las del apartado anterior y servir de guía para la intuición de efectos cruzados o multicomponente en el transporte de materia. La evolución de la matriz D en el elemento central del dominio espacial discretizado del tubo puede seguirse en la *figura 4.2.3.*, en donde el valor numérico de cada elemento es representado por el color de cada celda de acuerdo al código de colores mostrado en la barra.

En el instante inicial (primer cuadro) el gradiente de CO_2 depende de forma muy marcada de su propio flux, el de H_2 depende mayoritariamente de su propio flux pero no de forma tan dominante como el caso anterior, sin embargo puede verse que el gradiente de N_2 se encuentra mucho más relacionado al movimiento de las otras especies que al propio, coincidiendo con el fenómeno de difusión osmótica en el primer recuadro y con el de difusión en reversa en el segundo. Mientras el sistema evoluciona, el gradiente de N_2 comienza a depender también de su propio movimiento además de causar una influencia cada vez mayor en el gradiente de CO_2 . El tercer cuadro, matriz inferior izquierda, muestra el estado de la matriz cuando se presenta la barrera difusional para el nitrógeno, situación en la que se presenta un equilibrio dinámico, esto posteriormente da paso a una difusión fickeana para el nitrógeno en la segunda mitad del experimento/simulación, aunque la matriz D mantenga una estructura casi invariante hasta el final de la simulación.

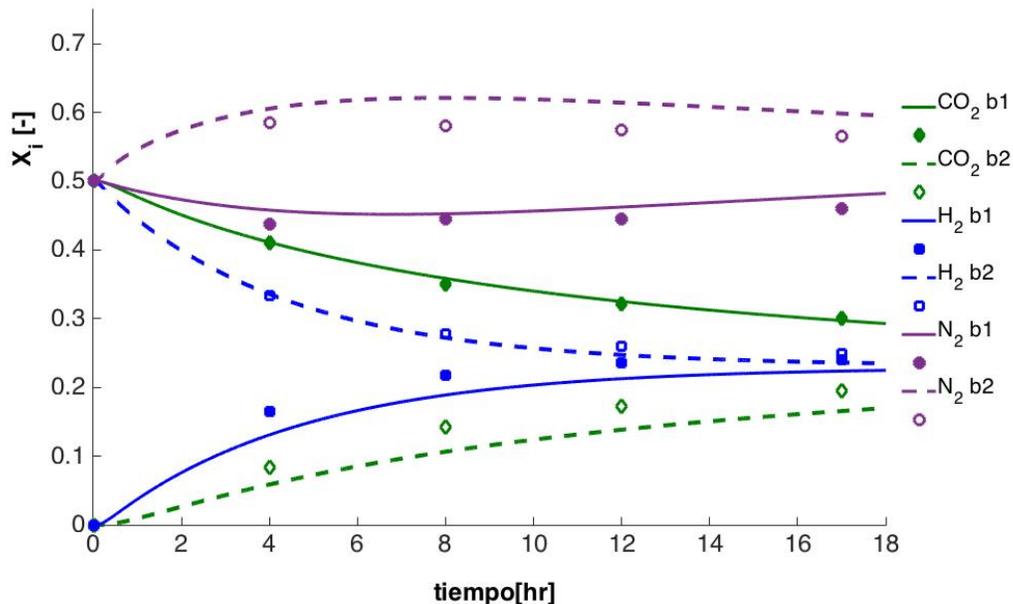


Figura 4.2.2.- Dinámica de la composición en los bulbos para el sistema de Duncan y Toor.

La **figura 5.3** es muy similar a las representaciones gráficas de las **Figura 4.1.6 y 7**, presentadas en la sección anterior, pero con el añadido de que sobre la matriz gráfica se encuentran superpuestos los valores numéricos de los elementos de la matriz formada por los eigenvectores de la matriz D , si la matriz de eigenvectores difiere mucho de la matriz identidad entonces el sistema se encuentra fuertemente acoplado, lo cual puede dar paso a efectos difusivos multicomponente o *cruzados*, tal como fue el caso de esta simulación.

Para cada uno de los recuadros de dicha figura se muestra el determinante de la matriz \mathbf{D} , obteniéndose valores muy cercanos a cero lo cual indica que durante toda la simulación, en el elemento central del dominio espacial, la matriz \mathbf{D} es casi singular o, dicho de otra forma, aritméticamente muy difícil de invertir. El número de condición de la matriz \mathbf{D} en dicha posición fue superior a 3×10^5 durante toda la simulación, por su parte la **figura 5.4** muestra la caracterización de la confiabilidad de la solución numérica en el espacio bidimensional de parámetros independientes (K_0 y K_1) para la mezcla ternaria de este experimento a las condiciones de presión y temperatura de su realización. Puede verse claramente que el caso simulado se encuentra dentro de una región correspondiente a una confiabilidad hasta el cuarto dígito después del punto decimal para la solución del vector de fluxes difusivos.

En este punto vale la pena aclarar que dicha confiabilidad numérica se encuentra asociada a la relación $\underline{\underline{\mathbf{D}}}\underline{\underline{\mathbf{J}}} = \nabla \underline{\underline{\mathbf{x}}}$, por lo tanto dicha precisión numérica es exclusiva de la relación existente entre fluxes y gradientes. No obstante, el modelo completo tanto para el caso de los dos tanques interconectados así como para el de dos bulbos, involucra ecuaciones diferenciales parciales que no solo van obteniendo el valor de las incógnitas para cada punto en el espacio sino también en el tiempo, por lo tanto los errores, producto de la aritmética discreta computacional, en el cómputo de los fluxes difusivos en cada posición se van entrelazando con errores correspondientes a la solución en el espacio y el tiempo para el resto de incógnitas, dando como resultado una propagación de error numérico, siendo esta una de las posibles causas de la desviación observada para este caso entre simulación y datos experimentales.

En el apartado anterior, se relacionó la *distancia a la singularidad* de la matriz de difusividades con los parámetros geométrico/morfológicos del modelo, por su parte la **figura 5.5** muestra la dependencia del determinante de la matriz con respecto a la composición de la mezcla, haciendo explícito que dicha distancia es función también de variables de estado del sistema. Por ejemplo, puede verse cómo cuando el hidrógeno y el nitrógeno se encuentran muy diluidos en el dióxido de carbono la matriz \mathbf{D} se aleja de la singularidad ya que su determinante aumenta de manera exponencial. En sentido inverso, cuando domina la fracción mol de hidrógeno o nitrógeno (tal como el caso experimental simulado) la matriz \mathbf{D} se acerca a la singularidad. Esto da evidencia de que, independientemente del algoritmo utilizado para la solución del modelo, existe una propagación de error aritmético intrínseca debida tanto a los valores que toman los parámetros estructurales, así como a las variables de estado del sistema.

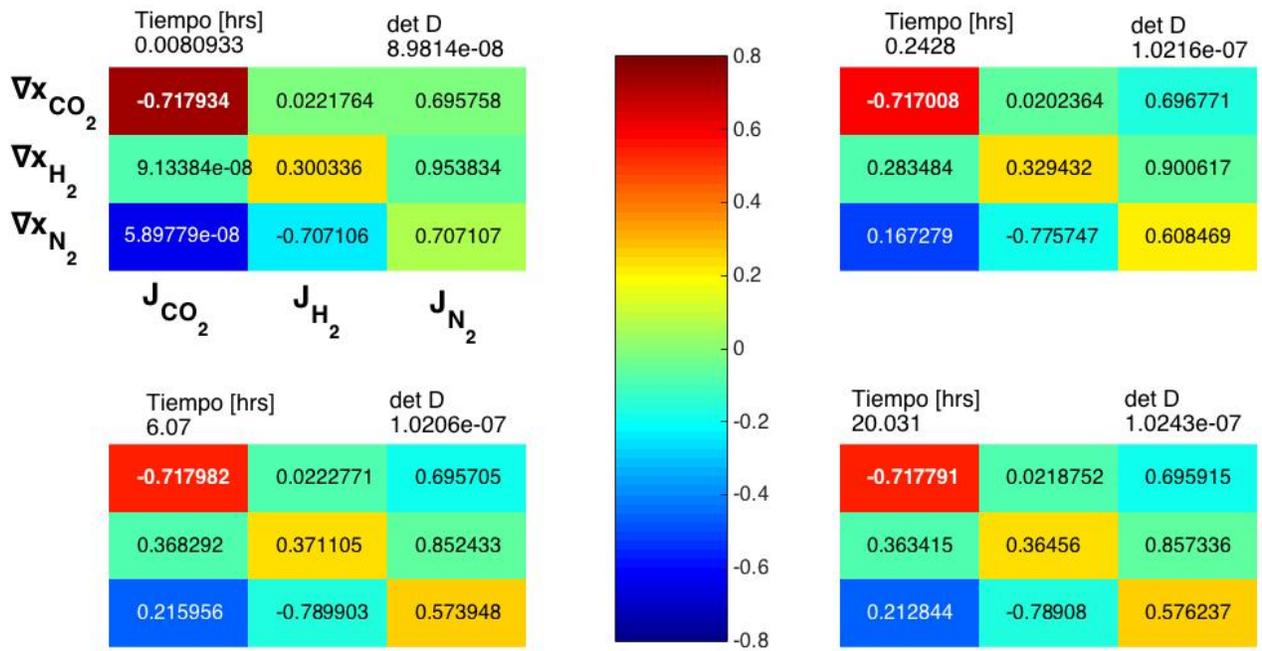


Figura 5.3.- Representación gráfica de la matriz D para la celda difusión.

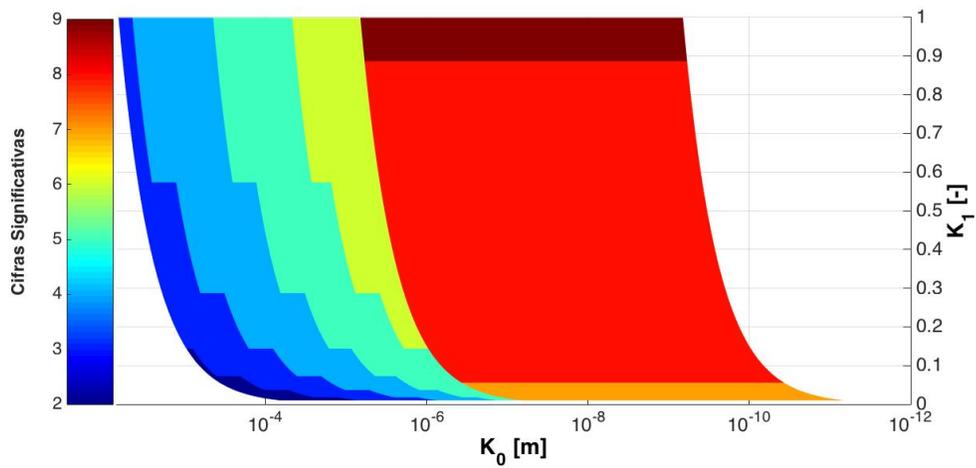


Figura 5.4.- Mapeo de la confiabilidad de la solución numérica para los fluxes difusivos en el espacio de parámetros independientes para la mezcla ternaria de Duncan & Toor.

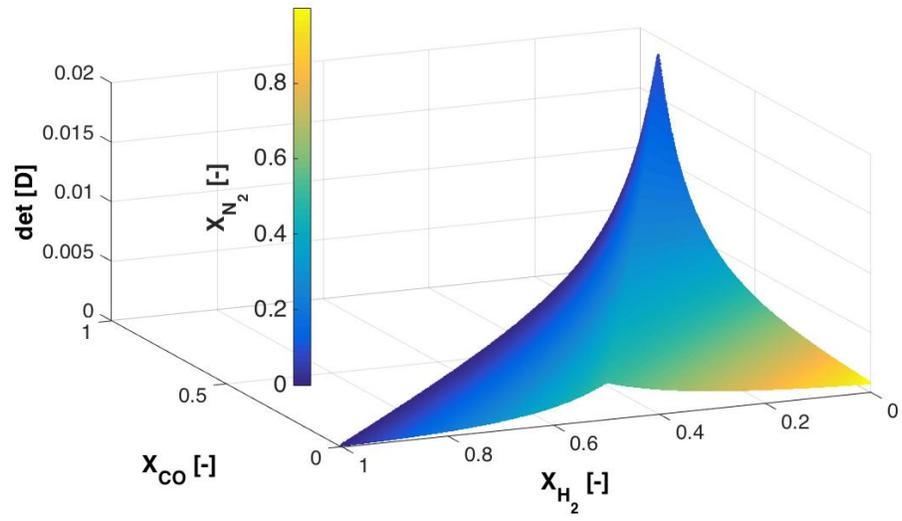


Figura 5.5.- Determinante de la matriz D en función de la composición de la mezcla a 308.35 K.

Capítulo 6

Resultados

“No hay necesidad de preguntar ¿Es este modelo verdadero? Si la verdad se entiende como la verdad completa, la respuesta debería ser no. La única pregunta de interés es ¿es el modelo iluminante y útil?”

G. E. Box, 1978.

6.1 ¿Qué vemos dentro de los poros?

Resultados sobre los fenómenos de transporte de materia y energía con y sin reacción química a nivel del interior del medio poroso.

En esta sección se estudia el sistema desde el interior del medio poroso describiendo los diversos mecanismos de transporte y reacción, así como sus interacciones. Hay que recordar que una de las hipótesis del DGM es el tratamiento del medio como un pseudo-continuo. Es decir, al *visualizar* al medio sólido como un conjunto de partículas componentes de la mezcla y distribuidas de manera azarosa en el espacio, la atención se presta a los obstáculos que las moléculas en promedio encuentran a su paso y no a las interacciones que tendrían en su recorrido a través de una red porosa con una geometría determinada.

Esta visualización permite plantear que las variables de estado del sistema (P, \underline{x}, T) son continuas y suaves dentro del dominio espacial (interior de la membrana) haciendo posible el uso de ecuaciones diferenciales parciales para su descripción. Sin embargo, es preciso recordar que en un medio poroso las cavidades no son precisamente cilindros rectos, estos pueden llegar a tener orientaciones muy tortuosas, interconexiones e incluso extremos cerrados, dando como resultado que dos partículas prácticamente adyacentes hayan tenido “*historias*” totalmente distintas en su recorrido por el interior del medio. Es por esto que la distribución espacial de las variables de estado dentro del medio poroso arrojada por la solución del DGM no debe ser interpretada en sentido literal, sino como una distribución promedio de dichas variables en la vecindad espacial.

6.1.1 Estudio del transporte a través medio poroso en ausencia de reacción química

Una vez que se ha estudiado la naturaleza intrínseca del DGM y su aplicabilidad al caso particular descrito en la *sección 1.2* se procede al estudio del comportamiento transitorio del sistema a través del análisis de resultados arrojados por la simulación numérica. Los parámetros de operación del sistema, así como las condiciones iniciales propuestas se enlistan en la **tabla 6.1**. Los parámetros de diseño de reactores y membrana, así como los parámetros de operación y las condiciones iniciales son una propuesta del presente trabajo; por su parte, los coeficientes de transferencia de materia y energía interfaciales se encuentran dentro de los rangos típicos utilizados en problemas para medios porosos. Las simulaciones fueron llevadas a cabo para tiempos de operación del sistema de una hora. Primeramente, se estudia al sistema en ausencia de reacción química en el medio poroso, esto con el fin de obtener información concerniente al transporte de materia aislado. El sistema puede considerarse isotérmico para este caso ya que ambos tanques se encuentran a la misma temperatura por lo que se espera lo mismo del medio poroso en ausencia de reacción química.

Tabla 6.1 Parámetros de operación y condiciones iniciales para las simulaciones sin WGSR en el medio poroso.

Parámetro	Valor	Unidades
Volumen RCTA's	0.001	m ³
Área de la membrana	0.0050	m ²
Espesor de membrana	0.002	m
Flujo volumétrico	0.001	m ³ /min
Coefficiente interfacial de transferencia de masa	0.12	m/s
Coefficiente de película de transferencia de calor (<i>h</i>)	100	W/m ² K
Concentración total de corriente de entrada	25.76	mol/m ³
Composición de la corriente de entrada	0.2 - 0.8	X _{HCOOH} - X _{N₂}

Temperatura de entrada a tanques	438.15	K
Presión total inicial	101325	Pa
Temperatura inicial	438.15	K
Composición inicial	0.2, 0.05, 0.05, 0.05, 0.05, 0.6	X_{HCOOH} , X_{CO} , $X_{\text{H}_2\text{O}}$, X_{CO_2} , X_{H_2} , X_{N_2}

6.1.1.1 Efecto del radio promedio de poro

Uno de los resultados típicos en los estudios de sistemas físico-químicos distribuidos con transporte es la visualización de los perfiles de las variables de estado dentro del dominio de solución. Cuando se habla de un medio poroso este punto pareciera no tener mucha relevancia debido a que, como ya se mencionó, los perfiles de variables de estado no representan el valor puntual o real de dichas variables en una posición dada sino más bien valores promedio locales para dichas variables. No obstante, contar con dicha información puede ser de gran utilidad para diversos fines ya que la integración numérica de dichas variables en todo el volumen puede ser utilizada en el cálculo de variables globales como tasas de reacción promedio o permeabilidades para todo el medio poroso.

Para caracterizar los regímenes de transporte difusivo en el sistema de este estudio fue calculada una difusividad efectiva, mediante la ecuación [3.1.2.2e], en función del radio promedio de poro para una mezcla equimolar de HCOOH, CO, H₂O, CO₂, H₂ y N₂ a 438.15 K y una atmósfera de presión total que atraviesa un medio poroso cuya relación porosidad/tortuosidad es de 0.15. De esta forma fue obtenida la **Figura 6.1.1** que muestra que para este sistema el régimen de Knudsen tiene lugar para radios de poro menores que $2 \times 10^{-9} \text{ m}$; el de transición, entre dicho valor hasta aproximadamente $8 \times 10^{-8} \text{ m}$; mientras que el régimen continuo, donde la difusividad efectiva mantiene valores constantes, se presenta para poros mayores a dicho tamaño.

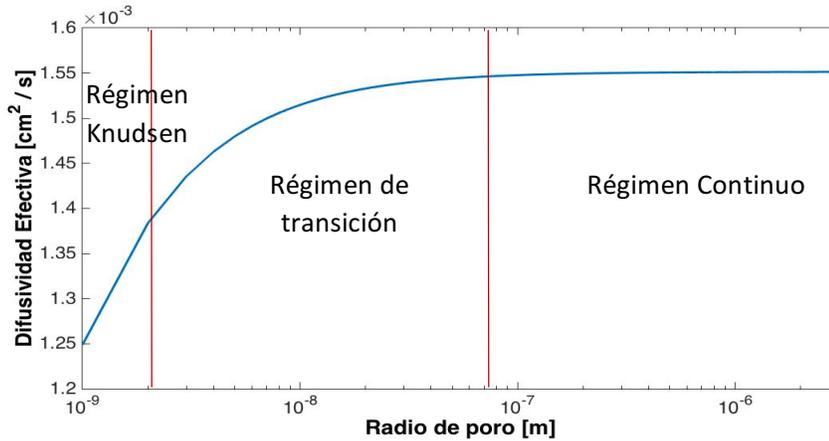


Figura 6.1.1.- Difusividad efectiva a través del medio poroso en función del radio promedio de poro para la mezcla equimolar a 438.15 K y una atmósfera de presión total.

Las figuras **6.1.2a** y **6.1.3a** muestran los perfiles de concentración adimensional de las distintas especies químicas en el medio poroso a distintos tiempos de simulación para un caso en régimen Knudsen ($r_p = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$) y otro en el continuo ($r_p = 1 \times 10^{-7} \text{ m}$), respectivamente. Puede observarse que los perfiles alcanzados en estado estacionario para ambos casos son prácticamente idénticos.

Al observar los perfiles a distintos tiempos puede verse también que ambos casos presentan historias cualitativamente muy similares, no obstante, prestando atención al tiempo transcurrido en cada una de las imágenes es notable cómo los cambios más importantes ocurren dentro de un lapso menor de tiempo para el caso de poros mayores, alcanzando un perfil estacionario minutos antes que el de poros menores.

En las figuras **6.1.2b** y **6.1.3b** se observa la evolución dinámica de las concentraciones adimensionales ($C_{ref} = 27.81 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$) para las distintas especies químicas en ambos tanques para ambos casos. El tanque 1 corresponde al que se encuentra contiguo a la frontera izquierda del medio poroso ($z=0$), mientras que el tanque 2 se encuentra en el lado opuesto. Las figuras mencionadas muestran también que los cambios más significativos ocurren en el primer minuto de simulación para los reactores, esto debido a las condiciones iniciales y de operación que fueron utilizadas. Las historias son muy similares para ambos casos, llegando prácticamente al mismo estado estacionario, el cual parece estar casi desarrollado a los 10 minutos de operación.

Tal como cabe esperar, las concentraciones de CO y H₂O tienen un comportamiento prácticamente igual (curvas amarillas y naranjas) en cada uno de los tanques para los dos casos de radio de poro dado que en el tanque 2 la producción de estas sustancias ocurre a la misma tasa debido a la cinética utilizada para la deshidratación del ácido fórmico y, en el tanque 1 estas sustancias no participan en la reacción química. El CO₂ y H₂ son producidos en el tanque 1 a la misma tasa, ya que según la expresión cinética utilizada para la deshidrogenación de HCOOH la tasa de esta reacción no depende de la concentración de sus productos, no obstante, la presencia de ambas especies presenta una evolución marcadamente distinta en ambos tanques; en el tanque 1 se observa, para ambos radios de poro, que la concentración de hidrógeno se encuentra siempre por debajo de la concentración de dióxido de carbono, mientras que en el tanque 2 se observa lo inverso para ambos casos de radio de poro. Esto lleva a pensar que el transporte de hidrógeno del tanque 1 al 2 ocurre a una tasa mayor que el de dióxido de carbono.

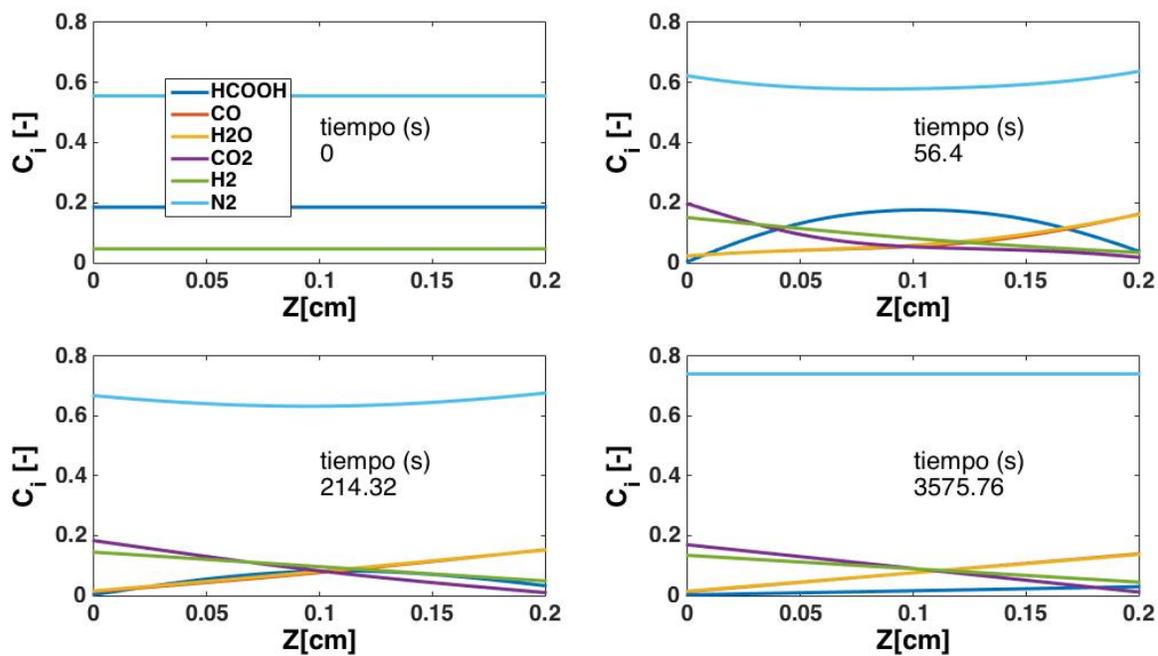


Figura 6.1.2a.- Evolución de los perfiles de concentración adimensional dentro del medio poroso en régimen Knudsen.

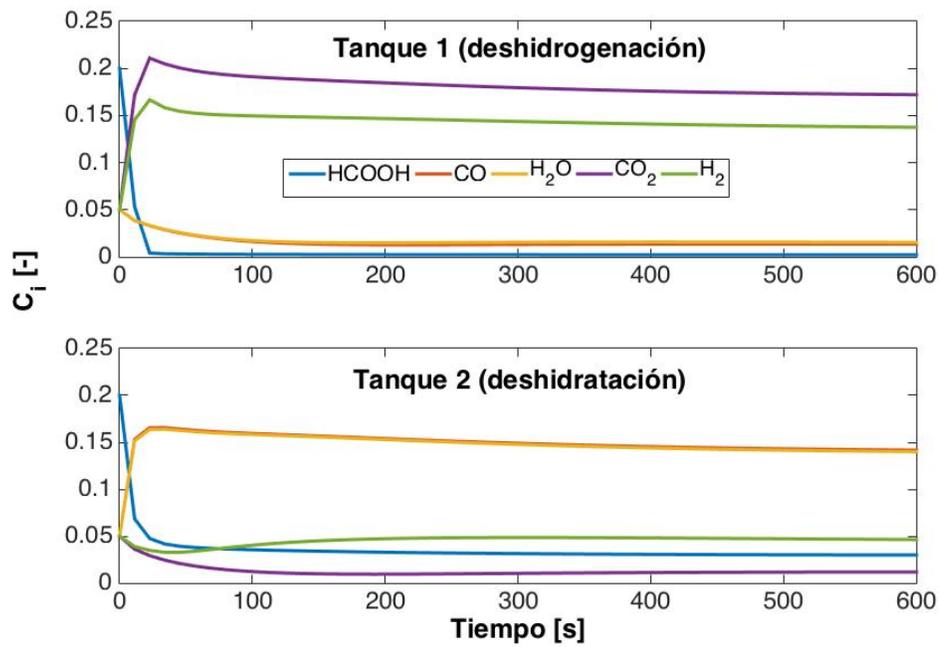


Figura 6.1.2b.- Dinámica de las concentraciones adimensionales por especie en los tanques para el caso $r_p = 1 \times 10^{-9} m$.

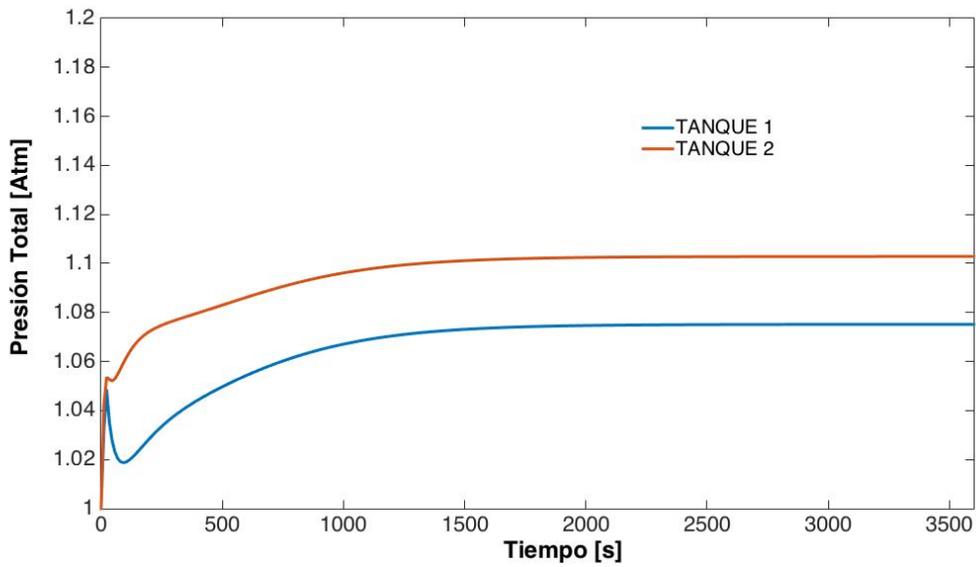


Figura 6.1.2c.- Evolución temporal de la presión total en los tanques para el caso $r_p = 1 \times 10^{-9} m$.

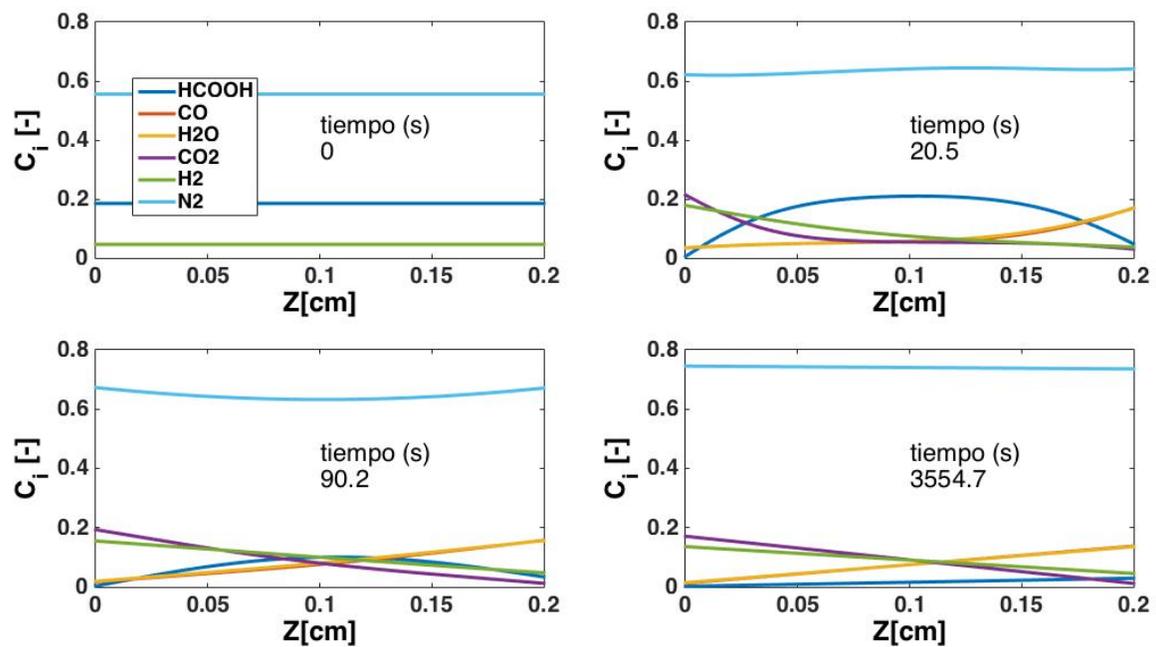


Figura 6.1.3a.- Evolución de los perfiles de concentración adimensional dentro del medio poroso en régimen continuo.

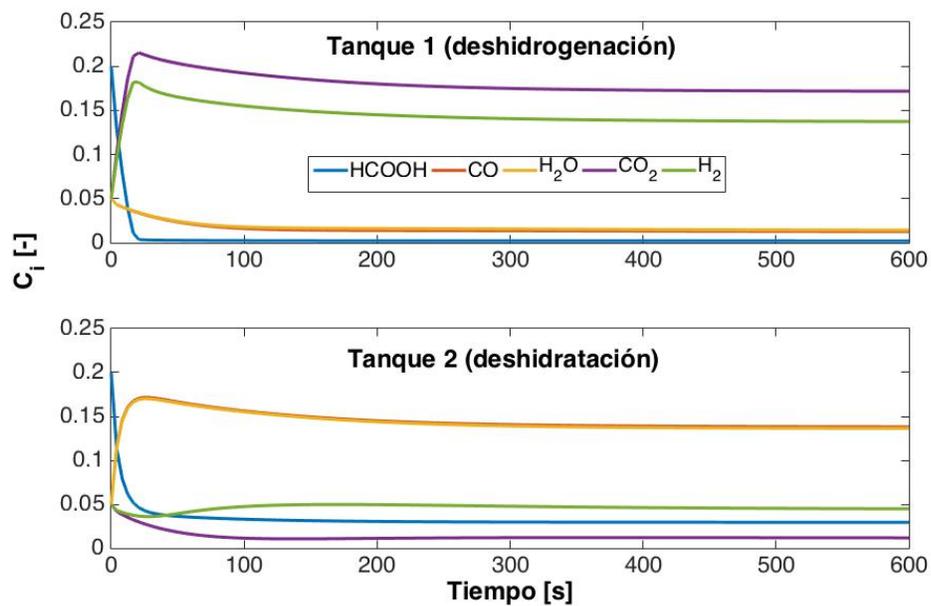


Figura 6.1.3b.- Dinámica de las concentraciones adimensionales por especie en los tanques para el caso $r_p = 1 \times 10^{-7} m$.

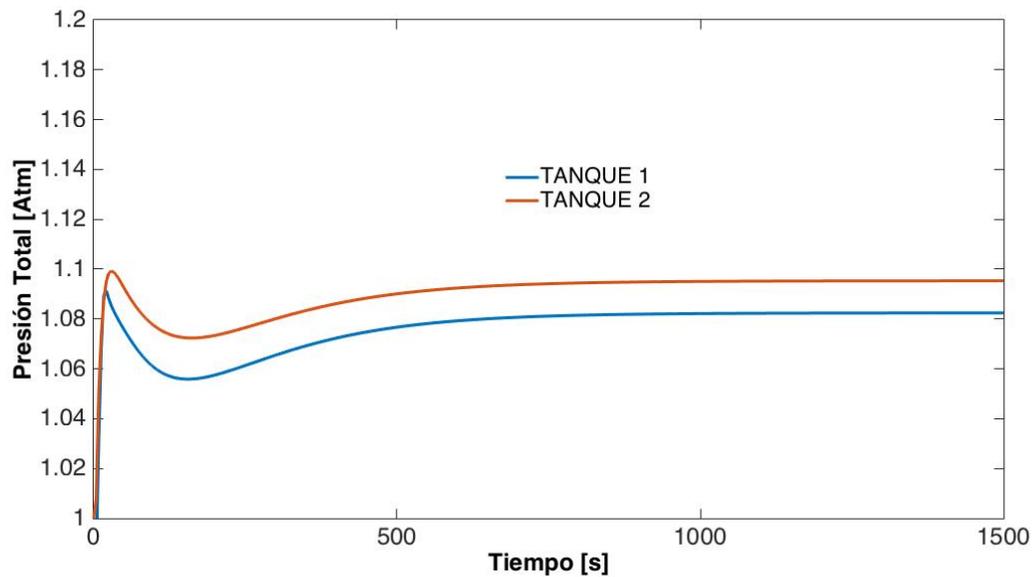


Figura 6.1.2c.- Evolución temporal de la presión total en los tanques para el caso $r_p = 1 \times 10^{-7} m$.

La evolución de las concentraciones en los tanques deja ver como la reacción de deshidrogenación ocurre con mayor rapidez que la de deshidratación, de hecho en el tanque 1 el HCOOH se agota prácticamente dentro del primer minuto de operación, mientras que en el tanque 2 el HCOOH se consume rápidamente con una conversión menor, por lo tanto se tiene un gradiente global positivo de esta especie dentro del medio poroso. Las **Figuras 6.1.2c & 6.1.3c** muestran la evolución de la presión total en cada uno de los tanques para los dos casos analizados en donde se aprecia que para las dos membranas estudiadas la diferencia global de presiones es siempre positiva, por lo que en ambos casos se espera que se presenta un flujo neto de materia del tanque 2 al 1. Esto puede llevar a una situación favorable, en donde el HCOOH que no alcanza a ser consumido por el tanque 2 puede ser transportado al tanque 1 en donde será deshidrogenado, aumentando así el rendimiento de hidrógeno del sistema.

Los aumentos de presión a lo largo de la operación de los tanques se deben al cambio de presión inducido por las reacciones de descomposición del HCOOH, siendo de alrededor del 8-10% de la presión inicial. Se observa que en ambos casos la diferencia de presión entre tanques en estado estacionario se encuentra entre 0.02 y 0.03 atmósferas, siendo esta ligeramente mayor para el caso de poros menores, lo cual cabría esperar dado que bajo estas condiciones el flux

viscoso total será bastante menor, es decir, la disipación de gradientes de presión en el medio poroso ocurre a menores tasas.

Por su parte, la figura **6.1.4** presenta la evolución temporal de los fluxes difusivos promedio para varios radios de poro en la membrana para el CO y H₂O, que muestran valores negativos ya que fluyen del tanque 2 al 1, así como para el CO₂ y H₂ que presentan fluxes positivos ya que se difunden en sentido inverso. Para las dos primeras especies puede verse como existe cierta regularidad con respecto al tamaño de los poros, observándose que al aumentar estos en ordenes de magnitud los fluxes difusivos se ven aumentados de manera regular. Sin embargo, salta a la vista que para el CO₂ y H₂ existe un patrón con respecto al tamaño de los poros solo entre los casos $r_p = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ y $r_p = 1 \times 10^{-8} \text{ m}$, mientras que el flux para estas especies cuando $r_p = 1 \times 10^{-7} \text{ m}$ rompe tal regularidad.

Lo anterior puede ser relacionado con la **figura 6.1.5** donde se expone la dinámica de los fluxes viscosos promedio por especie para los mismos radios de poro. El flux viscoso para esta simulación tiene signo negativo, es decir la mezcla gaseosa fluye del tanque 2 al 1, por lo tanto el flux viscoso ocurre en el mismo sentido que la difusión de CO y H₂O mientras que ocurre en sentido inverso a la difusión de CO₂ y H₂, esta situación afecta inevitablemente a los gradientes de concentración por especie y por ende a los fluxes difusivos de estas dos especies. Se observa además que el flux viscoso cuando $r_p = 1 \times 10^{-7} \text{ m}$ es del mismo orden de magnitud que los fluxes difusivos a dicho tamaño de poro, mientras que para los dos tamaños de poro menores el flux viscoso es muy pequeño con respecto a los difusivos para todas las especies.

Tanto en estas figuras como en el resto del presente trabajo las cantidades locales promedio en el medio poroso corresponden a dichas cantidades integradas dentro del volumen del medio poroso y divididas sobre este mismo.

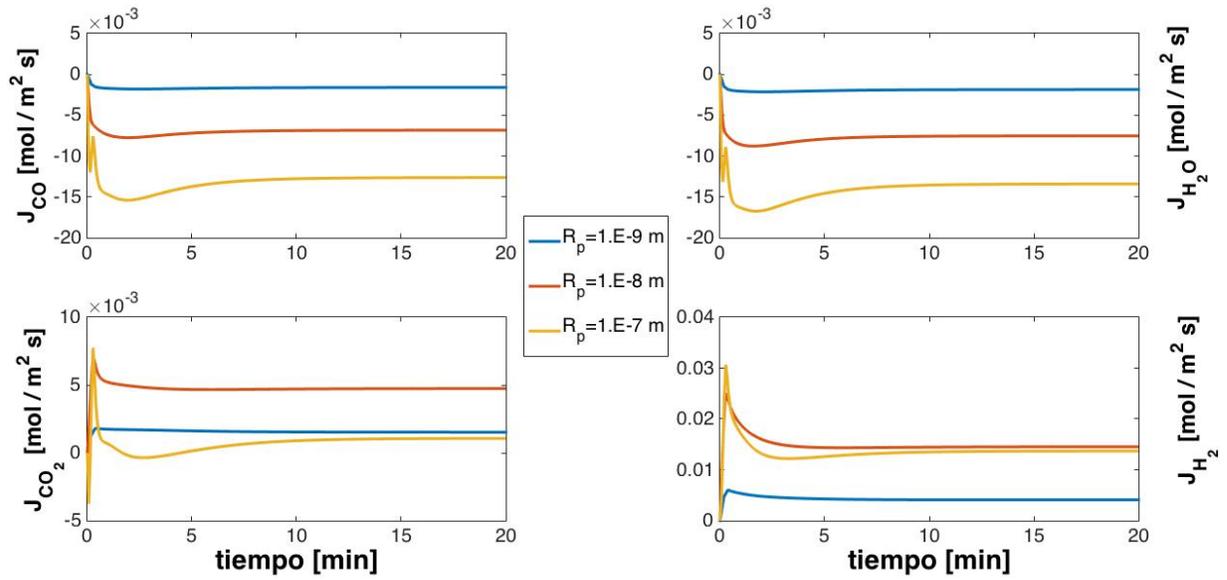


Figura 6.1.4.- Dinámica de los fluxes difusivos promedio por especie en el medio poroso.

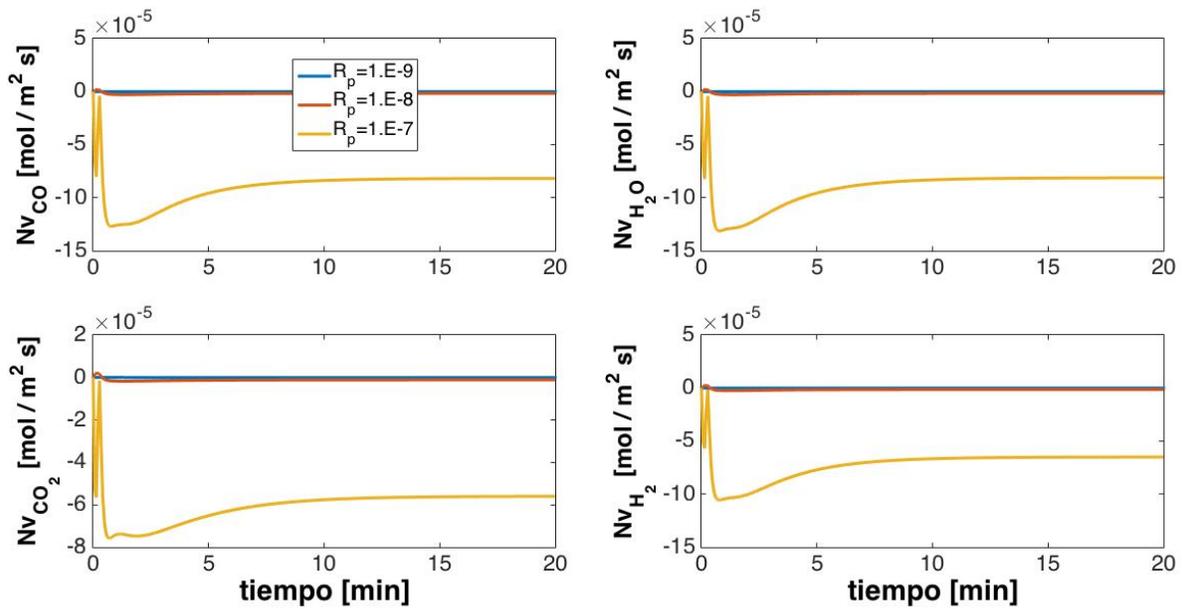


Figura 6.1.5.- Dinámica de los fluxes viscosos promedio por especie en el medio poroso.

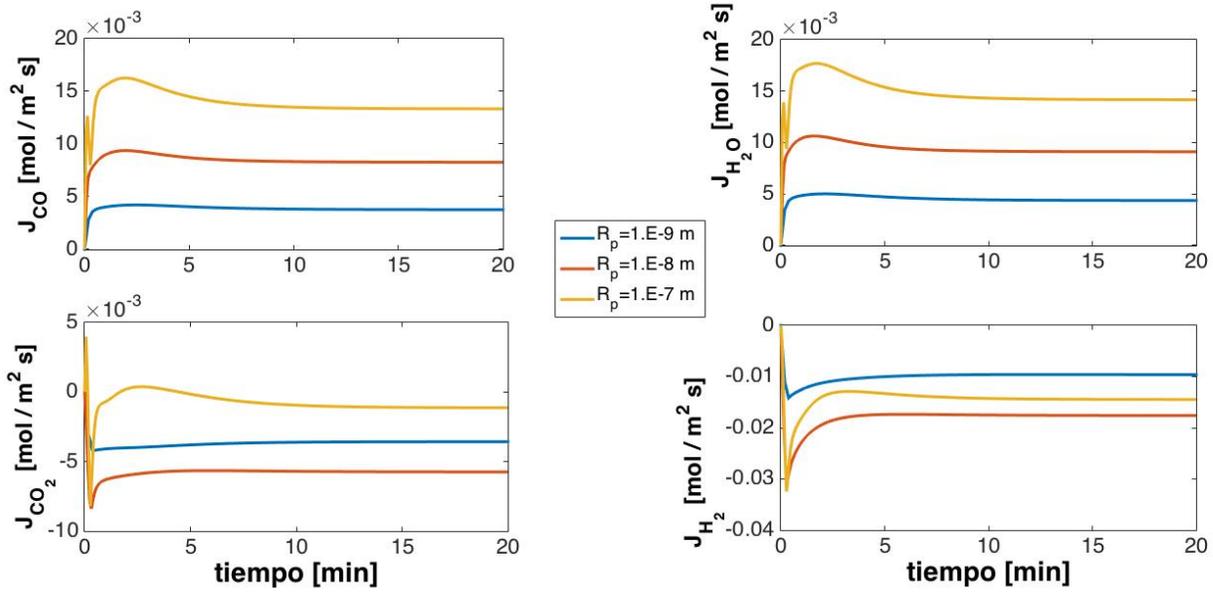


Figura 6.1.6.- Dinámica de los fluxes totales por especie en el medio poroso.

Por las razones arriba mencionadas vemos como en la **Figura 6.1.6** los fluxes totales para el CO_2 y H_2 para el mayor radio de poro son menores que para los otros dos casos, mientras que para las otras dos especies se ve como al aumentar el radio de poro se favorece el transporte global de dichas especies a través del medio poroso de forma regular. Esto ofrece nuevamente evidencia sobre el acoplamiento existente entre fenómenos difusivos y viscosos para sistemas con *paredes*, efecto que puede no ser del todo evidente mediante un vistazo *a priori* a las ecuaciones del modelo generado.

6.1.1.2 Efecto de la temperatura

Según la teoría cinética de los gases la temperatura de un gas es una medida de la energía cinética media de las moléculas de este. Por lo tanto, cabe esperar que esta variable tenga un efecto importante sobre los fenómenos difusivos.

Primeramente se estudia la sensibilidad del DGM a esta variable en función del número de condición de la matriz \mathbf{D} , tal como se hizo con los parámetros del modelo. La **Figura 6.1.7** muestra la dependencia de $cond(\mathbf{D})$ con respecto a la temperatura y la presión de la mezcla gaseosa. Al aumentar la temperatura $cond(\mathbf{D})$ disminuye en forma exponencial. A su vez se observan varias curvas para distintas presiones que dejan ver cómo los aumentos de presión

provocan un aumento también exponencial sobre $cond(\underline{D})$. Es decir, combinaciones de bajas temperaturas y alta presión van en detrimento de la *certidumbre* del DGM para la predicción del transporte de materia a través de un medio poroso. Esta dependencia puede ser rastreada desde la definición de los coeficientes de transporte que intervienen en la definición de la matriz \underline{D} . Los coeficientes de difusividad binarios y de Knudsen son ambos proporcionales a $T^{1/2}$ por lo que sufren cambios de la misma magnitud al existir un cambio en la temperatura, sin embargo, sabemos que los elementos de la diagonal son función (inversamente proporcional) a dichos coeficientes, mientras que los no-diagonales dependen solo de los coeficientes binarios. Por lo tanto, al haber aumentos de temperatura cambian todos los términos de \underline{D} no obstante, son los elementos diagonales los más afectados debido al aporte adicional del término Knudsen diferenciándose así de los no-diagonales y alejando a la matriz de la singularidad.

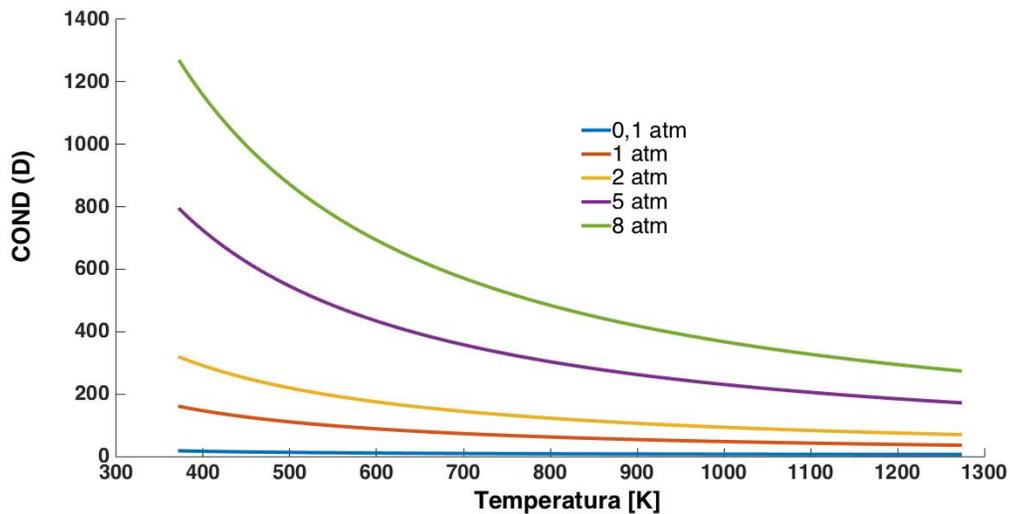


Figura 6.1.7.- Efecto de la temperatura y la presión sobre Cond \underline{D} .

El efecto de la presión sobre $cond(\underline{D})$ se puede rastrear de la misma forma. Los coeficientes de difusividad binarios son inversamente proporcionales a la presión, mientras que los de tipo Knudsen son independientes a esta. De esta forma, al aumentar la presión el aporte del término de Knudsen a los elementos diagonales es menor por lo que la diferencia relativa entre elementos diagonales y no diagonales se allana. Lo anterior puede ser visto también desde una perspectiva física, en una mezcla gaseosa la presión es una medida de la frecuencia de colisiones de las moléculas con algún plano real o imaginario y por ende también con las moléculas que la rodean, de esta forma al disminuir la presión de la mezcla disminuye la

frecuencia de las colisiones molécula-molécula por lo que las colisiones molécula-pared adquieren un mayor peso.

Para analizar el efecto de la temperatura sobre la difusión de los gases de la mezcla a través del medio poroso fueron realizadas simulaciones en donde ambos tanques son mantenidos a presión constante de 1 atm. durante toda la operación mediante la regulación del flujo de ingreso de nitrógeno. La **figura 6.1.8** que muestra la dinámica de los fluxes difusivos promedio para algunas de las especies químicas involucradas para el caso descrito (isobárico).

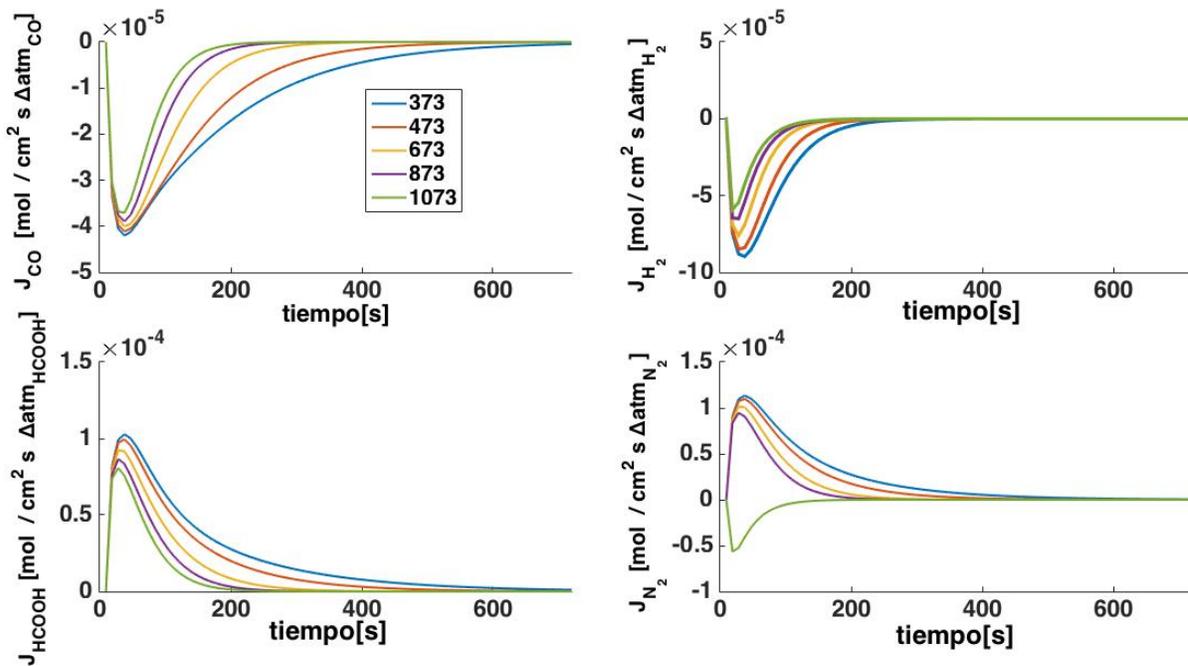


Figura 6.1.8.- Efecto de la temperatura sobre la dinámica de los fluxes difusivos por especie.

Para todos los casos mostrados en dicha figura la temperatura actúa en detrimento del proceso difusivo lo cual parecería contraintuitivo a primera vista, si recordamos que nos encontramos basados en la teoría cinética de los gases. En este orden de ideas, la velocidad de las moléculas de un gas es es proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura lo que directamente sugeriría un efecto similar sobre los fluxes difusivos. Sin embargo, la trayectoria libre media de las partículas tiene una dependencia más significativa con respecto a la temperatura, de tipo lineal, por lo tanto hay que centrar el análisis en este punto. Al aumentar la trayectoria libre media, las partículas sufren colisiones menos frecuentemente entre ellas aumentando así la probabilidad de colisión con alguna partícula de *polvo*, es decir, la pared del sólido. Es este

tipo de colisiones el que provoca un mayor cambio en el momento de las partículas de gas o, en términos de Taylor y Krishna (1993), un mayor “drag” o *arrastre friccional*, limitando así el movimiento de las especies químicas gaseosas.

Nótese que los fluxes por especie reportados en dicha figura se encuentran normalizados por unidad de diferencia global de presión parcial. Por lo tanto, valores negativos indican que una especie se difunde en el sentido del negativo de su gradiente de concentración mientras que valores positivos indican que la especie en cuestión se mueve en el sentido de su gradiente, es decir, de dónde hay menor concentración de esa especie hacia donde hay una mayor. Puede verse pues, cómo en estas simulaciones el HCOOH y el N₂ se difunden en contra del negativo de su gradiente de concentración (*difusión en reversa*).

La **Figura 6.1.9** expone la dinámica de los fluxes difusivos promedio para todas las especies químicas de la mezcla a varias temperaturas normalizados con respecto a la diferencia global de presiones parciales. Se observa un comportamiento muy similar para todos los casos tanto cualitativa como cuantitativamente sin embargo, puede verse como los aumentos de temperatura llevan al sistema a alcanzar su estado estacionario a tiempos considerablemente más cortos. En este caso, al sumar los fluxes promedio de todas las especies químicas en cada tiempo resultó que esta suma no es igual a cero, el flux resultante puede verse en la **Figura 6.1.10** para las distintas temperaturas probadas, se observa como este tiene una dinámica cualitativamente similar a los fluxes de las especies.

En los procesos difusivos multicomponente se ponen en contacto especies químicas cuyas masas moleculares suelen ser distintas, debido a esto se crea un decremento inicial de concentración molar en la zona hacia la cual se difunden las moléculas más ligeras ya que estas son las que sufren un mayor cambio de velocidad dada una colisión intermolecular entre especies. En sistemas que se mantienen a presión constante por acciones externas, tal como el caso de estudio de esta sección, dicho gradiente de presión espontáneo será instantáneamente disipado por un flux *no-segregativo* (comprendido en el sentido de que lleva a todas las especies químicas a una misma velocidad promedio, tal como un flux viscoso) en sentido contrario al gradiente de concentración total generado. Este efecto ha sido motivo de toda una controversia histórica, siendo Thomas Graham (1805-1869) el primero en detectar experimentalmente y estudiar dicho gradiente de presión instantáneo (Graham, 1833), sin embargo parece ser que su trabajo fue dejado en el olvido y sus postulados fueron redescubiertos de forma experimental (Kramers y Kistemaker, 1943) y teórica (Hoogschagen, 1955) más de cien años después.

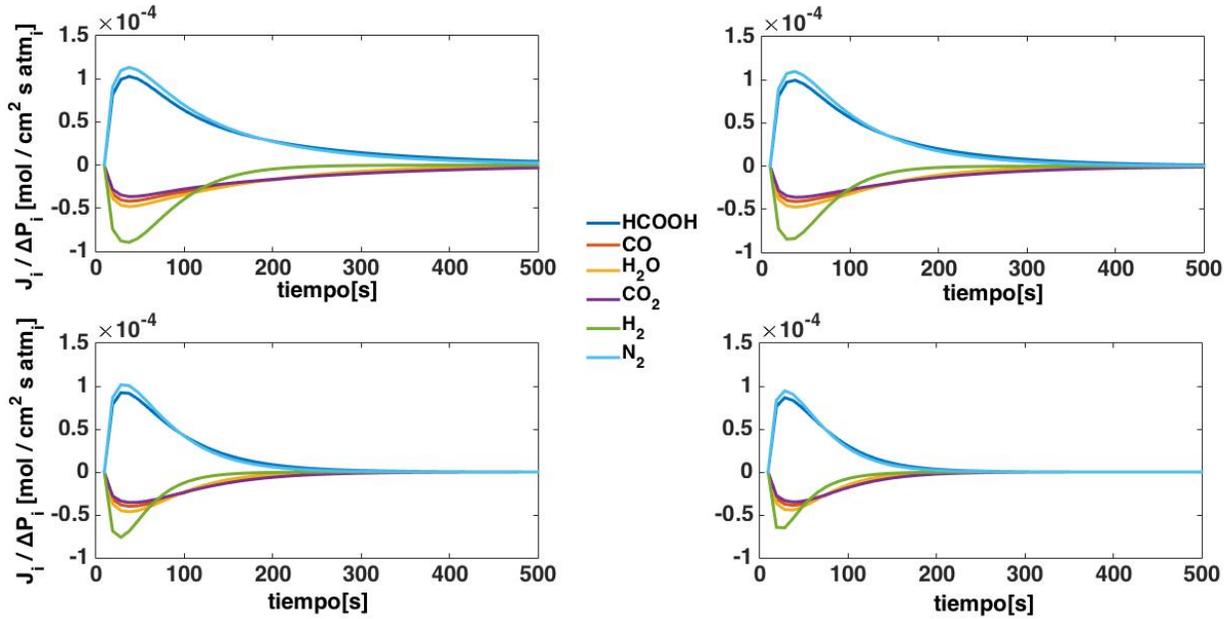


Figura 6.1.9.- Dinámica de los fluxes difusivos promedio en la mezcla a distintas temperaturas.

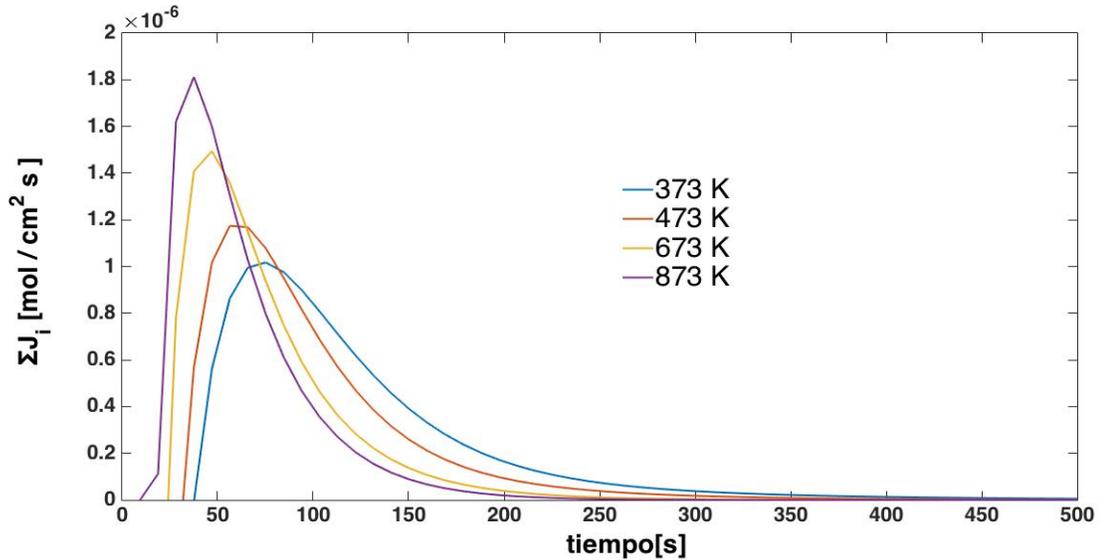


Figura 6.1.10.- Efecto de la temperatura sobre la Dinámica del flux difusivo no – segregativo promedio en el medio poroso.

Este flux *no-segregativo* es provocado por el fenómeno difusivo multicomponente y no puede ser desacoplado de este para su estudio. En la práctica solo es posible medir un flux difusivo total que corresponde a la suma del flux difusivo multicomponente (segregativo) y el flux difusivo no segregativo que resulta de la diferencia de masas moleculares así como de las

interacciones molécula-pared para sistemas tales como un medio poroso (Cunningham y Williams, 1980, pág. 17).

La **Figura 6.1.10** deja ver que a temperaturas mayores el flux no segregativo alcanza picos mayores además de que tiende al estado estacionario a tiempos más cortos, esto reafirma la relación establecida entre los fluxes de las partículas de las especies involucradas y la temperatura mediante el marco de la teoría cinética de gases.

6.1.1.3 Efecto del espesor de membrana sobre el transporte de materia

Como ha sido visto hasta ahora, el flujo a través de medios porosos es un proceso complejo en el cual se involucran diversos mecanismos de transporte, tales como flujo viscoso, difusión multicomponente, de tipo Knudsen y fluxes difusivos no segregativos por lo que el análisis del efecto que tienen ciertos parámetros sobre el comportamiento dinámico del sistema debe hacerse con atención, tratando de tener en cuenta las diversas interacciones que ocurren dentro del medio poroso.

En este sentido vale la pena seguir estudiando el transporte medio poroso en función de los fluxes totales por especie promediados en todo el volumen de la membrana y dividido sobre la diferencia de presiones parciales para dicho componente entre los tanques 1 y 2, variable a la cual se denomina permeabilidad dentro de la literatura especializada. Esta variable mezcla todos los mecanismos de flujo pero aísla los efectos de todas las interacciones sobre el componente dado.

La evolución de la permeabilidad para el hidrógeno a través del medio poroso por unidad de diferencia de presión parcial puede verse en la **Figura 6.1.11** donde se comparan las historias de dicha variable para distintos espesores de membrana. Las simulaciones para esta sección fueran hechas condiciones similares a las anteriores pero dejando que la presión en los tanques evolucionara según las reacciones que en ellos se llevan a cabo por lo que en la parte transitoria de la operación existe un gradiente de presión no mayor a 0.1 atm que da origen a fluxes viscosos, de esta forma, en la figura se observa una permeabilidad que es producto de la interacción entre todos los mecanismos de transporte antes mencionados ya que, como ya se ha hecho notar, los fluxes difusivos y viscosos en un sistema con paredes sólidas se encuentran íntimamente relacionados.

Tal como lo espera la teoría, a mayor espesor de membrana la permeabilidad se ve mermada. Los valores de permeabilidad en estado estacionario resultaron inversamente proporcionales al cuadrado del espesor lo cual encuentra conexión con la definición del tiempo característico para la difusión utilizado en este estudio $t_{Dif} = \frac{L^2}{D_{ref}}$.

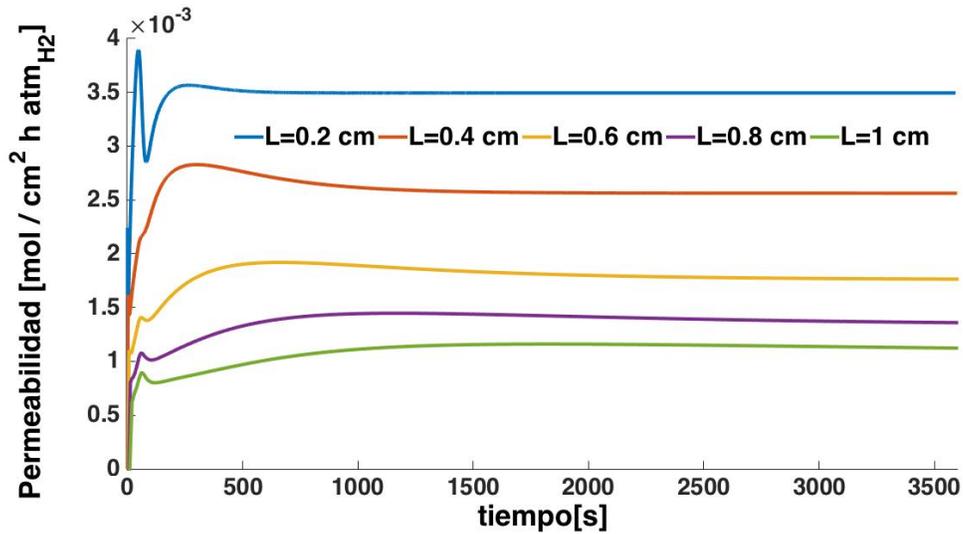


Figura 6.1.11.- Efecto del espesor de membrana sobre la evolución temporal de la permeabilidad de hidrógeno.

6.1.1.4 Comparación con un modelo Fickeano

Con el fin de comparar ambos modelos se realizaron simulaciones para el sistema a 438.15 K y 1 atm de presión total con $\bar{r}_p = 1 \times 10^{-7} \text{ m}$ (régimen de transporte en el continuo), $K_1 = 0.15$, área de membrana de 49 cm^2 y espesor de 0.2 cm. La **Figura 6.1.12** deja ver la dinámica de los valores absolutos de los fluxes difusivos para distintas especies obtenidos con ambos modelos. La diferencia entre las predicciones es mínima y solo de carácter cuantitativo. Cabe hacer la aclaración de que los fluxes difusivos representados corresponden a los fluxes difusivos segregativos u ordinarios. Por su parte, la **Figura 6.1.13** muestra la comparación entre la dinámica de los fluxes totales (difusivo total + viscoso) de dichas especies. En este caso la diferencia entre las predicciones es crítica en la parte transitoria de la operación, existiendo una muy notable sobrepredicción de fluxes totales por el modelo fickeano para todas las especies, sin embargo ambos modelos predicen los mismos estados estacionarios, ya que

estos son función de las restricciones externas impuestas al sistema (condiciones de frontera del medio poroso dadas por el comportamiento de los tanques) y las condiciones iniciales.

Los fluxes totales de la **Figura 6.1.13** se encuentran reportados por unidad de diferencia de presión parcial, de esta forma puede apreciarse como es el hidrógeno la especie química que se encuentra fluyendo en contra de su gradiente (flux y gradiente con el mismo signo). Tomando esto y lo expuesto en el párrafo anterior en cuenta, puede decirse que la notoria diferencia de predicciones en la dinámica de los fluxes totales se debe a los efectos multicomponente capturados por el DGM los cuales dan como resultado interacciones entre fluxes difusivos y viscosos a través de la generación de fluxes difusivos no segregativos así como interacciones de arrastre friccional entre todos los pares de moléculas.

En esta sección se han visualizado ya algunos efectos que tienen sobre el sistema parámetros de diseño de la membrana porosa, sin embargo aún queda por verse si el área de la membrana afecta a la dinámica del sistema. La **figura 6.1.14** despliega la comparación entre las predicciones del modelo fickeano y el DGM para la permeabilidad al hidrógeno para sistemas con distintas áreas interfaciales de membrana. Nuevamente se observan distintos efectos para ambos modelos. Para el DGM los aumentos de área provocan incrementos en las predicciones de permeabilidad de hidrógeno. Puede apreciarse como la diferencia de permeabilidades para distintas áreas de membrana se mantiene más o menos constante durante casi todo el tiempo de simulación lo cual no ocurre para el caso fickeano, donde las diferencias de permeabilidad entre sistemas de distintas áreas son mucho mayores en la parte transitoria de la operación hasta atenuarse y llegar a los mismos estados estacionarios predichos por el DGM.

Los fenómenos de transporte de materia son fenómenos superficiales donde es de interés la transferencia de alguna cantidad o propiedad de la materia a través de alguna superficie por lo que los resultados son siempre reportados por unidad de área, obviando que estos son independientes de la magnitud de dicha área. No obstante, las simulaciones realizadas muestran alteraciones en la evolución del sistema con respecto a dicha variable. Esto podría parecer extraño o inesperado si centramos la atención en lo que ocurre dentro del medio poroso, por lo tanto no debe pasarse por alto que el área de la membrana es un área interfacial que conecta lo que ocurre dentro del volumen de los tanques con el interior del medio poroso. Es decir, dicha área debe de pensarse como un área específica de transferencia por unidad de volumen de tanque, tal como se indica en el término de transferencia interfacial de los balances de materia para los tanques, el cual es directamente proporcional a este parámetro.

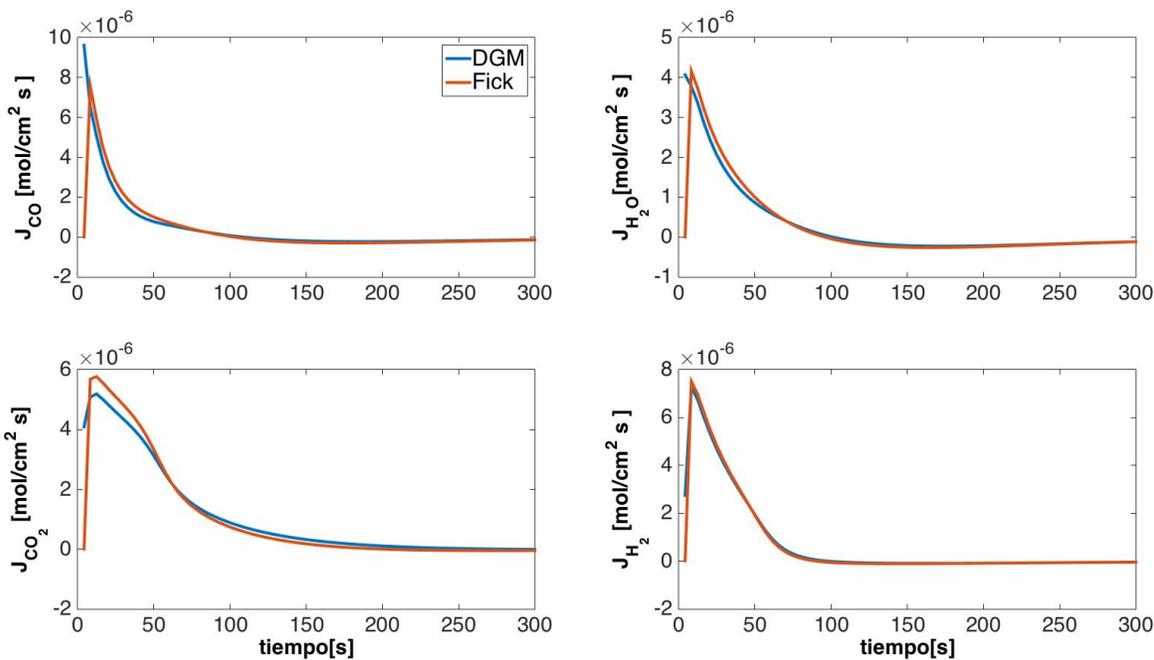


Figura 6.1.12.- Comparación del valor absoluto de los fluxes difusivos promedio por especie entre DGM y modelo Fickeano.

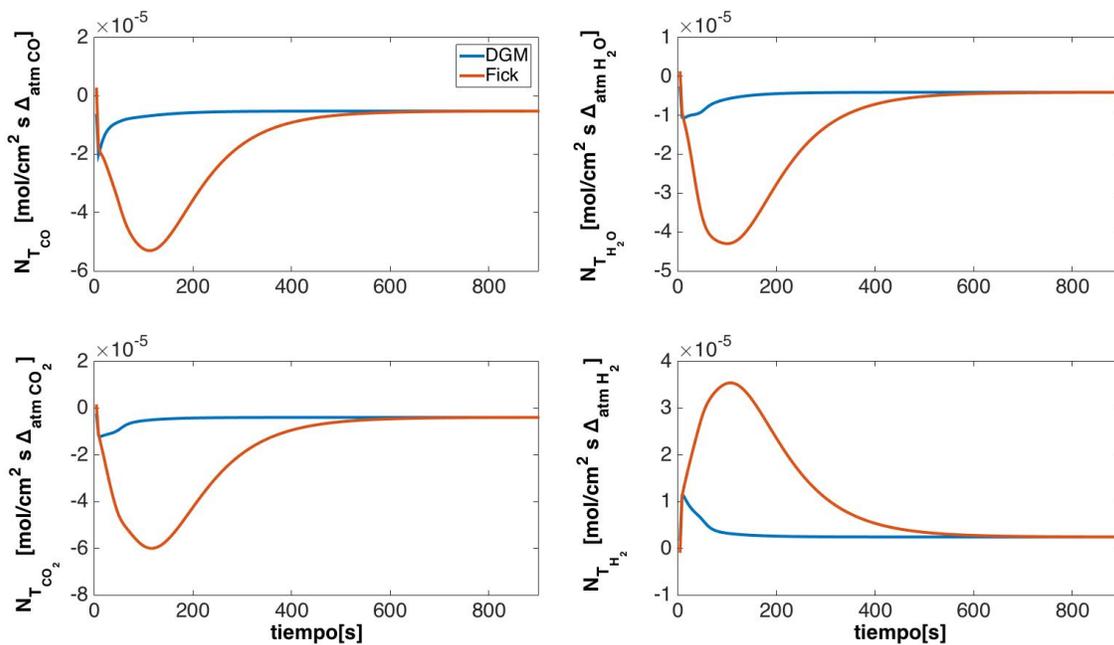


Figura 6.1.13.- Comparación de fluxes totales por especie entre DGM y modelo Fickeano.

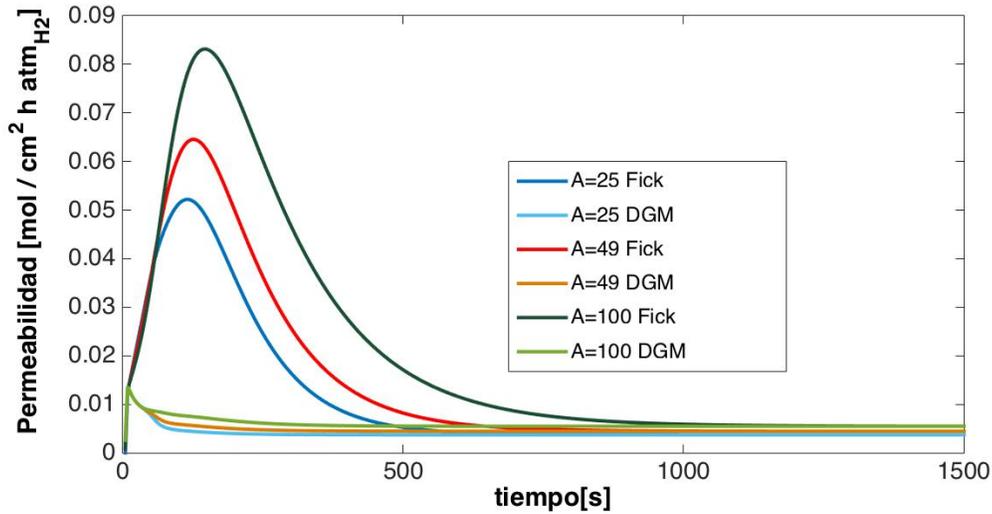


Figura 6.1.14.- Efecto del área de membrana sobre la dinámica de la permeabilidad de hidrógeno para el modelo fickeano y el DGM.

Tomando esto en cuenta resulta evidente que a mayor área por unidad de volumen los tanques intercambian una mayor cantidad de materia lo que necesariamente tiene una repercusión en las interacciones entre mecanismos de transporte al interior de la membrana. Como se vio en las figuras anteriores, las grandes diferencias en la transitoriedad de ambos modelos es producto de la interacción entre mecanismos de transporte predicha el DGM y que no es capturada por su contraparte simplificada. Por lo que al existir aumentos en el intercambio de materia a través del medio poroso por acción del área interfacial, el fenómeno del flujo difusivo no segregativo se ve magnificado.

6.1.2 Estudio del transporte a través del medio poroso con reacción química

En la catálisis heterogénea el tamaño promedio poros es un parámetro de suma importancia para la caracterización del comportamiento de los sistemas, de dicho parámetro depende tanto el área disponible para que se lleve a cabo la reacción de interés, así como la resistencia al transporte de materia a través de estos, por lo que el efecto de dicha variable no siempre es fácil de identificar. Una vez que se ha caracterizado el transporte de materia a través del medio poroso a través del estudio del efecto de parámetros geométricos y de operación se procede a estudiar el problema completo donde el medio poroso tiene actividad catalítica y permite que la WGSR se lleve a cabo en su interior.

Para identificar el efecto de esta variable en el sistema estudiado se corrieron simulaciones numéricas para $\bar{r}_p = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ (régimen Knudsen) y $\bar{r}_p = 1 \times 10^{-7} \text{ m}$ (régimen continuo) con un valor de $K_1 = 0.15$ con las mismas condiciones de operación e iniciales indicadas en la **Tabla 6.1.** y en la sección inmediata anterior. La evolución temporal de los perfiles de concentración dentro del medio poroso para ambos casos puede verse en las **Figuras 6.1.15a & 16a.** En ambos casos se muestran perfiles cualitativamente muy similares, sin embargo nuevamente se observa cómo la evolución hacia el estado estacionario se da mucho más rápido en el caso de poros mayores, como ha sido visto, el transporte de materia se ve ampliamente favorecido por poros grandes ya que los obstáculos que las moléculas encuentran a su paso disminuyen de esta forma o lo cual equivaldría, en términos fenomenológicos del DGM, a que las partículas de *polvo* se encuentren más alejadas unas de otras, interfiriendo con menor frecuencia en las trayectorias de las moléculas de las especies gaseosas.

En las figuras mencionadas arriba, se aprecia cómo desde los primeros segundos de operación, el perfil de fracción mol para las especies involucradas en la WGSR adquiere una forma bastante similar a la del estado estacionario, sufriendo solo pequeños desplazamientos cuantitativos a lo largo del tiempo conforme la materia fluye a través del medio poroso. Esto nos indica la gran velocidad a la que ocurre la reacción química en la membrana comparada con el transporte de materia. A simple vista cabría esperar lo anterior para el caso con el menor radio de poro, sin embargo los perfiles de fracción mol para el radio de poro mayor muestran condiciones muy similares, esto nos hace sugerir que para las condiciones de diseño y operación elegidas, el sistema se encuentra limitado por el transporte de materia, es decir, la reacción química ocurre tan rápido que una vez que las moléculas de gas han llegado a los sitios activos correspondientes estas reaccionan casi instantáneamente.

Lo anterior es comprobable a través de la comparación de los tiempos característicos de difusión y reacción; para el caso en régimen Knudsen se tiene un tiempo característico de difusión de 11.28 segundos, mientras que para el caso del continuo se obtuvo un tiempo de 4.14 segundos. Estos tiempos son abrumadoramente largos si se comparan con el tiempo característico de la WGSR dado por $t_{rxn} = \frac{1}{K_0}$, dando un resultado de de 2.5×10^{-7} segundos [$K_0 = 3.99 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, (Choi y Stenger, 2003)]. Por lo tanto, es la reacción química la que dicta en gran medida el comportamiento del medio poroso dando forma a los perfiles de concentración.

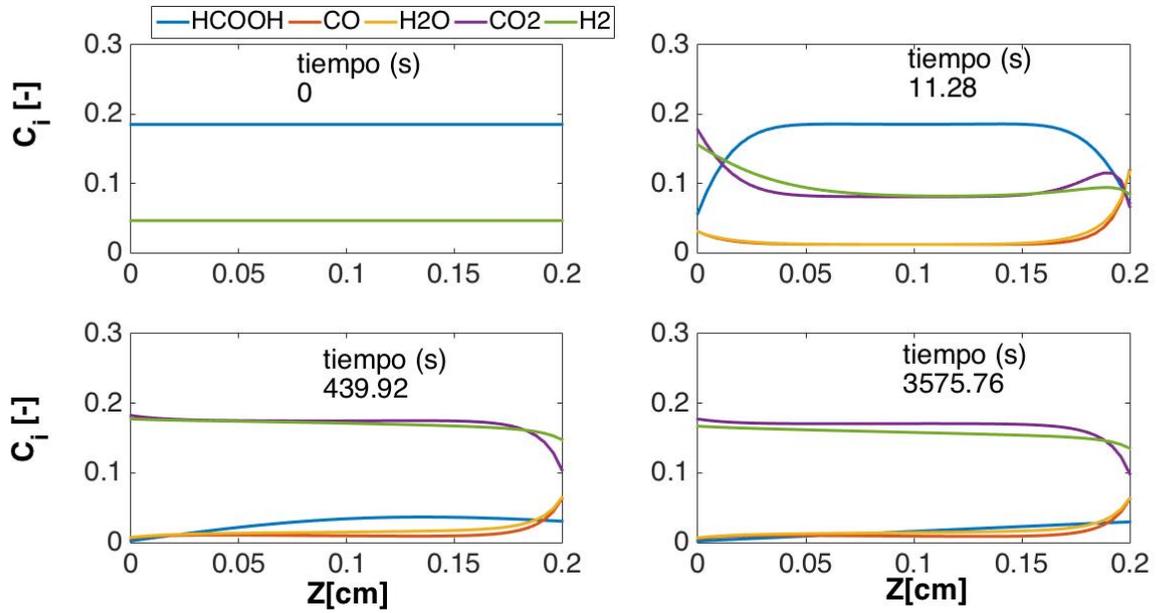


Figura 6.1.15a.- Evolución temporal de los perfiles de concentración dentro del medio poroso para el caso $\bar{r}_p = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ con reacción química.

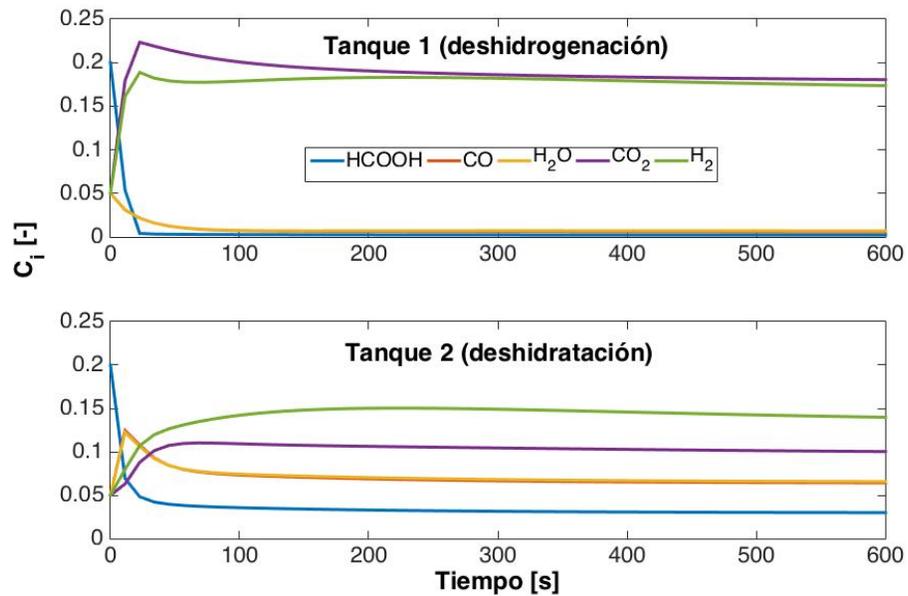


Figura 6.1.15b.- Evolución temporal de la concentración por especie en ambos tanques para el caso $\bar{r}_p = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ con reacción química en la membrana.

En las **Figuras 6.1.15b & 16b** se observa la dinámica de las concentraciones adimensionales en los tanques para los dos casos de radio de poro mencionados. Tal como en el caso sin reacción, el agua y monóxido de carbono tienen un comportamiento prácticamente igual en ambos tanques para ambos casos de tamaño de poro, el hidrógeno y dióxido de carbono nuevamente presentan una historia distinta debido al transporte favorecido del hidrógeno a través de la membrana. Más aun, para ambos tamaños de poro salta a la vista que la presencia en el tanque 2 de hidrógeno y dióxido de carbono es mayor que la de sus productos (agua y monóxido de carbono) esto debido a la acción de la WGSR dentro de la membrana. Aunado a esto, estas figuras muestran también que para el caso de poros menores la presencia en el tanque 2 (donde se lleva a cabo la deshidratación del HCOOH) de hidrógeno y dióxido de carbono es mayor que en el caso de poros mayores, mientras que en el tanque 1 la historia es muy similar para ambos tamaños de poro, esto lleva a sugerir que cuando los poros son más estrechos el transporte de gases se ve afectado negativamente, no obstante esto provoca que las especies químicas tengan más tiempo para reaccionar dentro de la membrana lo cual en términos generales puede incidir en un aumento de producción de hidrógeno para el sistema.

Se aprecia también en dichas figuras que la concentración de H₂O y CO₂ en el tanque 2 para ambos tamaños de poro es mucho menor que en los mismos casos en ausencia de la WGSR. Esto deja ver como la presencia de la reacción química en el medio poroso constituye una fuerza motriz adicional para la extracción de estas especies químicas del tanque 2. El planteamiento de un modelo local de transporte-reacción dentro de la membrana porosa permite considerar el aporte de la reacción química al movimiento de las especies en la mezcla.

La influencia de la reacción química sobre el transporte de materia en el estado estacionario es mostrada en la figura **Figura 6.1.17**. Los fluxes difusivos son casi nulos en gran parte del medio poroso debido al allanamiento de los gradientes de concentración provocados por la reacción química, sin embargo se observa que es en la frontera derecha de la membrana donde dichos fluxes crecen de manera exponencial, coincidiendo con las mayores tasas de reacción (**figura 6.1.18**) así como con los gradientes de concentración más pronunciados. Los fluxes difusivos presentan valores muy similares para ambos radios mientras que para los viscosos existe una diferencia de varios ordenes de magnitud entre ambos radios de poro; en el caso del régimen Knudsen esta componente de los fluxes puede considerarse despreciable al entrar en comparación con la parte difusiva, no así para el régimen continuo donde los fluxes viscosos solo son un orden de magnitud menores que los difusivos, por lo tanto existe un aporte considerable de estos al flux total por especie a través de la membrana para poros grandes.

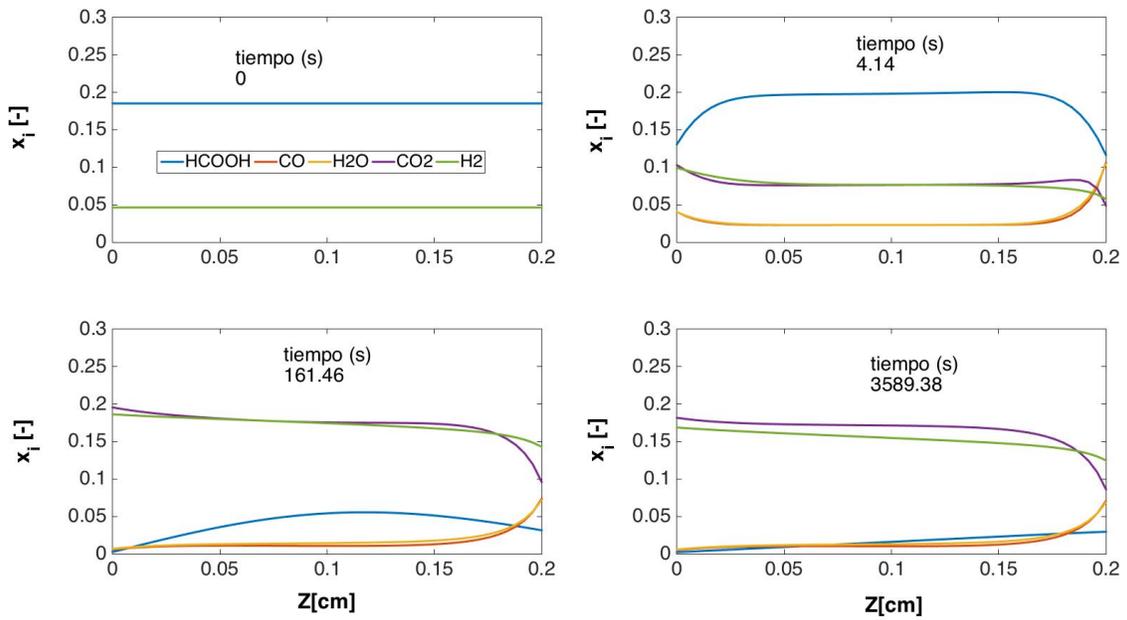


Figura 6.1.16a.- Evolución temporal de los perfiles de concentración dentro del medio poroso para el caso $\bar{r}_p = 1 \times 10^{-7} \text{ m}$ con reacción química.

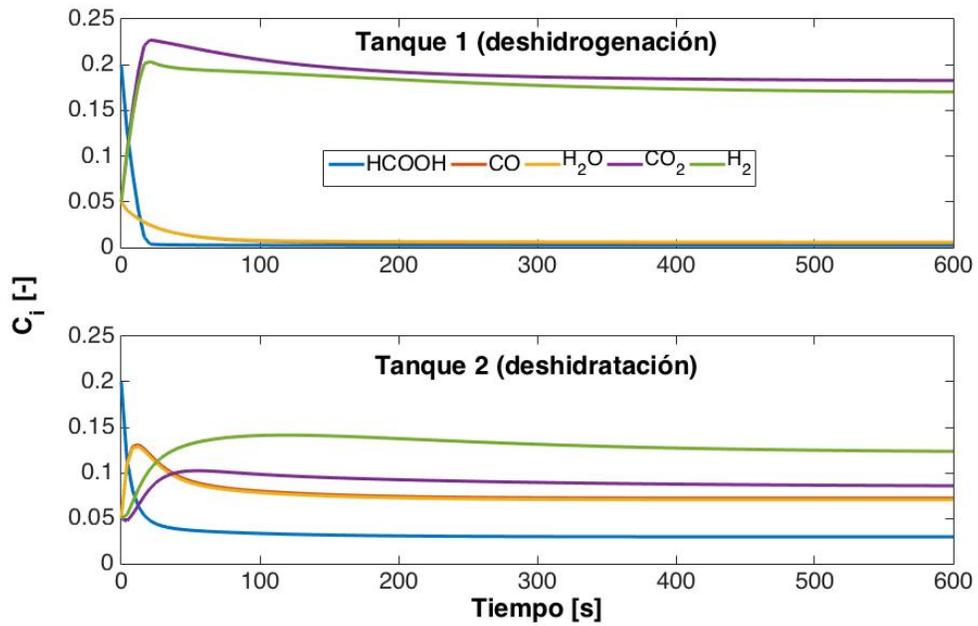


Figura 6.1.16b.- Evolución temporal de la concentración por especie en ambos tanques para el caso $\bar{r}_p = 1 \times 10^{-7} \text{ m}$ con reacción química en la membrana.

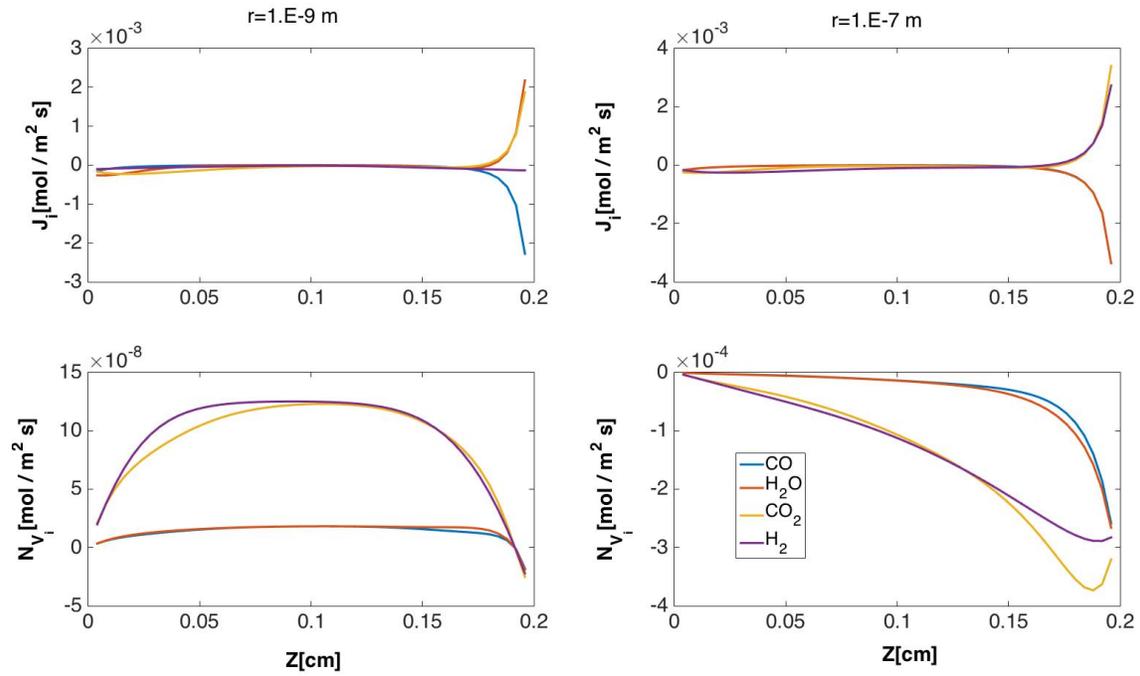


Figura 6.1.17.- Fluxes difusivos y viscosos locales por especie química al interior del medio poroso en régimen Knudsen y continuo.

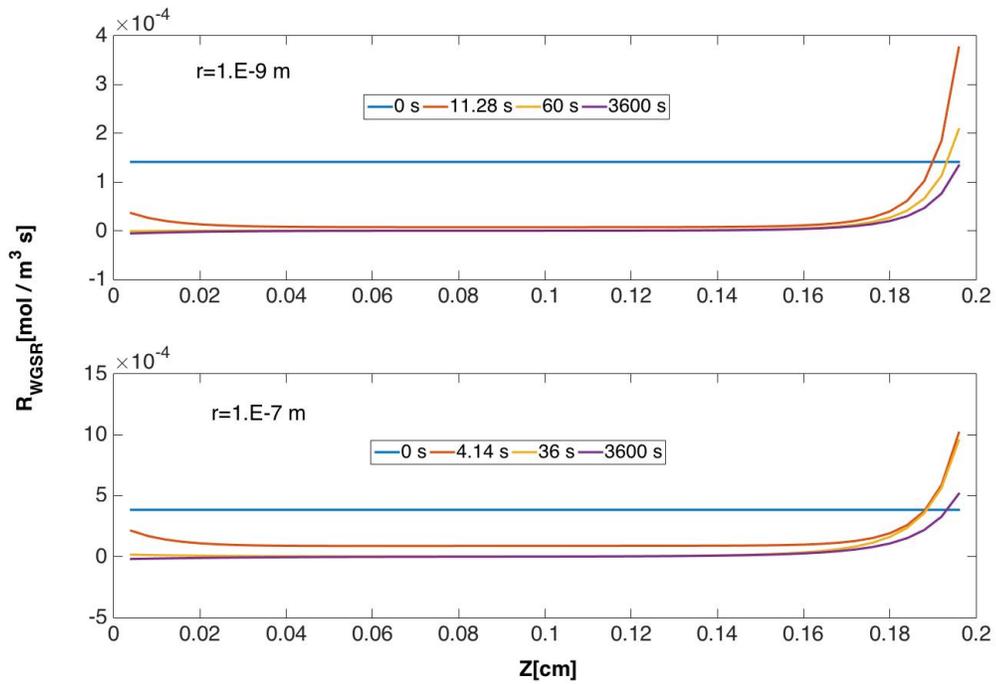


Figura 6.1.18.- Evolución temporal de la tasa de reacción local para la WGSR en el medio poroso en régimen Knudsen continuo.

La rapidez con la cual la WGSR sienta sus condiciones sobre el medio poroso puede ser confirmada al observar la **Figura 6.1.18** donde para ambos tamaños de poro se muestra la evolución temporal de los perfiles de tasa de reacción local para la WGSR al interior de la membrana. En ambos casos se alcanza una distribución de materia muy cercana a la del estado estacionario desde los primeros instantes de la simulación. Aunque cualitativamente se tenga un comportamiento para la tasa de reacción muy similar en ambos casos, puede apreciarse que para el caso de mayor radio de poro los valores de tasa de reacción llegan a triplicar a los del caso en régimen Knudsen, lo anterior puede relacionarse con las figuras inmediatas anteriores donde se observa como el flux viscoso, y por ende el total, es mucho mayor para el caso con $\bar{r}_p = 1 \times 10^{-7} \text{ m}$, es decir al existir una menor resistencia al transporte, la materia llega con mayor facilidad a los sitios donde ocurre la reacción lo cual acelera la tasa a la que esta ocurre.

En la **Figura 6.1.19** se muestra el cociente entre la tasa de reacción global (tasa volumétrica promedio multiplicada por el volumen de la membrana) y el flujo difusivo por especie química (flux difusivo promedio multiplicado por el área de la membrana para el caso $\bar{r}_p = 1 \times 10^{-7} \text{ m}$ a 438 K. Esta representación permite observar la rapidez con la que se establece el equilibrio dinámico existente entre la reacción química y el transporte, ocurriendo antes de los 10 minutos de simulación para todas las especies químicas. Para el caso del CO y H₂O (lado izquierdo de la WGSR) este cociente expresa cuántos moles reaccionan por cada uno de los que atraviesa la membrana, la ligera diferencia entre estas curvas se debe a la diferencia existente en los fluxes totales de ambas especies, producto de la diferencia en masas moleculares. Para el caso del CO₂ y H₂ no es posible interpretar de la misma forma este cociente ya que ambas especies entran por el lado izquierdo a la membrana a la vez de que hay una generación de estas dentro del medio por lo que el flux total es una combinación de la interacción entre reacción y transporte no obstante, se observa nuevamente que el menor cociente (mayor flux) corresponde a la especie de menor masa molecular, efecto aún más evidente para este par de especies dada la gran diferencia de masas.

En la **figura 6.1. 18** salta a la vista que en la mayor parte del medio poroso la tasa de reacción es nula, al ser la WGS una reacción reversible la tasa nula se produce cuando la reacción procede a la misma velocidad hacia el lado derecho que hacia el izquierdo, por lo que se dice que se encuentra en equilibrio. Por su parte, la **Figura 6.1.20** muestra el perfil de la tasa de reacción para la WGSR en un dominio espacial adimensional, lo cual permite comparar el desempeño catalítico del medio poroso para distintos espesores de membrana. En la sección de caracterización del transporte ya se había hecho notar el efecto negativo de este parámetro de

diseño sobre el flujo de materia lo cual inevitablemente influye sobre la reacción química al depender esta de la composición de la mezcla en un punto dado. Se observa pues cómo a mayor grosor de membrana, el potencial reactivo del medio es en su mayor parte desaprovechado.

Otra cuestión de interés que puede ser apreciada en dicha figura es el hecho de que, para todos los espesores, hay una pequeña región donde la WGSR procede hacia la izquierda (producción de CO y H₂O), ya que es en dicha región, cercana al tanque 1, donde se da la combinación de mayores fracciones mol de hidrógeno y dióxido de carbono así como concentraciones de agua y monóxido de carbono más bajas. Este es un efecto perjudicial para el comportamiento del sistema ya que la propuesta de depositar material con actividad catalítica en el medio poroso tiene el objetivo de aumentar la producción global del hidrógeno.

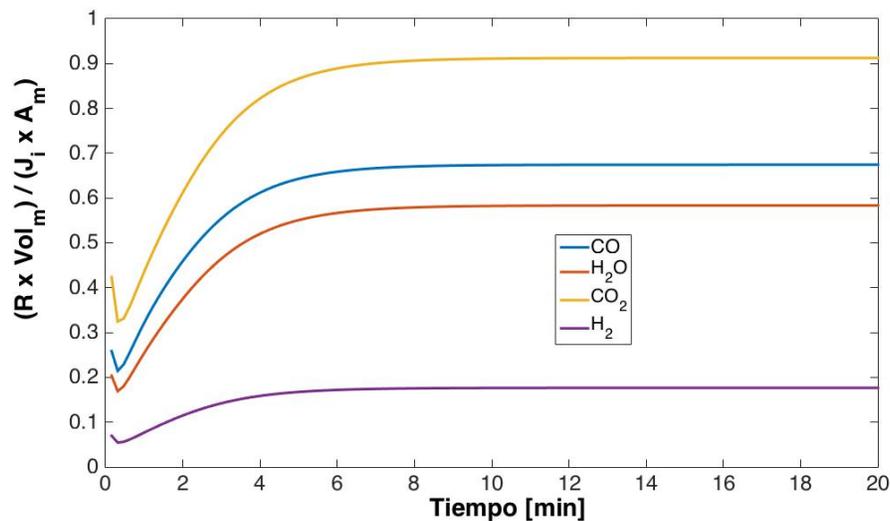


Figura 6.1.19.- Evolución del cociente adimensional entre la tasa de reacción global y el flujo difusivo por especie química dentro del medio poroso en régimen continuo ($\bar{r}_p = 1 \times 10^{-7} \text{ m}$).

La naturaleza reversible de la WGSR complejiza las interacciones con los diversos mecanismos de transporte involucrados en el sistema. Recordando, la constante de equilibrio (cociente de concentraciones de productos y reactivos en el equilibrio) para esta reacción tiene una dependencia exponencial con respecto al inverso de la temperatura, por lo que aumentos de esta desfavorecen drásticamente la producción de H₂ y CO₂, por ejemplo; la constante de equilibrio es de 210 a 473.15 K (temperatura inicial de las simulaciones de esta sección) mientras que el valor de esta baja hasta 38.3 para una temperatura de 573.15 K (Choi y Stenger, 2003). Por lo tanto, se espera que al llevar a cabo la reacción a menores temperaturas la

constante de equilibrio baja lo que incrementaría la región reactiva efectiva del medio poroso, no obstante un decremento en la temperatura desfavorece la cinética de la reacción, en pocas palabras; la reacción se ve termodinámicamente favorecida a bajas temperaturas y cinéticamente favorecida a temperaturas altas (Byron y col., 2010).

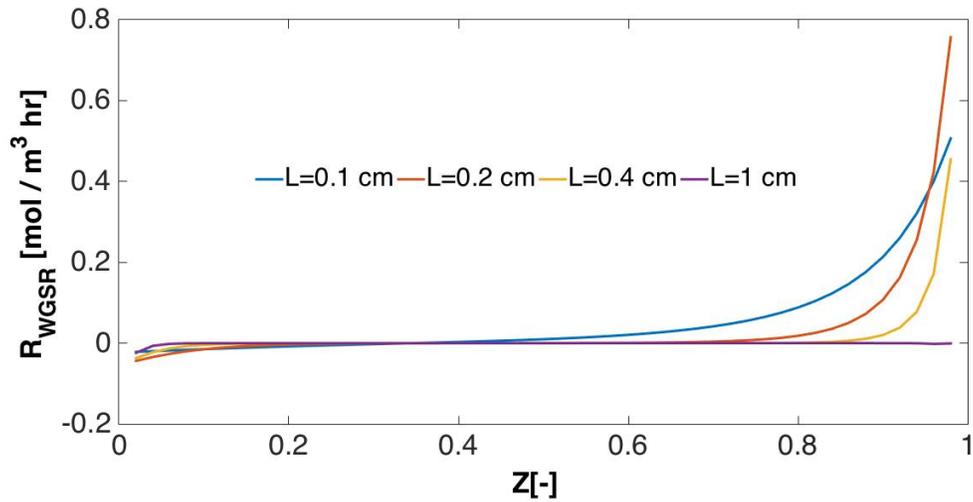


Figura 6.1.20.- Efecto del espesor de membrana sobre los perfiles de tasa de reacción total.

En la **figura 6.1.21** se muestran los perfiles de tasa local para la WGSR a tres distintas temperaturas dentro del rango de validez para la expresión cinética utilizada. Esto corrobora lo expresado en el párrafo anterior, a mayores temperaturas la tasa de reacción se incrementa por acción de la cinética química, sin embargo la constante de equilibrio disminuye, provocando que haya una mayor región donde la reacción ocurre en el sentido inverso al deseado. A menores temperaturas, la tasa de la WGSR alcanza menores valores máximos pero la constante de equilibrio aumenta de forma tal que la zona donde la reacción procede hacia la izquierda es mínima. La **figura 6.1.22** deja ver lo anterior en un barrido continuo de temperaturas donde es más fácil apreciar como la membrana se va haciendo más inerte conforme disminuye la temperatura.

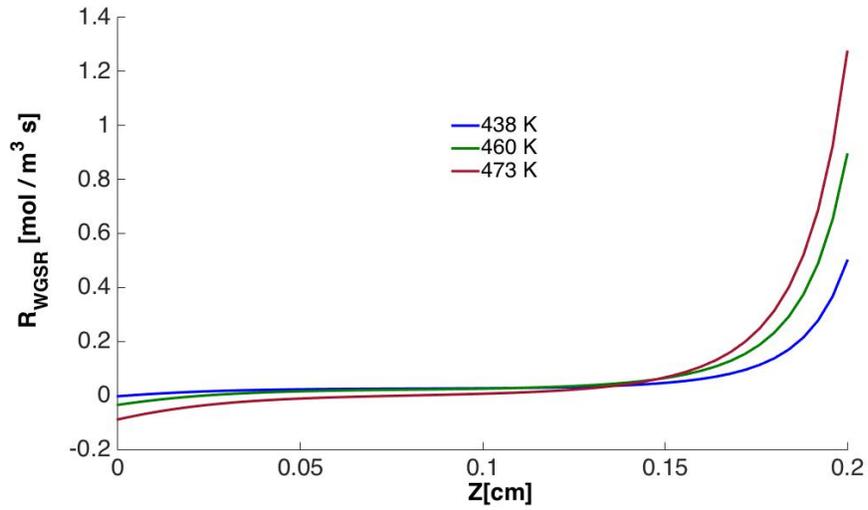


Figura 6.1.21.- Perfiles de tasa de reacción para la WGSR a distintas temperaturas.

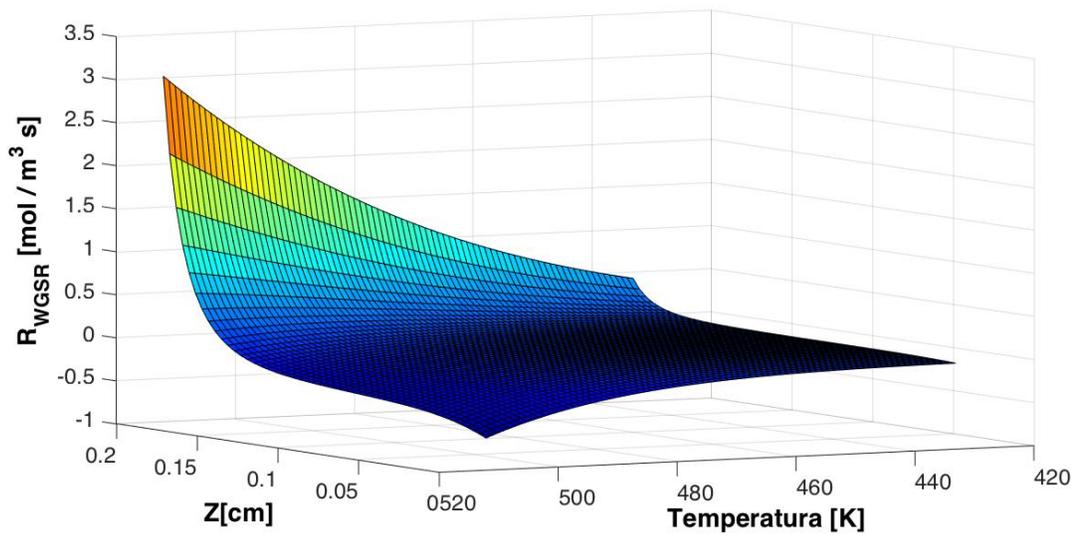


Figura 6.1.22.- Efecto de la temperatura en los perfiles de tasa de reacción para la WGSR.

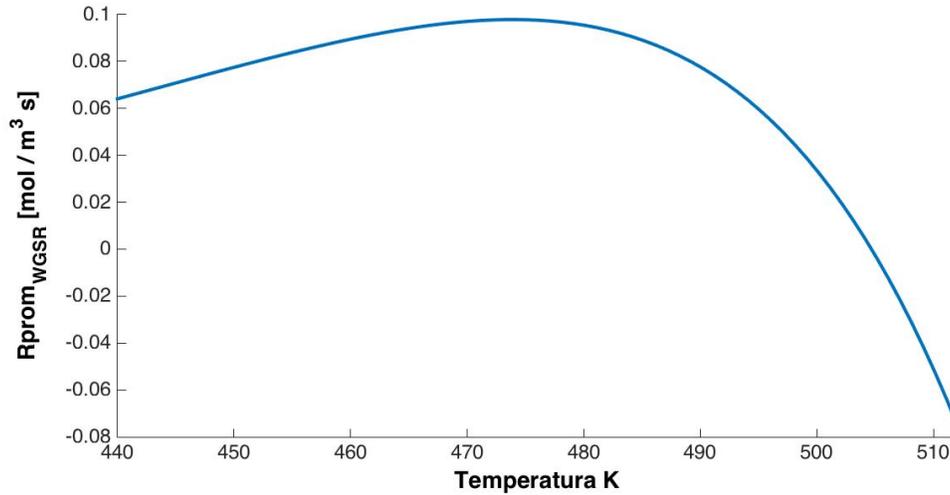


Figura 6.1.23.- Tasa global de reacción para el medio poroso en función de la temperatura.

Ahora, integrando los perfiles de tasa de reacción en la dirección Z y dividiendo sobre el espesor de membrana puede obtenerse la tasa de reacción promedio por unidad de volumen para el medio poroso para cada valor de temperatura, el resultado se aprecia en la **figura 6.1.23**. Tal como se esperaba, los efectos cinético y termodinámico muestran una competencia llevando a un máximo bien definido en la tasa promedio de reacción alrededor de los 480 K. Esta forma de mostrar los datos de simulación para la tasa de reacción permite encontrar la temperatura a la que el medio poroso es de mayor utilidad en la tarea de producción de hidrógeno tal como ya fue hecho con el espesor de la membrana. No obstante, es necesario mencionar que este barrido se realizó yendo más allá de los límites de validez para la cinética estudiada (438 - 493 K) por lo que este resultado no debe ser tomado como una aseveración; sin embargo, al ser el presente trabajo un ejercicio de abstracción y de manipulación de un modelo conceptual y matemático vale la pena hacer este tipo de exploraciones; por ejemplo, en este caso se responde a la pregunta ¿qué pasaría con la tasa promedio de reacción si esta siguiera el mismo comportamiento cinético dentro de un rango más amplio de temperaturas?

6.2 ¿Qué observamos en los reactores?

Resultados en función de variables macroscópicas a nivel de operación de los reactores.

En esta sección se estudia el sistema a nivel del comportamiento de los reactores interconectados describiendo la dinámica de variables que pueden ser medidas experimentalmente. El título de esta sección menciona el verbo *observar* en lugar de *ver*, utilizado en el título de la sección anterior, ya que esta es una palabra muy utilizada en la ciencia para describir el proceso de percepción de los fenómenos ya sea mediante los sentidos o través de aparatos de medición, no obstante los procesos de *observar* y *ver* no son independientes uno del otro.

“Lo que ve un científico depende tanto de a qué se mira como también de lo que le ha enseñado a ver su experiencia visual y conceptual previa. En ausencia de tal aprendizaje solo puede darse una lujurante y zumbante confusión.”

(Kuhn, 2011, pág. 259).

6.2.1 Estudio del desempeño global del sistema

Hasta este punto se han reportado resultados concernientes a un estudio de la estructura intrínseca del modelo generado, su comparación con datos experimentales, con un modelo simplificado y cuestiones concernientes a los fenómenos de transporte y reacción que tienen lugar dentro del medio poroso, sin embargo todas estas son cuestiones abstractas que dicen poco acerca de qué es lo que ocurre con el comportamiento dinámico del sistema de interés. Para poder evaluar el desempeño del sistema se recurrirá a dos conceptos ampliamente utilizados en la ingeniería de reactores:

1.- La conversión del reactivo i definida como (Froment y Bischoff, 1990, pág. 5)

$$X_i = \frac{N_{i_0} - N_i}{N_{i_0}}; \text{ con } N_i = \sum_{j=1}^2 F_j C_{ij} \quad \& \quad N_{i_0} = \sum_{j=1}^2 F_j C_{i_0} \quad [6.2.1]$$

La cual es una medida fraccional de cuánto reactivo i ha reaccionado con respecto a lo que entra de este al reactor.

2.- El rendimiento del producto i

$$Y_i = \frac{\sum_{j=1}^2 F_j C_{p_j}}{\sum_{j=1}^2 F_j C_{r_0}} \quad [6.2.2]$$

El cual mide la cantidad de producto p que se está produciendo en el reactor con respecto a lo que ingresa del reactivo r . Estas variables permiten evaluar el comportamiento dinámico del sistema con respecto a parámetros de diseño u operación de los reactores con el fin de aportar información que oriente la toma de decisiones en el diseño de equipos.

6.2.1.1 Efecto de los parámetros de diseño sobre el comportamiento de los reactores

Los resultados de la sección anterior muestran la alta sensibilidad de los fenómenos que tienen lugar dentro del medio poroso a la variación de parámetros de diseño como el radio promedio de poro, el espesor y el área de la membrana porosa. En esta sección nuevamente se comparan los casos límite de difusión en régimen Knudsen ($\bar{r}_p = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$) y en continuo ($\bar{r}_p = 1 \times 10^{-7} \text{ m}$) para un sistema que inicia a 1 atm de presión total 438.15 K, con un medio poroso de 0.2 cm de espesor, un área interfacial de 49 cm^2 y con $K_0=0.15$.

La variación en el comportamiento dinámico de la conversión de HCOOH y rendimiento de H_2 al pasar de un radio promedio de poro muy pequeño a uno mayor por dos órdenes de magnitud se observa en la **figura 6.2.1**. Con respecto a la conversión de HCOOH se observan diferencias prácticamente despreciables entre ambos casos, llegando a un valor constante un poco mayor que 0.9 después de 10 minutos de operación. Sin embargo, llama la atención que el rendimiento de H_2 muestra valores mayores en la mayor del parte del tiempo de simulación para el caso con $r_p=1 \times 10^{-9} \text{ m}$. Llegando a un valor casi 2.5 % por encima del caso con $r_p=1 \times 10^{-7} \text{ m}$. en el estado estacionario. Para entender este efecto hay que retornar al análisis de la tasa de reacción para una membrana del espesor mencionado, mostrada en la **figura 6.1.20**. En dicha figura puede verse como las membranas más delgadas tienen mayor actividad reactiva en la zona en que la WGSR ocurre hacia el lado izquierdo, es decir, merma la producción de hidrógeno.

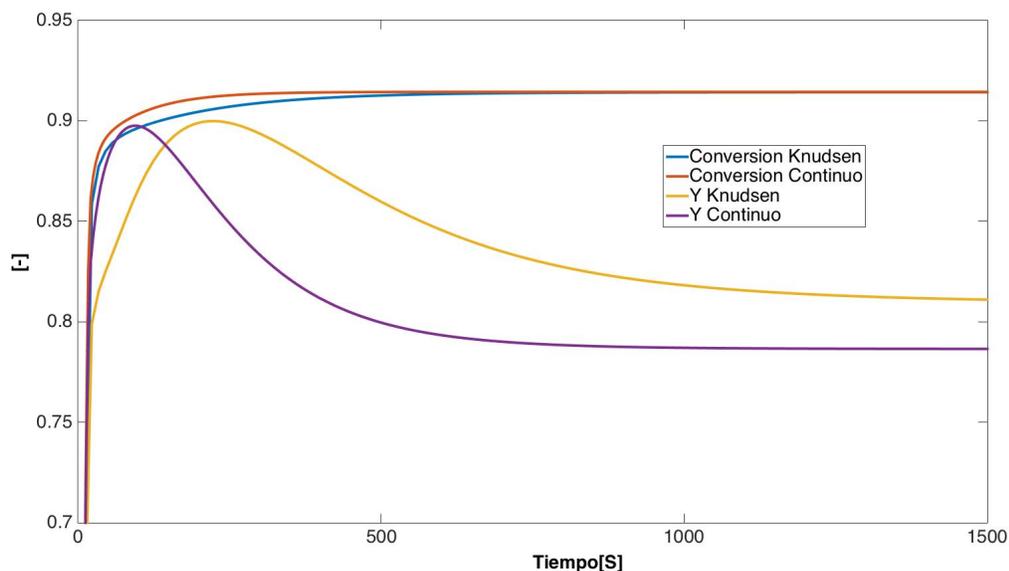


Figura 6.2.1.- Dinámica de la conversión de HCOOH y rendimiento de H₂ para los casos en régimen Knudsen y continuo.

Dicho lo anterior, queda relacionar lo que ocurre con los fluxes totales de materia, los cuales se ha mostrado que son mayores en magnitud para los casos de transporte en poros de mayor radio promedio. Por lo tanto, a mayor radio de poro se tiene mayor cantidad de materia que entra en contacto con las paredes del sólido en los poros por unidad de tiempo, sin exceptuar la zona donde la reacción desfavorece la producción de hidrógeno. Esto se relaciona a su vez con el desfase que existe en el punto de rendimiento máximo entre ambos casos, siendo el caso de mayores poros el que alcanza el máximo de rendimiento en un menor tiempo, aproximadamente a los 2 minutos, mientras que para el caso de menores poros la resistencia a la transferencia de materia hace que el sistema llegué a su máximo rendimiento alrededor de los 4 minutos.

La **figura 6.2.2** muestra como es afectado el rendimiento de hidrógeno por el espesor de membrana para un tamaño de poro promedio de $r_p=1 \times 10^{-7}$ m. El efecto observado es muy similar al que ejerce el espesor sobre la permeabilidad de hidrógeno (**Figura 6.1.11**), disminuyendo su valor de manera asintótica conforme el espesor aumenta. Puede observarse que en los dos casos de mayor espesor la resistencia al flujo de materia es tan significativa que el rendimiento de hidrógeno llega a ser ligeramente menor que el caso de membrana delgada (0.2 cm) sin actividad catalítica, algo que no podría ser predicho sin la solución numérica del sistema.

El efecto del área de la membrana sobre el comportamiento del sistema en estado estacionario puede verse en la *figura 6.2.3*. Tanto conversión como rendimiento de hidrógeno son proporcionales al área de la membrana, siendo el rendimiento de hidrógeno la variable que sufre un cambio más pronunciado. Recordando, los fluxes que entran o salen del medio poroso a través de las fronteras son lineales con respecto al parámetro de área interfacial por unidad de volumen, por lo que a mayor área el transporte se ve favorecido proporcionalmente y por ende también el avance de la WGSR en el interior de la membrana.

Del análisis hecho en esta sección podría concluirse que la mejor combinación de parámetros de diseño para este sistema sería una configuración tal que se busque la maximización del área de la membrana por unidad de volumen de reactores, minimización del espesor y del radio promedio de poros. De esta forma se incrementan tanto conversión de HCOOH como rendimiento de H₂, es decir, existe un mejor aprovechamiento de la materia prima del proceso.

En la sección de comparación entre modelos pudo apreciarse como existía una pronunciada diferencia en las predicciones de transporte total de materia por especie a través del medio poroso entre el modelo fickeano y el DGM. Dichas diferencias son drásticas en la parte transitoria de la operación y se diluyen cuando el sistema llega al régimen estacionario.

La *figura 6.2.4* muestra cómo dichas diferencias impactan en las predicciones de rendimiento de hidrógeno, observándose un rendimiento ligeramente mayor para el caso del DGM. La consideración de los efectos de fricción entre gas y sólidos por el DGM provoca predicciones de fluxes totales mucho menores en la parte transitoria con respecto al caso fickeano, este factor podría ser el causante del aumento observado en el rendimiento de hidrógeno ya que el DGM predice que, en promedio, las moléculas de reactivos (CO y H₂O) pasan más tiempo dentro de la membrana lo cual incrementa la probabilidad de que estas reaccionen y favorezcan la producción de hidrógeno en términos globales.

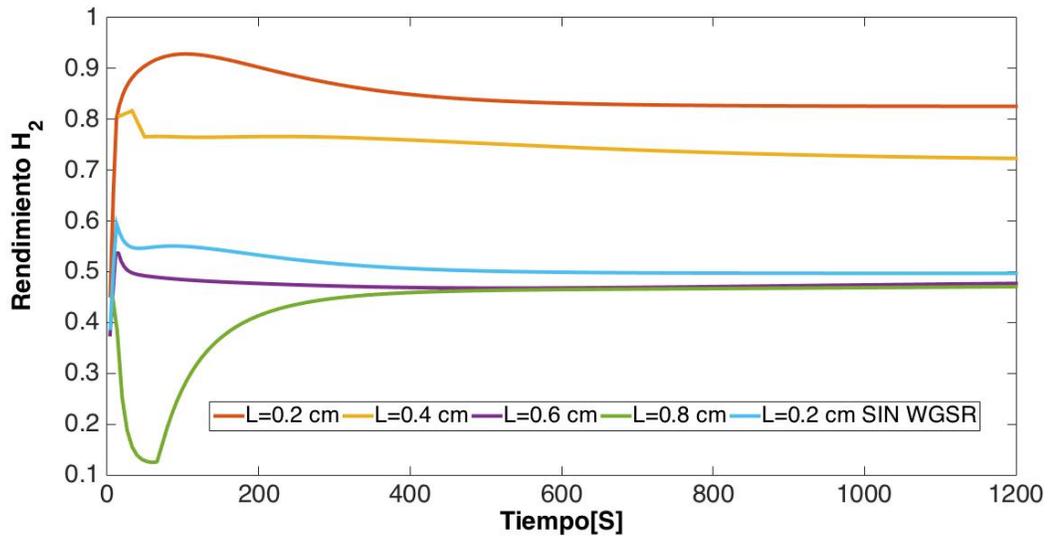


Figura 6.2. 2.- Efecto del espesor de membrana sobre la dinámica del rendimiento de H₂ para el régimen de flujo en el continuo.

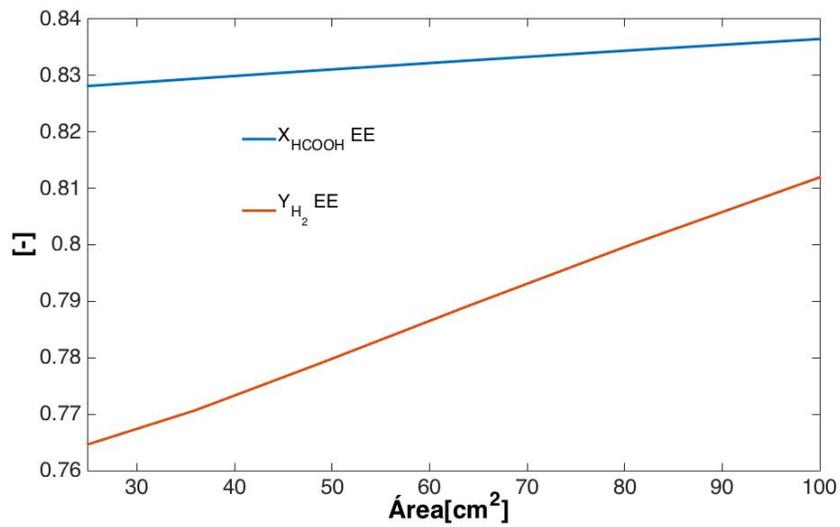


Figura 6.2. 3.- Efecto del área de membrana sobre la conversión de HCOOH y el rendimiento de H₂.

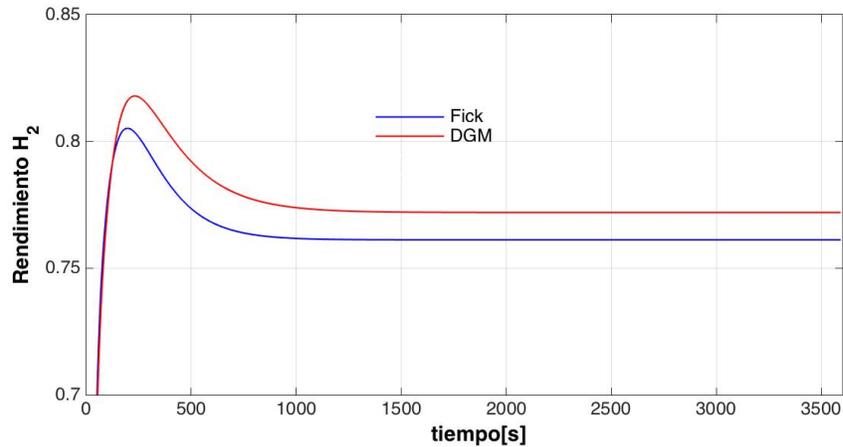


Figura 6.2. 4.- Comparación de la predicción en el rendimiento de H₂ entre el modelo tipo Fick y el DGM.

6.3 Bonus Track: Propuesta de operación oscilatoria.

Las simulaciones numéricas realizadas para los distintos casos del sistema planteado inicialmente han dejado ver la gran ventaja que ofrece el desarrollo y solución de modelos matemáticos transitorios: la descripción de la evolución temporal del sistema. Es decir, los modelos transitorios nos permiten contestar a dos preguntas fundamentales: Dado un conjunto de condiciones iniciales y parámetros constantes, ¿a *dónde* llega el sistema en estado estacionario? Y ¿*cómo* se llega a dicho estado estacionario?

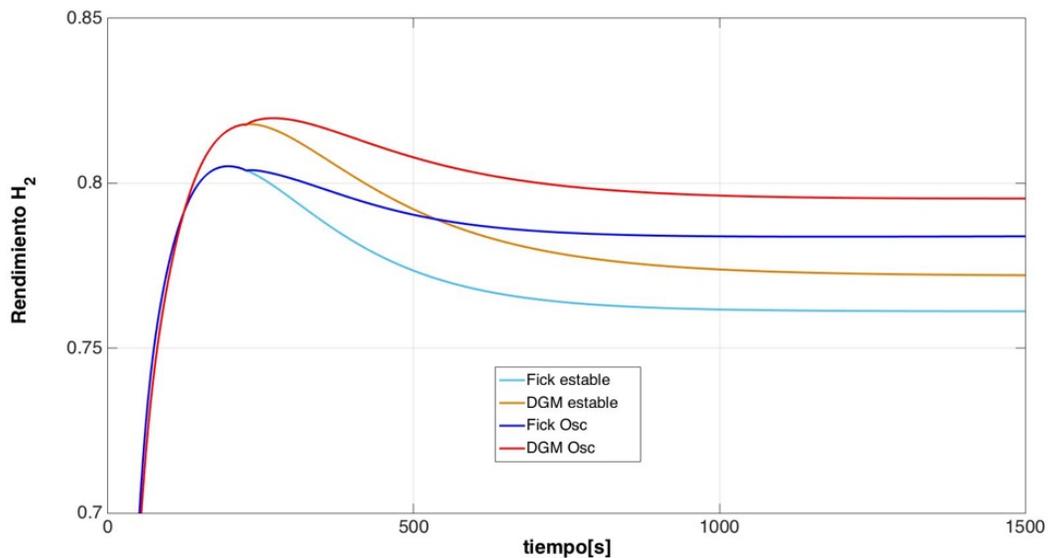
Históricamente la ingeniería química ha basado gran parte de su investigación en la solución de problemas estacionarios ya que los resultados de estos predicen el comportamiento nominal de los equipos y de los fenómenos físico-químicos modelados además de que resulta mucho más sencillo resolver estados invariantes que funciones dependientes del tiempo en términos de ecuaciones diferenciales ya que para la mayoría de los casos de interés que puedan plantearse no existen soluciones analíticas.

En el presente estudio ha sido observado como durante la parte transitoria de la operación el sistema llega a presentar puntos máximos para variables como la permeabilidad o el rendimiento esto puede ser aprovechado con el fin de obtener mejores desempeños. Desde hace décadas el tema de la operación transitoria oscilatoria de reactores químicos es objeto de fructífera investigación. Ha sido comprobado que inducir perturbaciones oscilatorias sobre las

variables de operación de los reactores puede llevar a mejoras en el rendimiento promedio y la conversión (Bailey, 1977).

Ahora se procede a perturbar el sistema estudiado haciendo oscilar las fracciones mol de entrada del HCOOH con una amplitud del 50% del valor base con el objetivo de ver su impacto en el rendimiento de hidrógeno.

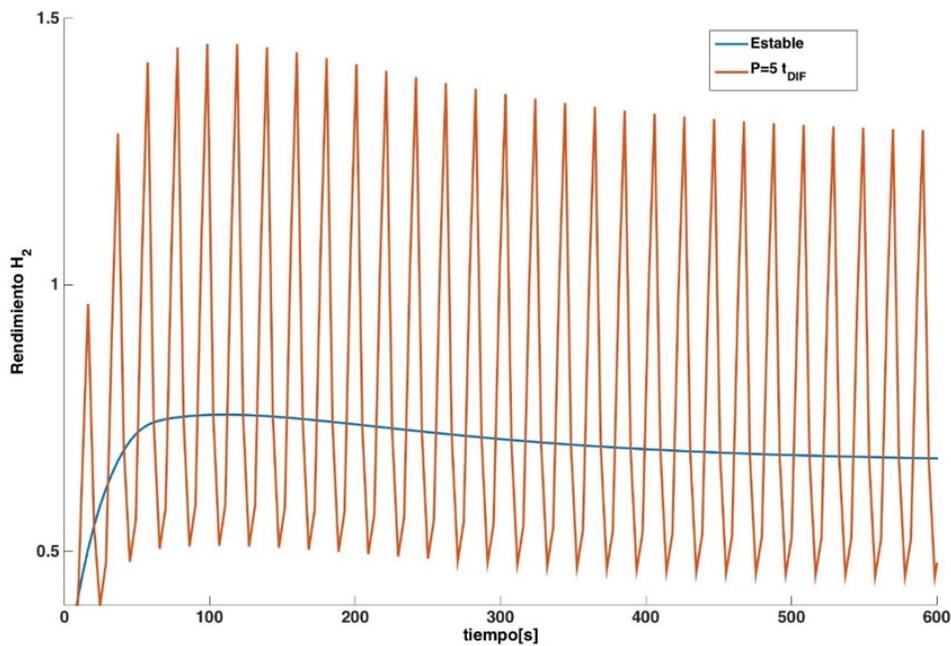
La **figura 6.31** muestra la dinámica del rendimiento de hidrógeno para el sistema modelado con un espesor y área de membrana de 0.2 cm y 49 cm², respectivamente. En esta simulación se indujo una perturbación sostenida con período de un tiempo característico de difusión (4.14 segundos) que comienza a aplicarse una vez de que ha sido alcanzado el punto de rendimiento máximo para el sistema. En la gráfica se muestra la comparación entre los resultados arrojados por el modelo Fickiano y el DGM para la operación estable así como el caso oscilatorio, se observa que para ambos casos las perturbaciones inducidas provocan un aumento en el rendimiento promedio de aproximadamente 3.5% con respecto al caso estable.



Figur 6.3.1.- Comparación entre dinámicas de rendimiento de hidrógeno con alimentación estable y con perturbaciones oscilatorias con período de $1 t_{dif}$.

Una vez que se comprobó numéricamente la mejora en el rendimiento promedio al inducir oscilaciones en las entradas de HCOOH fue variado el periodo de oscilación de las perturbaciones en múltiplos del tiempo característico de difusión, yendo de 1 hasta 10. Al

comparar los rendimientos promediados en el tiempo alcanzados por los distintos casos no fue observado ningún patrón regular con respecto al periodo de oscilación, sin embargo fue obtenido un caso de máximo rendimiento correspondiente al de periodo igual a $5 t_{dif}$. La **figura 6.3.2** muestra el comportamiento dinámico del sistema para este caso, el resultado fue una notable mejora de **14.23%** en el rendimiento de hidrógeno con respecto al caso de operación estable, mostrando así la existencia de un nicho de oportunidad para un problema formal de optimización del rendimiento con respecto a las variables de las perturbaciones.



Figur 6.3.2.- Comparación entre dinámicas de rendimiento de hidrógeno con alimentación estable y con perturbaciones oscilatorias con período de $5 t_{dif}$.

CONCLUSIONES

Para el estudio del caso particular analizado en este trabajo fue desarrollada una metodología explícita que permite insertar el DGM en balances transitorios de materia y energía mediante el tratamiento de la matriz de difusividades con el uso de herramientas del cálculo y álgebra matricial.

Una vez planteado el modelo matemático fue analizada su estructura intrínseca dentro del espacio de parámetros estructurales del DGM (K_0, K_1, B_0) delimitando una región de *aplicabilidad* del modelo, superficie S , bajo una tolerancia de error aritmético dada. Aunado a esto fue realizado un barrido más amplio dentro del espacio de parámetros que permitió mapear la precisión numérica del DGM en función del número de cifras significativas *confiables* después del punto decimal para la solución del vector de fluxes difusivos mediante el cómputo del número de condición de la matriz D . Adicionalmente fue explorado el efecto que tienen la temperatura, presión y composición de la mezcla gaseosa en la estructura de la matriz de difusividades y, por ende en la aplicabilidad del modelo. Con todo esto se demuestra que la decisión de implementación del DGM para la descripción de sistemas particulares puede estar basada en un análisis cuantitativo a priori que parta de las condiciones de diseño así como de las características de la mezcla gaseosa de interés.

Como parte del estudio de la matriz D fue desarrollada una representación gráfica de sus elementos lo cual permite observar en código de colores el acoplamiento existente entre los diversos fluxes difusivos para una mezcla multicomponente. Esta representación brinda la oportunidad de relacionar los efectos difusivos cruzados con la estructura de la matriz de manera cualitativa e incluso de poder fungir como un recurso gráfico en la comunicación pedagógica del fenómeno de difusión multicomponente.

El modelo desarrollado fue manipulado para poder simular el experimento de Duncan & Toor (1962), obteniéndose una reproducción de las interacciones multicomponente de dicho estudio así como una aceptable desviación relativa del **4.62%** de la simulación con respecto a las observaciones. Cabe mencionar que para llevar a cabo esta simulación fue necesario resolver el modelo fuera de la superficie S de tolerancia numérica delimitada dentro del espacio de parámetros P , es decir se llevó al modelo más allá del límite de confiabilidad numérica impuesto, además de que la aplicación del DGM al caso experimental no dependió de ningún parámetro ajustable ya que todos fueron calculados a partir de cuerpos teóricos independientes. Por lo tanto, esta simulación permitió validar tanto las suposiciones implícitas y el tratamiento matemático de las matrices así como el esquema de solución numérica utilizado.

El modelo desarrollado fue comparado también con uno de tipo Fickeano para la descripción del sistema formado por los tanques interconectados por medio de la membrana porosa. Ambos modelos predicen prácticamente los mismos estados estacionarios, sin embargo existen notables diferencias en las predicciones de fluxes totales de materia por especie entre ambos modelos para la parte transitoria de la operación. Esto obedece a los efectos multicomponente que provocan un acoplamiento entre fluxes difusivos y viscosos que no es captado por el modelo Fickeano.

La construcción y manipulación de un modelo dinámico riguroso permitió el estudio del sistema en función de variables macroscópicas a escala reactor (conversión y rendimiento) sin perder nunca la conexión con la fenomenología implícita en la construcción del modelo. Por lo tanto, el desarrollo de este trabajo puede ser tomado como base para la simulación y descripción exhaustiva de sistemas reaccionantes de membrana más allá del uso de correlaciones ad-hoc o reglas empíricas.

La construcción de un modelo matemático y su posterior simulación numérica son procesos indisolubles que introducen al *modelador* en una dinámica serpenteante entre el entendimiento de una situación o prototipo dado y el progreso conceptual. Este caso no fue la excepción ya que la construcción y manipulación del modelo matemático así como su posterior simulación permitió la constante iteración entre la caracterización y comprensión del comportamiento dinámico del sistema dado y un proceso de progreso conceptual en cuestiones físico-químicas y matemáticas. Desde esta perspectiva el autor cumplió su principal objetivo: Utilizar esta experiencia de modelado matemático y simulación numérica como un medio interactivo para ganar entendimiento fenomenológico a través de la aplicación de los conceptos, compromisos paradigmáticos, metodologías y herramientas adquiridas a lo largo de sus estudios de maestría.

“Resolver un problema de investigación normal es lograr lo previsto de un modo nuevo, lo que exige la solución de todo tipo de rompecabezas complejos tanto instrumentales como conceptuales y matemáticos”.

Thomas S. Kuhn, 1969.

Bibliografía

- Aris R., Varma, A. (1977). Stirred Pots and Empty Tubes. En L. Lapidus, *Chemical Reactor Theory: A Review* (pp. 79-155). Englewood Cliffs, N. J.: Prentice-Hall,.
- Aris, R. (1994). *Mathematical modelling techniques* (2da. ed.). New York, USA: Dover Publications Inc.
- Smith, B., Loganathan, M., Shanta, M. S. (2010). A review of the WGSR. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8, 1-34.
- Bailey, J. E. (1977). Periodic Phenomena. En L. Lapidus, *Chemical Reactor Theory: A review* (págs. 758-813). Nueva York: Prentice-Hall.
- Bejan, A., Nield, D. A. (2006). *Convection in Porous Media* (2da. ed.). New York: Springer.
- Bertei, A. N., Nicolella, C. (2015). Common inconsistencies in modeling gas transport in porous electrodes: The dusty-gas model and the Fick law. *Journal of Power Sources* (279), 133-137.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N. (2007). *Transport phenomena* (2da. ed.). John Wiley & Sons.
- Box, G. E. (1976). Science and statistics. *Journal of the American Statistical Association*, 71(356), 791-799.
- Burden, R. L. (1993). *Numerical analysis*. (5 ta. ed.). Boston, EUA: PWS.
- Burghardt, A. (1986). Transport phenomena and chemical reactions in porous catalysts for multicomponent and multireaction systems. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 20 (5), 229-244.
- Byron Smith R J, Loganathan, M., Shantha, M. S. (2010). A Review of the Water Gas Shift Reaction. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8 (1).
- Choi, Y. S., Stenger, H. G. (2003). Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen. *Journal of Power Sources*, 124 (2), 432-439.
- Cunningham, R. E., Williams, R. J. (1980). *Diffusion in gases and porous media*. (1era. Ed.). Nueva York: Plenum press.
- Cussler, E. L. (1976). *Multicomponent diffusion* (1 era. ed.). Amsterdam: Elsevier.
- Dahlquist, G., Björck, Å. (2007). Numerical methods in scientific computing, Volume I. Philadelphia, USA: SIAM.
- Duncan, J. B., Toor, H. L. (1962). An experimental study of three component gas diffusion. *AIChE Journal*, 8 (1), 38-41.

- Elnashaie, S. S., Abashar, M. E. (1993). Steam reforming and methanation effectiveness factor using the Dusty gas Model under industrial conditions. *Chemical Engineering & Processing* (32), 177-189.
- Esparza-Isunza, T., González-Brambila, M., Gani, R. , Woodley, J. M., López-Isunza, F. (2015). The coupling of ω -transaminase and Oppenauer oxidation reactions via intra-membrane multicomponent diffusion – A process model for the synthesis of chiral amines. *Chemical Engineering Journal*, 259, 221-231.
- Evans III, R. B., Watson, G. M., Mason, E. A. (1961). Gaseous diffusion in porous media at uniform pressure. *The journal of chemical physics*, 35(6), 2076-2083.
- Evans III, R. B., Watson, G. M., Mason, E. A. (1962). (1962). Gaseous diffusion in porous media. II. Effect of pressure gradients. *The Journal of Chemical Physics*, 36(7), 1894-1902.
- Feng, C. S., Stewart, W. E. (1973). Practical models for isothermal diffusion and flow of gases in porous solids. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 12(2), 143-147.
- Finlayson, B. A. (2012). *Introduction to chemical engineering computing* (2da. ed.). John Wiley & Sons.
- Forsythe, G. E., Moler, C. B. (1967). *Computer solution of linear algebraic systems* (Vol. VII). Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.
- Frazer, R. A., Duncan, W. J., Collar, A. R. (1938). *Elementary matrices and some applications to dynamics and differential equations*. Cambridge, RU: Cambridge University Press.
- Froment, G. F., Bischoff, K. B. (1990). *Chemical reactor analysis and design* (2da. ed.). Nueva York: Wiley.
- Graham, T. (1833). On the Law of the Diffusion of Gases. *The American Journal of the Medical Sciences*(23), 189-193.
- Highler, A. Krishna, R., Taylor, R. (2000). Nonequilibrium modeling of reactive distillation: a dusty fluid model for heterogeneously catalyzed processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (6), 1596-1607. (Suwanwarangkul, 2003)
- Hoogschagen, J. (1955). Diffusion in porous catalysts and adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry*, 47 (5), 906-912.
- Jackson, R. (1977). *Transport in porous Catalysts*. Amsterdam: Elsevier.
- Johnson, M. F., Stewart, W. E. (1965). Pore structure and gaseous diffusion in solid catalysts. *Journal of Catalysis*, 4 (2), 248-252.
- Kaw, A. (2016). *Introduction to Matrix Algebra*. Recuperado de <http://mathforcollege.com>
- Kramers, H. A., Kistemaker, J. (1943). On the slip of a diffusing gas mixture along a wall. *Physica*, 10 (8), 699-713.
- Krishna, R. (1993). Problems and pitfalls in the use of the Fick formulation for intraparticle diffusion. *Chemical Engineering Science*, 48 (5), 845-861.

- Kuhn, T. S. (2011). *La estructura de las revoluciones científicas*. (4ta. ed.). Fondo de cultura económica.
- Lapidus, L., Pinder, G. F. (2011). *Numerical solution of partial differential equations in science and engineering*. John Wiley & Sons.
- Lemagne Pérez, J. (2000). Número de condición y determinante de una matriz. *INVESTIGACION OPERACIONAL*, 21 (1), 29-34.
- Mason, E. A., Malinauskas, A. P., Evans Iii, R. B. (1967). Flow and diffusion of gases in porous media. *The Journal of Chemical Physics*, 46(8), 3199-3216.
- Mason, E. A., Malinauskas, A. P. (1983). *Gas transport in porous media: the dusty-gas model* (Vol. 17). Elsevier Science Ltd.
- Michal, A. D. (1947). *Matrix and tensor calculus*. New York: Wiley & Sons.
- Munuera, G. (1970). A study of the mechanisms of formic acid dehydration on TiO₂. *Journal of Catalysis*, 18 (1), 19-29.
- P. Mars, Scholten, J. J. F., Zwietering, P. (1963). The catalytic decomposition of formic acid. *Adv. In Catalysis*, 14, 35-113.
- Peinemann, K. V., Nunes, S. P. (2008). *Membrane Technology, Vol. 2: Membranes for Energy Conversion*. John Wiley & Sons, New York.
- Phair, J. W., Donelson, R. (2006). Developments and design of novel (non-palladium-based) metal membranes for hydrogen separation. *Industrial & engineering chemistry research*, 45 (16), 5657-5674.
- Prausnitz, J. M., Reid, R. C., Poling, B. E. (2001). *The properties of gases and liquids* (5ta. ed.). McGraw-Hill, New York.
- Stewart, W. E., Prober, R. (1964). Matrix calculation of multicomponent mass transfer in isothermal systems. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 3 (3), 224-23.
- Suwanwarankul, R., Croiset, E., Fowler, M. W., Douglas, P. L., Entchev, E., Douglas, M. A. (2003). Performance comparison of Fick's, DGM and Stefan Maxwell models to predict the concentration overpotential of a SOFC anode. *Journal of Power Sources*, 122 (1), 9-18.
- Taylor, Krishna, R. (1993). *Multicomponent mass transfer* (2da. ed.). John Wiley & Sons.
- Thiele, E. W. (1939). Relation between catalytic activity and size of particle. *Industrial & Engineering Chemistry*, 31 (7), 916-920.
- Toor, H. L. (1957). Diffusion in three component gas mixtures. *A.I.Ch.E. Journal*, 3 (2), 198-207.
- Van Herwijnen, T., Guetzalski, R. T., De Jong, W. A. (1980). Kinetics and mechanism of the CO shift on CuZnO: II. Kinetics of the decomposition of formic acid. *Journal of Catalysis*, 63 (1), 94-101.
- Villadsen, J., Michelsen, M. L. (1978). *Solution of differential equation models by polynomial approximation*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J.

- Vural, Y., Ma, L., Ingham, D. B., & Pourkashanian, M. (2010). Comparison of the multicomponent mass transfer models for the prediction of the concentration overpotential for solid oxide fuel cell anodes. *Journal of Power Sources*, 195(15), 4893-4904.
- Weisz, P. B., Lee, C. (1973). Zeolites-new horizons in catalysis. *Chemtech*, 498-505.
- Wilke, C. R. (1950). Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors. *Industrial & Engineering Chemistry*, 47 (6), 1253-1257.