

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA



**Evaluación numérica del desempeño del
catalizador de V_2O_5/TiO_2 , poroso y
externamente depositado, sobre la oxidación
parcial de o-xileno a anhídrido ftálico, en un
RCTA.**

**Tesis para obtener el grado de
Maestro en Ciencias**

Presenta.

I.Q. Matias Manzano Zavala

16 de Enero de 2013

Asesor:

Dr. Héctor Felipe López Isunza

Asesores evaluadores de la tesis:

Dr. Carlos Omar Castillo Araiza (Presidente)

Dr. Richard Steve Ruíz Martínez (Secretario)

Dr. Edgar Ramírez Jiménez (Vocal)

RESUMEN

Se formulan y resuelven dos modelos matemáticos de naturaleza heterogénea, sólido-gas, para el sistema de reacción de oxidación de *o-xileno* a *anhídrido ftálico* catalizado por V_2O_5/TiO_2 . En ambos modelos se considera el esquema de reacción y el modelo cinético propuesto por Calderbank, que incorpora reacciones de oxidación parcial y total, en las que están involucradas la formación de *o-tolualdehído*, *ftalida*, *anhídrido ftálico* y *CO*. Además, los modelos incorporan la consideración de que el sistema de reacción se lleva a cabo en un reactor continuo tipo tanque agitado, como el reactor Berty o el reactor Carberry. Debido a la naturaleza exotérmica de las reacciones, las ecuaciones de materia se acoplan con las ecuaciones de energía. Con todas estas características en común, ambos modelos estriban en que uno considera partículas porosas y en el otro partículas no porosas. Las ecuaciones diferenciales parciales de ambos modelos son transformadas a ecuaciones diferenciales ordinarias a través de la técnica de colocación ortogonal, empleando 6 puntos interiores de colocación. Además de la técnica de colocación ortogonal, en el modelo de la partícula externamente depositada se implementa la técnica de punto fijo para resolver la ecuación algebraica no lineal que aparece al discretizar la condición de frontera de energía en la superficie.

AGRADECIMIENTOS

A CONACYT mi reconocimiento por el otorgamiento de una beca de posgrado, También deseo expresar mi más grande reconocimiento y gratitud al coordinador de posgrado en Ing. Química Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez, por su apoyo mostrado para la terminación de mi ciclo como estudiante de maestría. A los Doctores C. Omar Castillo Araiza, Edgar Ramírez Jiménez y Richard Steve Ruíz Martínez, quienes fungieron como sinodales para la revisión de esta tesis, por su paciencia y su tiempo. A mi asesor, el Dr. Felipe López Isunza, por permitirme cerrar este ciclo de mi vida.

Agradezco a mi familia y a mis amigos, entre ellos a mis compañeros de maestría, los de la PPU4 y a la pandilla, así como a mis compañeros de licenciatura, ya que han representado para mi valiosos referentes humanos y profesionales durante el tiempo que llevo de conocerlos. Su amistad, la vivencia cotidiana y las estimulantes discusiones de intercambio de ideas de toda índole han marcado profundamente mi vida profesional y sobre todo personal.

INDICE

RESUMEN	2
AGRADECIMIENTOS	3
CAPITULO 1. Introducción	5
CAPITULO 2. Marco conceptual	9
2.1 Esquema de la reacción	10
2.2 Morfología de las especies de vanadio presentes sobre la superficie del catalizador	11
2.3 Los modelos cinéticos de la oxidación selectiva de o-xileno a anhídrido ftálico	13
2.4 Modelación de sistemas reactivos que involucran esquemas de reacción complejos	19
CAPITULO 3. Objetivos	21
CAPITULO 4. Formulación de un modelo para un RCTA con partículas catalíticas porosas	23
4.1 Modelo físico simplificado	24
4.2 Las ecuaciones de la fase gas	26
4.3 Las ecuaciones de la fase sólido	27
4.4 Análisis dimensional de las ecuaciones de cambio del sistema de reacción	28
4.5 Discretización de las ecuaciones de cambio para el sólido y la implementación numérica para resolver el modelo	31
CAPITULO 5. Formulación de un modelo para un RCTA con partículas no porosas	33
5.1 Modelo físico simplificado	34
5.2 Las ecuaciones de la fase gas	35
5.3 Las ecuaciones de la fase sólido	35
5.4 Análisis dimensional de las ecuaciones de cambio del sistema de reacción	36
5.5 Discretización de las ecuaciones de cambio para el sólido y la implementación numérica para resolver el modelo	38
CAPITULO 6. Resultados del modelo del RCTA con partículas catalíticas porosas	39
CAPITULO 7. Resultados del modelo del RCTA con partículas catalíticas no porosas	47
CAPITULO 8. Discusión y conclusiones	52
BIBLIOGRAFIA	54
APENDICES	56

CAPITULO 1

Introducción

El anhídrido ftálico (AF) es un precursor importante de compuestos orgánicos para diversas síntesis, y se emplea principalmente en la manufacturación de diésteres y resinas de poliéster. Su producción principalmente se realiza empleando como materia prima o-xileno (OX); sin embargo, en tiempos anteriores a los años setentas era más empleado el naftaleno para su elaboración. Actualmente, el AF principalmente se obtiene de la oxidación de OX en fase vapor, y como catalizador pentóxido de vanadio externamente depositado sobre dióxido de titanio, en su fase anatasa, V_2O_5/TiO_2 ; dónde la reacción se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo. Siendo su producción mundial en el año 2000 de alrededor de 3 232 000 toneladas.

La oxidación selectiva de OX a AF es una reacción compleja que involucra la ruptura de 6 átomos de hidrógeno y la incorporación de 3 átomos de oxígeno en la molécula de OX (Figura 1.1).

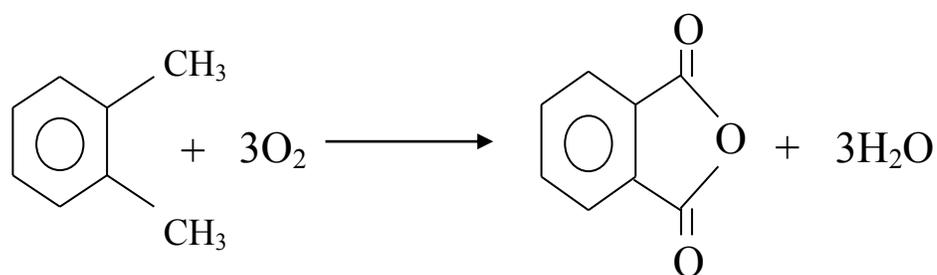


Figura 1.1 Reacción global de la oxidación selectiva de OX a AF.

Además de la oxidación selectiva de OX a AF, se presentan un conjunto de reacciones en serie y en paralelo; en las que el OX reacciona formando varios productos intermedios adsorbidos; sin embargo, se considera que algunos productos no se transfieren a la fase gas y por ello no son detectables o bien se reportan trazas de ellos [2]. Entre las reacciones que se verifican están la oxidación parcial a anhídrido maléico (AM), o-tolualdehído (OT) y ftalida (FT), entre otras; también se presentan la oxidación total de OX y de todos sus productos intermedios [2, 3, 10, 13, 16]. Todas las reacciones que se verifican en este sistema de reacción son exotérmicas.

Los productos que se han reportado para este sistema [2, 3] se muestran en la Figura 1.2.

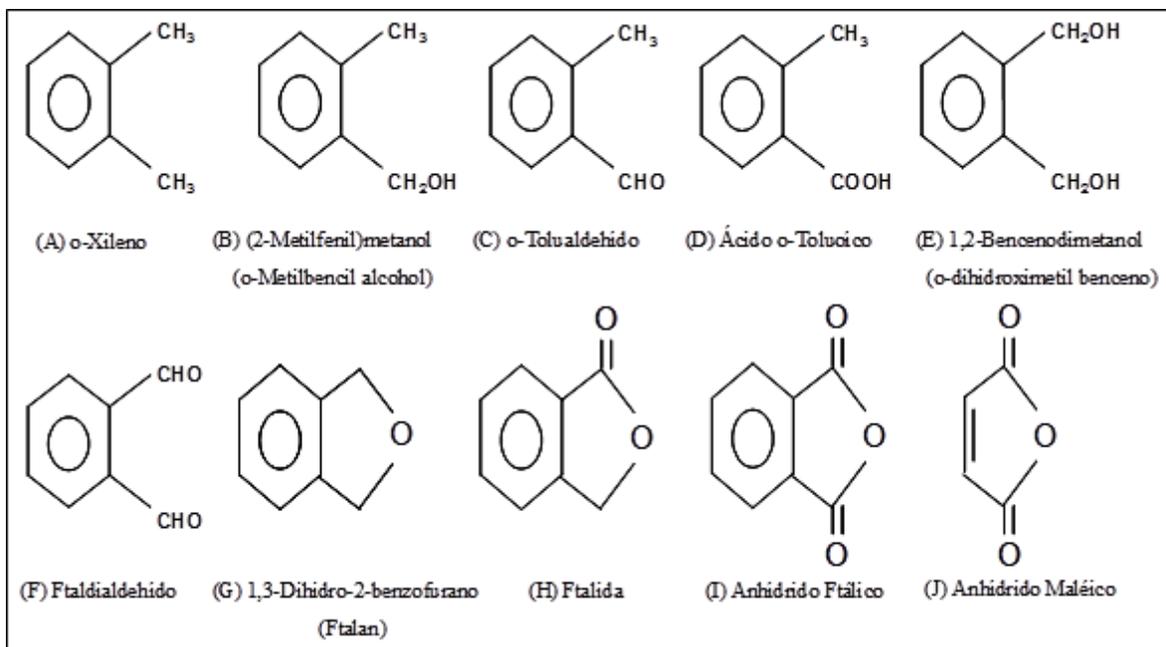


Figura 1.2. Reactivos y productos de oxidación parcial que se han reportado para este sistema [2, 3].

La manufacturación de AF a partir de OX se realiza través de reactores catalíticos de lecho fijo que operan en régimen continuo en condiciones no isotérmicas y no adiabáticas, esto debido a la exotermicidad de las reacciones involucradas. Las condiciones de operación a las que se realiza son a presión atmosférica y a temperaturas de chaqueta mayores a 380°C. En este régimen de operación el reactor presenta en su interior apreciables gradientes de concentración y temperatura, además, se presenta una “región de temperatura más caliente” (hot spot), que promueve la desactivación irreversible del catalizador. Por otra parte, también se ha observado la desactivación reversible del catalizador, por lo que éste tiene que regenerarse empleando aire a temperaturas mayores a 380°C. A pesar de estas desventajas, en el reactor industrial se alcanzan conversiones de OX próximas al 100%, donde se obtienen rendimientos entre 75 y 80% de anhídrido ftálico, menores a 1% de OT y FT principalmente, y de aproximadamente el 7% de AM.

La organización de la tesis se desarrolla de la manera siguiente: en el Capítulo 2 se resume y se realiza una crítica de los aspectos relevantes del sistema de reacción, que permiten fundamentar la formulación y aplicación de un modelo para un reactor tipo tanque agitado. Entre estos aspectos están los esquemas de reacción, la morfología del catalizador, los modelos cinéticos, cada uno sustentado en un mecanismo y una etapa controlante y los

fenómenos de transporte que se presentan para describir el comportamiento de este tipo de reactores. Además de presentar y analizar las investigaciones numéricas realizadas para este sistema de reacción complejo.

En el Capítulo 3 se plantean los objetivos de la tesis, que en esencia abarcan dos aspectos: demostrar a través un análisis numérico el mejor desempeño del catalizador externamente depositado ante uno poroso, y el establecer una técnica numérica robusta para el modelado del sistema en un RCTA. Esto, por citar algunos ejemplos, es un aporte en la planificación de la experimentación de este tipo de sistemas, así como para la obtención de un modelo cinético intrínseco o en la optimización de las condiciones de operación o para emplearse como una guía para el desarrollo de catalizadores selectivos.

Los Capítulos 4 y 5 presentan la argumentación en el sentido físico y el desarrollo matemático para el modelo de reacción al emplear una partícula porosa y externamente depositada, respectivamente, donde se indican los postulados y las hipótesis para su formulación.

En el Capítulo 6 y 7 se reportan los resultados para ambos modelos, al analizar su comportamiento a condiciones industriales y al analizar su sensibilidad paramétrica. En el Capítulo 8 se discuten los resultados y se concluye cuál de ellos numéricamente es mejor.

CAPITULO 2

Marco conceptual

Esta sección contiene una síntesis y un análisis de los resultados e ideas que han derivado de las investigaciones sobre la producción de AF a partir de OX empleando V_2O_5 con diversos soportes. En primer lugar se presenta el esquema de la reacción y su distribución de productos para este sistema. También, se condensa y se discute la información sobre la estructura y propiedades de las especies que se ha reportado se encuentran presentes en la superficie del catalizador. Además, se analizan los modelos cinéticos para este sistema publicados en la literatura y la modelación que se ha realizado para este sistema reactivo.

2.1 Esquema de reacción.

Se han realizado diversas investigaciones para discriminar sobre las rutas de reacción que sigue la oxidación selectiva de OX a AF. Se ha reportado que son diversos los factores que influyen sobre estas rutas y por este motivo se han obtenido varios esquemas de reacción. Se ha propuesto un “mecanismo” simplificado donde se involucran la adsorción [2, 3], la reacción y la desorción de OX, OT, AF, AT y AF (Figura 2.1).

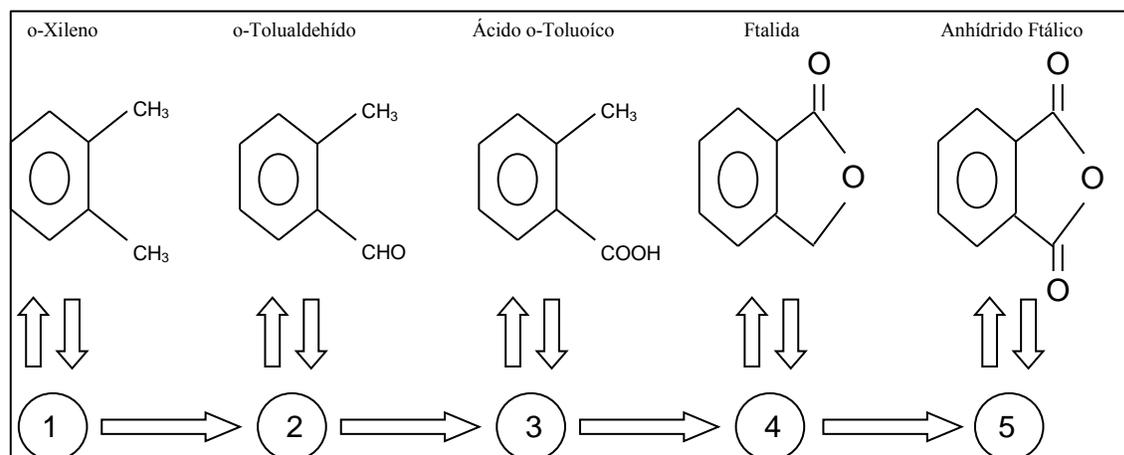


Figura 2.1. Mecanismo en donde se consideran cinco especies adsorbidas intermedias [2, 3].

Además, en diferentes artículos se ha recopilado información de diferentes estudios, donde se ha empleado V_2O_5 con diferentes soportes [10, 13, 16], varios tipos de reactores manejados a diversos regímenes de operación y diversas condiciones de operación, y se ha llegado a proponer un esquema de reacción general para este sistema (Figura 2.2).

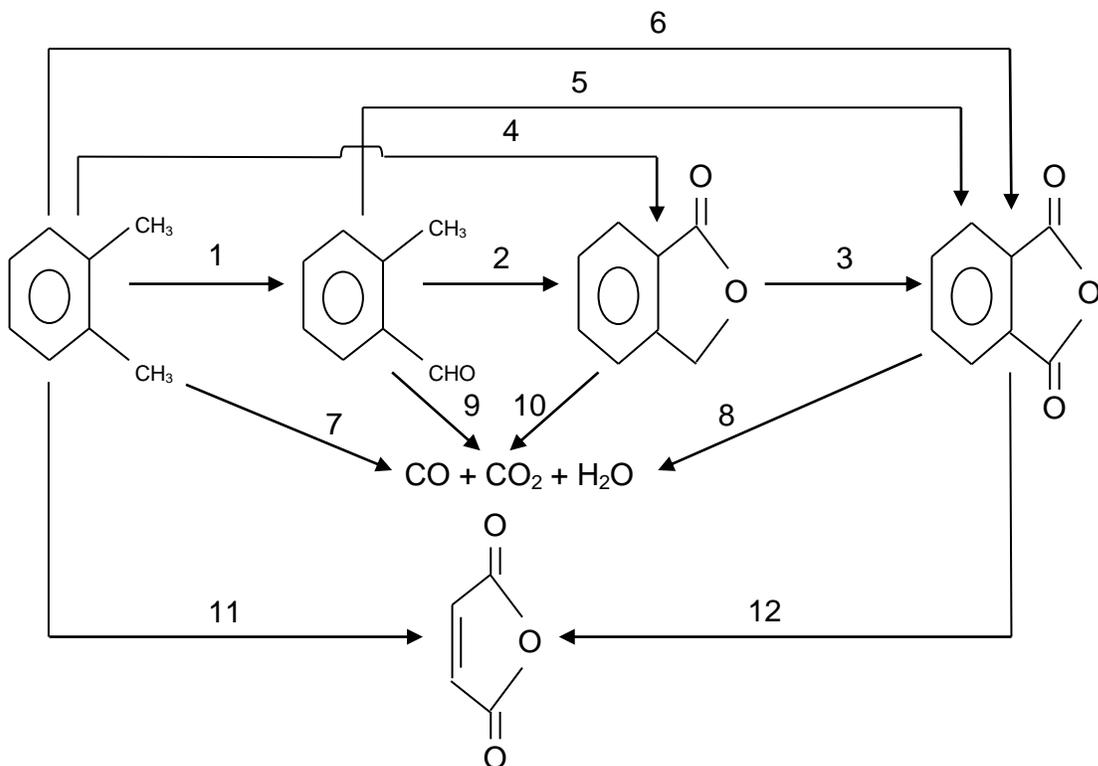


Figura 2.2. Esquema de reacción de la oxidación de OX empleando V_2O_5/TiO_2 , y con otros soportes [10, 13, 16]

2.2 Morfología y propiedades de las especies de vanadio sobre la superficie del catalizador

El catalizador que se emplea a nivel industrial es $V_2O_5-TiO_2$, el soporte en su estructura de anatasa, éste se emplea con un área superficial baja, aproximadamente de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ [2, 3]. Se emplean áreas superficiales bajas para evitar la difusión de los componentes en el interior de la partícula y el consecuente gradiente de temperatura en estado estacionario, que promueva la oxidación total y el sinterizado del catalizador.

Distintos promotores se emplean en este tipo de catalizador, tales como K_2O y P_2O_5 , entre otros. Estos se adicionan al catalizador para inhibir su transformación a rutilo durante la calcinación y asegurar un tamaño y forma de partícula adecuado. También, el K_2O inhibe la reducción de los grupos vanadil de la superficie [2, 3].

En este tipo de catalizador es importante la cantidad de vanadio que se deposita en la superficie de TiO_2 , ya que de esto depende el tipo de especies presentes en su superficie. Algunos autores consideran que el V_2O_5 debe depositarse en el soporte como una

“monocapa”, porque estiman que contiene los grupos reactivos responsables de las reacciones de oxidación que mejores rendimientos a AF producen [2, 3].

Se han empleado diferentes técnicas fisicoquímicas [10] para analizar la estructura del catalizador de V_2O_5/TiO_2 empleado a nivel industrial y los sintetizados para diferentes propósitos a nivel laboratorio. Cuando se emplea un soporte de TiO_2 en su estructura de anatasa, a bajo porcentaje de cantidad de vanadio en el catalizador se reporta la presencia de especies de vanadio con estados de oxidación de +5 y +4, denominados monovanadatos, el primero mayoritariamente en porcentaje [10]. Conforme aumenta la cantidad de vanadio en el catalizador se reporta la presencia de polímeros de vanadio, y a porcentajes de cantidad de vanadio mayores a una monocapa se reporta la presencia de estructuras cristalinas y amorfas de V_2O_5 (Figura 2.3). De acuerdo con algunos autores [10] las estructuras cristalinas y amorfas no son reactivas y no afectan el rendimiento de AF; otros [2, 3], consideran que a pesar de no ser reactivas, la presencia de estas afecta la formación de AF. También, se ha considerado que los polímeros de vanadio no son reactivos; sin embargo, este aspecto sigue siendo motivo de discusión.

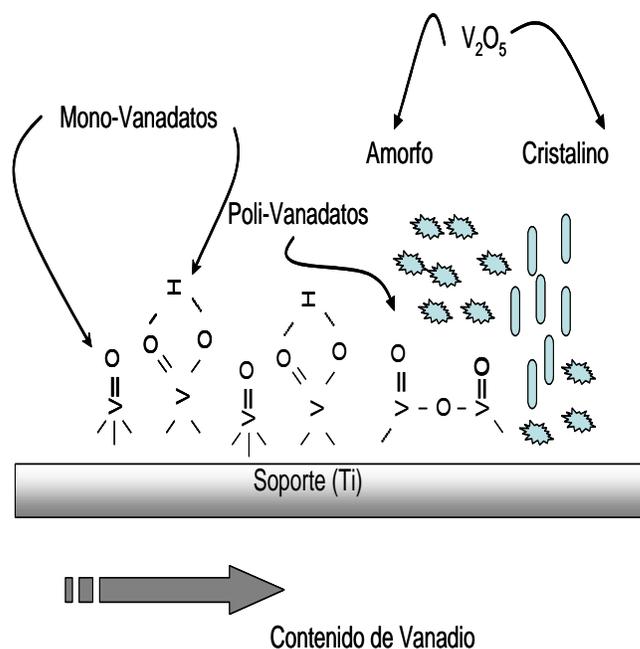


Figura 2.3. Diferentes especies de vanadio presentes sobre la superficie de TiO_2 en su estructura de anatasa [10].

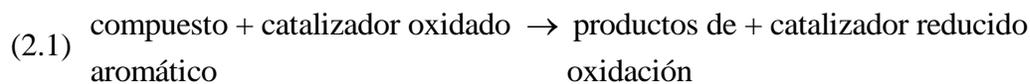
Por otra parte, en investigaciones que usaron como soporte TiO_2 en su estructura de rutilo reportan bajo rendimiento a AF, mayor producción de óxidos de carbono y la presencia de mayor porcentaje de especies de vanadio con estado de oxidación de +4, y a veces de +3 [13, 16].

Este hecho ha dado ideas de la posibilidad de que existan diferentes tipos de sitios, unos selectivos a las reacciones de oxidación parcial y otros involucrados en las reacciones de oxidación total. Sin embargo, no existe una teoría ni suficientes evidencias que sustenten este hecho.

2.3 Los modelos cinéticos de la oxidación selectiva de OX a AF

Existen muchos modelos cinéticos para esta reacción de oxidación, sin embargo, algunos se destacan por la aportación en sus conceptos, otros por una mejor representación del comportamiento del reactor industrial. Los “mecanismos” que sustentan a estos modelos emplean los conceptos de Mars y Van Krevelen [4] o Langmuir-Hinshelwood [1, 5, 7].

Mars y Van Krevelen realizaron estudios de la oxidación parcial de Benceno, Tolueno y Naftaleno utilizando diferentes catalizadores de Vanadio, en un reactor de lecho fluidizado [4], proponen un “mecanismo” basado en un esquema de óxido-reducción, dónde el compuesto aromático se adsorbe en la superficie catalítica, se oxida y la reduce. Después, la superficie se regenera con el oxígeno proveniente de la corriente de aire. Esto queda establecido a través de las siguientes ecuaciones:



Para las etapas representadas por las ecuaciones (2.1) y (2.2) propusieron las siguientes expresiones de velocidad de reacción:

$$(2.3) \quad r_m = k_m P_n \ell_o$$

$$(2.4) \quad r_o = k_o P_{\text{O}_2}^\alpha (1 - \ell_o)$$

Dónde la velocidad del compuesto aromático n es de primer orden con respecto a su presión parcial y proporcional a la fracción de sitios catalíticos (ℓ_o), y la velocidad de reoxidación

es proporcional a la presión parcial de oxígeno elevada a una potencia α y a la fracción reducida del catalizador.

Al considerar que existe equilibrio dinámico entre la oxidación de los compuestos aromáticos y la reoxidación de sitios catalíticos desarrollan una expresión de velocidad de la forma:

$$(2.5) \quad r_m = \frac{k_o P_o^\alpha k_m P_n}{k_o P_o^\alpha + m k_m P_n}$$

Esta ecuación describe satisfactoriamente sus resultados cuando α es igual a 1.

Modelo cinético de Calderbank

El modelo cinético de Calderbank y colaboradores [4] considera el esquema de reacción siguiente (siguiendo la numeración de la Figura 2.2), Figura 2.4:

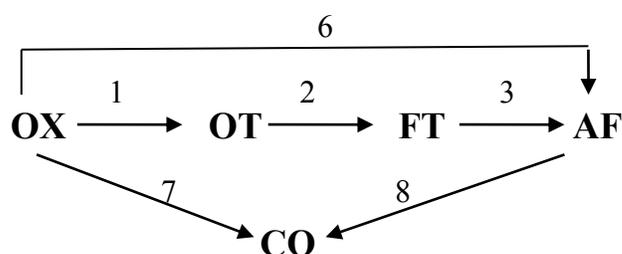


Figura 2.4. Esquema de reacción empleado por Calderbank.

En el esquema de reacción se considera que cada especie se transforma a través de un “mecanismo” tipo Mars y Van Krevelen.

El estudio se realizó empleando un reactor tubular no isotérmico y vanadio como catalizador con diversos soportes. En su trabajo se determinó que:

- la velocidad de reacción de OX es de primer orden, obteniendo energías de activación aparente de 109 y 54.5 KJ/mol a intervalos de 370-440 y 440-550 °C, respectivamente,
- a altas temperaturas y altas concentraciones de OX las tasas de reacción tienden a ser de orden cero con respecto a OX y de primer orden con respecto al oxígeno,
- A bajas temperaturas y altas concentraciones de OX se presenta una desactivación reversible en la superficie del catalizador,

- la selectividad a AF a bajas conversiones es constante e independiente para temperaturas mayores de 370°C. Su valor varió entre 75% y 82% para los diferentes catalizadores,
- la tasa de reacción decrece rápidamente a temperatura inferiores a 370°C, y la tasa de desaparición de los hidrocarburos es de primer orden con respecto al oxígeno, siendo independiente de la presión parcial de OX,
- el AF presentó una combustión relativamente lenta con los catalizadores examinados, y
- el catalizador se desactiva casi completa e irreversiblemente a temperaturas próximas a los 500°C.

Las expresiones de reacción, expresadas en unidades de $\frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{CAT}} \cdot \text{s}}$, de las seis etapas del esquema de reacción son:

$$(2.6) \quad r_m' = k_m' P_{n,s} \ell_0 \quad \text{para } n = \text{OX, OT, FT, AF, CO.}$$

$$(2.6a) \quad k_m' = A_m' e^{-E_{am}/RT_s}$$

Para resolver el sistema es necesario el balance de sitios, Calderbank propuso un balance de sitios en estado estacionario que se expresa como:

$$(2.7) \quad \ell_0 = \frac{k_c P_{O_2s}}{k_c P_{O_2s} + (m_1 k_1' + m_3 k_3' + m_4 k_4') P_{AS} + m_2 k_2' P_{BS} + m_5 k_5' P_{CS} + m_6 k_6' P_{DS}}$$

dónde las m_i corresponden a la cantidad de oxígenos que se requiere en cada una de las reacciones de oxidación involucradas.

El término $k_c P_{O_2s}$ en el modelo tiene un valor de $0.722 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{CAT}} \cdot \text{s}}$ y se considera independiente de T.

Modelo cinético de Skrzypek

El modelo cinético propuesto por Skrzypek y colaboradores [15] se deriva de un “mecanismo” tipo Langmuir-Hinshelwood, el esquema de reacción que consideran (siguiendo la numeración de la Figura 2.2) es:

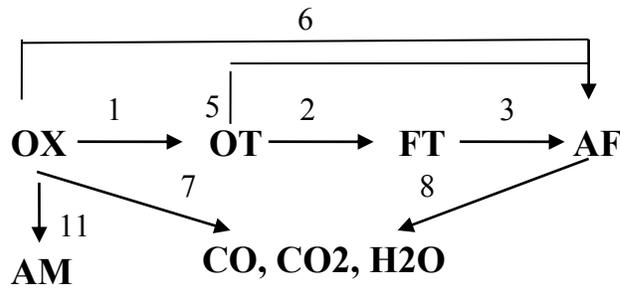


Figura 2.5. Esquema de reacción considerado por Skrzypek.

El modelo es evaluado en un reactor tubular de lecho fijo bajo condiciones de concentración y temperatura industriales. Las expresiones de reacción, en unidades de $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}}$ para las ocho etapas son:

etapas son:

$$(2.8) \quad r_m = k_m x_n L \quad \text{para } n = \text{OX, OT, FT, AF, CO}$$

dónde

$$(2.8a) \quad L = \frac{x_{O_2}}{\left(\frac{1}{P} + K_{O_2} x_{O_2} + K_{OX} x_{OX} + K_{OT} x_{OT} + K_{FT} x_{FT} + K_{AF} x_{AF} + K_{AM} x_{AM} \right)^2}$$

$$(2.8b) \quad k_m = A_m e^{-E_{am}/RT_s} \quad K_n = A_n^{ADS} e^{-\Delta H_n^{ADS}/RT_s}$$

Dónde x_n representa la fracción mol de la especie n en la fase gas, k_m es la constante cinética de la especie m , en unidades de $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}}$ y K_n la constante de adsorción de la especie n .

Modelo cinético de Froment

Papageorgiou y Froment [14] para formular un modelo cinético emplean el esquema de reacción siguiente:

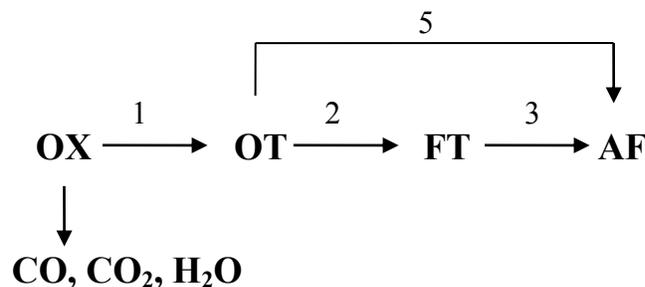


Figura 2.6. Esquema de reacción empleado considerado por Froment (Numeración referida a la Figura 2.2).

En un reactor cuasi-isotérmico, en un intervalo de temperatura entre 335 y 365°, determinan:

- Se propone que la superficie del vanadio en un estado oxidado unicamente puede donar un átomo de oxígeno. El oxígeno donado es recuperado por dos vías: del oxígeno que se encuentra en la fase gas y del oxígeno presente en la estructura de V/Ti.
- La conversión se incrementa cuando se incrementa la concentración de oxígeno.
- Las selectividades a FT y AF decrecen con la concentración de oxígeno, a diferencia del OT que muestra un efecto contrario.

El esquema cinético desarrollado utiliza un esquema redox, se considera que el CO_x no depende de la presión parcial de oxígeno, algo que es muy cuestionable debido a los resultados encontrados por otros autores [4, 15]. Por otra parte, el rango de temperatura usado está alejada de las condiciones de operación industrial.

Modelo cinético de Menéndez

Este modelo cinético considera un esquema de reacción idéntico al propuesto por Calderbank. En su estudio sintetizan el catalizador de Vanadio, empleando un reactor de lecho fluidizado. Algunos de los valores de los parámetros cinéticos que obtienen son relativamente cercanos a cero, lo que indica que en su estudio los efectos interfaciales son importantes y no se está midiendo parámetros cinéticos intrínsecos.

El resumen de las energías de activación estimadas para estos modelos cinéticos se presenta en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Energías de activación de algunos modelos cinéticos reportados en la literatura.

	Etapa de reacción [†]							
	1	2	3	4	6	7	8	11
Autor	Ea ₁ KJ/mol (Kcal/mol)	Ea ₂ KJ/mol (Kcal/mol)	Ea ₃ KJ/mol (Kcal/mol)	Ea ₄ KJ/mol (Kcal/mol)	Ea ₆ KJ/mol (Kcal/mol)	Ea ₇ KJ/mol (Kcal/mol)	Ea ₈ KJ/mol (Kcal/mol)	Ea ₁₁ KJ/mol (Kcal/mol)
Calderbank [4]	113.407 (27.12)*	56.735 (13.56)*	56.735 (13.56)*	-	113.470 (27.12)*	92.550 (22.12)*	127.612 (30.50)*	-
	56.735 (13.56) [§]	56.735 (13.56) [§]	56.735 (13.56) [§]	-	56.735 (13.56) [§]	56.735 (13.56) [§]	127.612 (30.50) [§]	-
Menéndez [9]	32.60 (7.792)	38.10 (9.106)	9.59 (2.292)	-	1.20 (0.287)	1.22 (0.292)	209.00 (49.952)	-
Papageorgiou y Froment [14]	86.81 (20.75)	16.06 (3.84)	38.39 (9.18)	34.93 (8.35)	-	120.60 (28.82)	-	-
Skrzypek [15]	108.443 (25.90)	85.415 (20.40)	93.783 (22.40)	96.301 (23.00)	108.862 (26.00)	85.415 (20.40)	-	96.720 (23.10)

[†] Referente al esquema de reacción de la Figura 2.2. * Resultados obtenidos a $T \leq 440^\circ\text{C}$. [§] Resultados obtenidos a $T > 440^\circ\text{C}$.

2.4 Modelación de sistemas reactivos que involucran esquemas de reacción complejos

Se ha explorado escasamente la modelación de sistemas como el que involucra la oxidación selectiva de OX empleando V_2O_5/TiO_2 . Esto por la complejidad que representa obtener soluciones satisfactorias, que lleve a mejorar los procesos en los que intervienen reacciones catalíticas. Las diversas reacciones en serie y en paralelo que presentan, los fenómenos de transporte interfaciales e intrapartícula, entre otros, hace que los esfuerzos computacionales se incrementen para implementarse métodos numéricos robustos dirigidos a la implementación del diseño y mejoramiento de reactores y de catalizadores heterogéneos. Además, del conocimiento con alto grado de confianza de los parámetros físicos y químicos involucrados. Estudios enfocados en esta área los han aportado Hoffmann [17] y Cresswell [6].

Hoffmann y colaboradores aplicaron, para este sistema de reacción, un método numérico para obtener los perfiles de concentración y temperatura de una partícula catalítica esférica en estado estacionario. Esto a través de emplear la técnica de colocación ortogonal a las ecuaciones que se presentan en (2.9), transformándolas en un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales.

$$(2.9) \quad \begin{aligned} \varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} &= \frac{D_i}{R^2} \nabla^2 c_i + \sum_{j=1}^M v_{ij} r_j & x=0; \quad \nabla c_i &= 0; & \nabla T &= 0 \\ \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{\lambda}{R^2} \nabla^2 T + \sum_{j=1}^M (-\Delta H_R)_j r_j & x=1; \quad c_i &= c_{ib}; & T &= T_b \\ & & c_i &= c_{ib} - \frac{D_i}{k_i} \frac{1}{R} \nabla c_i; & T &= T_b - \frac{\lambda}{h} \frac{1}{R} \nabla T \end{aligned}$$

En $x = 1$ las resuelven para los dos tipos de condición en la frontera, de primer y tercer tipo, respectivamente. Su aporte es proporcionar una técnica numérica robusta para modelar una partícula catalítica porosa con esquemas de reacción complejos.

Por otra parte, Cresswell y colaboradores, aplicaron, para este sistema de reacción, un método numérico para modelar una partícula catalítica porosa (2.10) con un esquema de reacción triangular, para después acoplarlo a las ecuaciones que describen un reactor tubular de lecho empacado y describir su comportamiento.

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{y^2} \cdot \frac{Dd}{dy}(y^2 p_A) - \rho r_A &= 0 & \frac{dp_A}{dy} = \frac{dp_B}{dy} &= 0; \quad y = 0 \\
 \frac{1}{y^2} \cdot \frac{Dd}{dy}(y^2 p_B) + \rho r_B &= 0 & \frac{Ddp_A}{dy} &= k(p_{A0} - p_A) \\
 & & & \quad ; \quad y = R \\
 & & \frac{Ddp_B}{dy} &= k(p_{B0} - p_B).
 \end{aligned}$$

El enfoque de este trabajo es desarrollar dos técnicas numéricas: una para un RCTA con partículas catalíticas porosas, y la otra empleando partículas externamente depositadas. En ambos casos para la oxidación de OX a través de un esquema de reacción que incorpore los procesos físicos y químicos, con el propósito de aportar una técnica numérica robusta que pueda implementarse para diferentes propósitos, como emplearse en conjunto con las ecuaciones que modelen un reactor o para la estimación de parámetros de reacción intrínsecos en sistemas de reacción que involucren esquemas de reacción acoplados con los fenómenos físicos de transporte.

CAPITULO 3
**Objetivo general y
particulares**

En el capítulo anterior se procuró describir los fenómenos más importantes que se reconocen como presentes en un sistema reactivo heterogéneo fluido-sólido, que existen en la oxidación de OX a AF. Aun cuando la teoría está establecida para éstos sistemas, su implementación para la resolución de situaciones dónde varios mecanismos, tanto de físicos y químicos, están acoplados requiere de herramientas numéricas robustas. Por otra parte, existen pocas referencias de la modelación para el sistema reactivo en cuestión porque se requieren del conocimiento, con alto grado de confianza, de parámetros de transporte como cinéticos, así como de fenómenos que no se han considerado antes, como la desactivación reversible del catalizador.

Así, el modelado de un sistema de reacción complejo puede visualizarse desde otra perspectiva: siendo una herramienta que permita direccionar la planificación de la experimentación de este tipo de sistemas, para la obtención de un modelo cinético intrínseco o en la optimización de las condiciones de operación.

En vista de lo anterior, los objetivos de la presente investigación son:

Objetivo general

Evaluar numéricamente (bajo condiciones industriales) la influencia estructural, partícula poroso y partícula externamente depositada, sobre el desempeño del catalizador V_2O_5/TiO_2 .

Objetivos particulares

- Implementar una técnica numérica para obtener los perfiles de concentración y temperatura en catalizadores de tipo poroso y no poroso
- Evaluar numéricamente la conversión de o-xileno, rendimiento y selectividad de anhídrido ftálico a diversas temperaturas de alimentación con el modelo del RCTA considerando como catalizador V_2O_5/TiO_2 , poroso y externamente depositado.

CAPITULO 4
**Modelo del RCTA
empleando un
catalizador poroso**

En la primera etapa de este trabajo se plantea la modelación de un reactor continuo tipo tanque agitado (RCTA) heterogéneo en régimen dinámico con partículas catalíticas porosas de geometría esférica. La reacción que se considera se lleva a cabo es la oxidación parcial de OX a AF. En este caso se analizarán los procesos de transporte, así como los de reacción, a través de las ecuaciones de cambio respecto a los parámetros adimensionales que rigen al sistema. De los diversos modelos cinéticos existentes para este sistema de reacción, se incorporan el modelo cinético de Calderbank, Figura 2.4, por ser la cinética que mejores predicciones proporciona de este sistema a nivel industrial.

4.1 Modelo físico simplificado [1, 5, 7]

En el RCTA se encuentran presentes dos fases, la fase gas y la fase sólida (Figura 4.1). El reactor se considera de mezclado perfecto, por lo que la temperatura y las concentraciones de las especies involucradas en la fase gas son independientes de la posición, pero sí dependientes del tiempo antes de alcanzar el estado estacionario. No obstante, en la partícula catalítica porosa la temperatura y las concentraciones de dichas especies son dependientes tanto de las coordenadas espaciales como del tiempo. Una simplificación importante es considerar el promedio (respecto al área) de la temperatura y las concentraciones de las sustancias, así la única coordenada de interés es la radial.

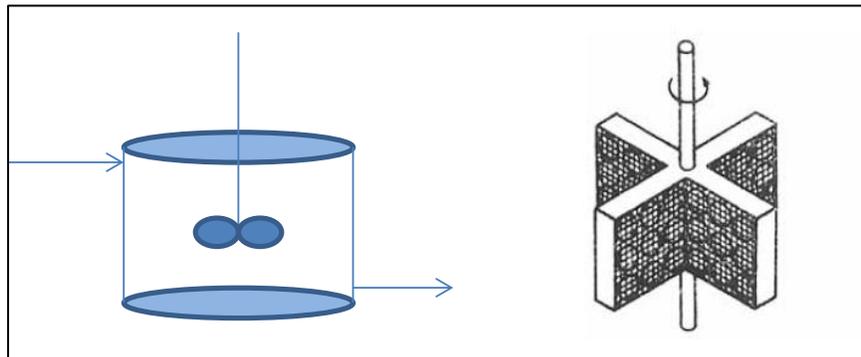


Figura 4.1 Representación de un RCTA heterogéneo con partículas catalíticas en su interior, en este caso un reactor tipo Carberry.

Dentro del reactor se presentan diversos mecanismos de transporte acoplados de materia y de energía, tanto en serie como en paralelo (Figura 4.2).

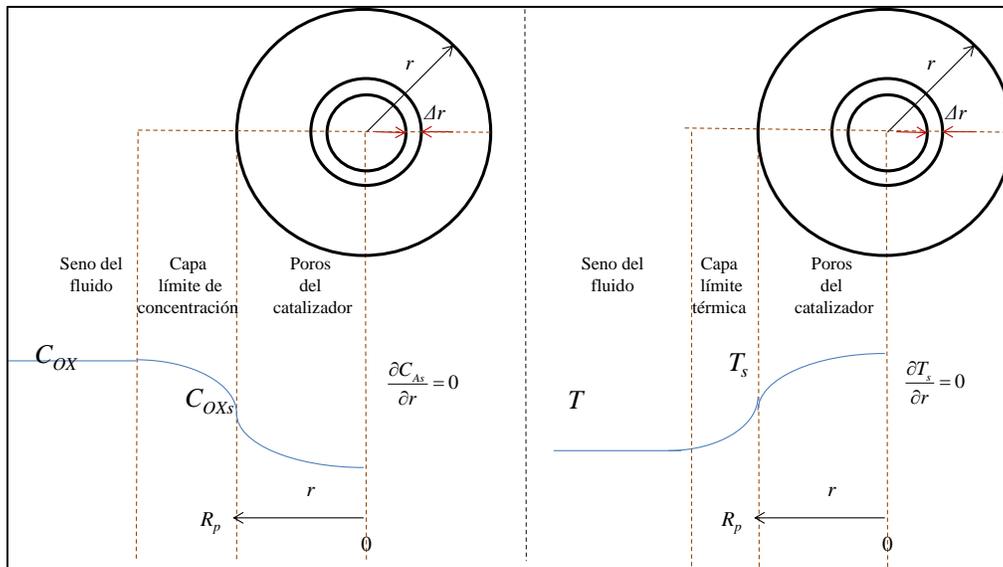


Figura 4.2 Representación de los procesos que se presentan en un RCTA heterogéneo con partículas catalíticas en su interior. a) Catalizador poroso. b) Catalizador externamente depositado.

El sistema de reacción presenta diversas etapas físicas y químicas importantes [1, 5, 7]:

- La transferencia de OX y O₂ por convección desde el flujo libre de gas hacia la superficie externa del catalizador, que está determinado por las condiciones de la capa límite de concentración, que son funciones de los números de Reynolds y de Schmidt.
- El transporte por difusión de OX y O₂ a través de los poros de las partículas catalíticas
- Reacción de OX, O₂, OT, FT y AF a través de un “mecanismo” de oxidación-reducción de tipo Mars y Van Krevelen.
- El transporte por difusión de los productos hacia la superficie exterior de la partícula.
- La transferencia de OT, FT, AF y CO₂ desde la superficie externa del catalizador al seno del gas a través de la capa límite de concentración.
- La generación calor debido a las reacciones exotérmicas y la conducción de calor en la partícula catalítica.
- El transporte convectivo de calor entre el seno del gas y la superficie del catalizador debido a la capa límite térmica que se forma por la diferencia en el valor de sus respectivas temperaturas. Las condiciones de la capa límite térmica están determinadas por los números de Reynolds y Prandl.
- El intercambio de calor entre el gas y las paredes del reactor.

Al considerar este modelo del sistema de reacción simplificado, las ecuaciones que rigen el comportamiento del sistema de reacción se obtienen de los balances de materia para cada reactivo involucrado y el balance de energía, aplicados a la fase sólida y a la fase gas.

4.2 Ecuaciones de cambio para la fase gas [1, 5, 7]

En régimen dinámico el balance de materia aplicado a cada una de las N especies reactivas e inertes en esta fase son de la forma:

$$(4.1a) \quad \varepsilon V_R \frac{dc_n}{dt} = q_0 (c_{nE} - c_n) + (1 - \varepsilon) V_R k_G a_v (c_{ns} - c_n) \quad n = 1, 2, \dots, N$$

dónde c_{nE} representa las concentración de la especie n a la entrada del reactor c_n es la concentración de la especie n en la fase gas, c_{ns} es la concentración de la especie n en la fase sólida, ambas expresada en kmol/m^3 , k_G es el coeficiente promedio de transferencia de masa interfacial, expresada en m/s , a_v es la relación área a volumen de la partícula esférica, expresada en m^2/m^3 , V_R es el volumen del reactor, expresado en m^3 , q_0 es el flujo de alimentación volumétrico, en m^3/s y ε es la fracción vacía o hueca dentro del reactor.

Al inicio de la reacción sólo se tiene una solución de aire-OX al 1 % en el reactor, por lo que la condición inicial asociada a la expresión (4.1a) es:

$$(4.1b) \quad t = 0; \quad c_n = c_{n_0} \quad \text{para} \quad \begin{cases} c_n = c_{OX_0} \\ c_n = 0 \quad \text{productos} \end{cases}$$

En régimen dinámico el balance de energía es de la forma:

$$(4.2a) \quad \varepsilon V_R \rho_G C_{pG} \frac{dT}{dt} = q_0 \rho_G C_{pG} (T_0 - T) + (1 - \varepsilon) V_R h a_v (T_s - T) + UA (T_w - T)$$

donde T , T_s , T_0 y T_w son las temperaturas del gas, de la superficie del catalizador, de la corriente de alimentación y de la temperatura de la pared del reactor, expresado en K, ρ_G es la densidad promedio de aire, expresada en kg/m^3 , C_{pG} la capacidad calorífica promedio del gas, en kJ/kmolK , U es el coeficiente global de transferencia de calor entre el reactor y la chaqueta, en $\text{kJ/m}^2\text{K}$, y A es el área de contacto, en m^2 .

Al inicio de la reacción, la temperatura del reactor se supone idéntica a la temperatura del flujo de alimentación de aire, entonces la condición inicial asociada a la expresión (4.2a) es:

$$(4.2b) \quad t = 0; \quad T = T_0$$

4.3 Ecuaciones de cambio para la fase sólida [1, 5, 7]

La ley de conservación de materia aplicada a un elemento diferencial de volumen, como el que se presenta en la Figura 4.2, para la especie n en el interior del catalizador de forma esférica, dónde se verifican M reacciones es:

$$(4.3a) \quad \varepsilon' \frac{\partial c_{ns}}{\partial t} = D_{e,n} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial c_{ns}}{\partial r} \right] + \sum_n v_{nm} r_m (c_{ns}, T_s) \quad \begin{cases} n = 1, 2, \dots, N \\ m = 1, 2, \dots, M \end{cases}$$

dónde $D_{e,n}$ es la difusividad efectiva de la especie n en la partícula, expresada en m^2/s , r_m es la velocidad de la reacción m , expresada en kmol/sm^3 , ε' es la fracción porosa del catalizador.

La condición inicial asociada a la expresión (4.3a) se obtiene al considerar que no se encuentran presentes reactivos ni productos en el sólido al inicio de la reacción,

$$(4.3b) \quad t = 0; \quad c_{ns} = 0 \quad \text{para} \quad n = 1, 2, \dots, N$$

Por otra parte, las condiciones de frontera se obtienen al considerar el centro de la partícula y su superficie externa. Al emplear la simetría de la partícula, la condición de frontera en el centro, donde la concentración presenta un extremo relativo, es:

$$(4.3c) \quad r = 0; \quad \frac{\partial c_{ns}}{\partial r} = 0$$

En la superficie externa de la partícula se emplea una condición de frontera del tercer tipo, que se obtienen al considerar que en ésta no hay acumulación de materia, y el flux de transferencia interfacial es igual al flux de transporte difusivo en dicha superficie:

$$(4.3d) \quad r = R_p \quad k_G (c_{ns} - c_n) = -D_e \frac{\partial c_{ns}}{\partial r} \Big|_{r=R_p}$$

dónde R_p representa el radio de la partícula catalítica esférica.

Al aplicar la ley de conservación de energía, al elemento diferencial de volumen considerado en el balance de materia, la ecuación que representa los cambios de temperatura en el sólido se expresa a través de la ecuación diferencial parcial siguiente:

$$(4.4a) \quad \rho_s C_p \frac{\partial T_s}{\partial t} = k_e \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial T_s}{\partial r} \right] + \sum_m (-\Delta H_{rxn})_m r_m (c_{ns}, T_s) \quad m = 1, 2, \dots, M$$

donde k_e es la conductividad térmica efectiva del catalizador, expresada en kW/mK , ρ_s la densidad de la partícula, expresada en kg/m^3 , C_p la capacidad calorífica de la partícula, en kJ/kmolK y $(-\Delta H_{rxn})_m$ la entalpía de la reacción m , en kW/m^3 .

La condición inicial asociada a la expresión (4.4a) es:

$$(4.4b) \quad t = 0; \quad T = T_0$$

Las condiciones de frontera para la ecuación (4.4a) se consideran, como en el caso de la ecuación (4.3a), en el centro de la partícula y en su superficie externa. En el centro de la partícula se presenta un extremo relativo de la temperatura T_s , esto queda expresado como:

$$(4.4c) \quad r = 0 \quad \frac{\partial T_s}{\partial r} = 0$$

En la superficie externa, la condición de frontera al considerar la igualdad de fluxes por la transferencia de calor interfacial y por conducción en dicha superficie es:

$$(4.4d) \quad r = R_p \quad h(T_s - T) = -k_e \left. \frac{\partial T_s}{\partial r} \right|_{r=R_p}$$

Donde k_G y h son los coeficientes de transferencia de masa y calor interfaciales, en unidades de m/s y kW/m²K, respectivamente.

4.4 Análisis dimensional de las ecuaciones de cambio del sistema de reacción [1, 5, 7]

Para adimensionar las ecuaciones de cambio (4.1) a (4.4), se escogen las escalas, geométrica y de tiempo, más relevantes del sistema de reacción, así como las condiciones a las que se evalúan los parámetros de reacción y de transporte. Estas escalas y condiciones involucran el radio de la partícula, un tiempo transitorio característico, la concentración de OX y la temperatura, ambas a las condiciones del flujo de alimentación, y una velocidad de la reacción limitante evaluada a dichas condiciones. Con estas escalas de las variables dimensionales se definen las variables adimensionales siguientes:

$$(4.5a) \quad \xi = \frac{r}{R_p}; \quad X_n = \frac{c_n}{c_0}; \quad \theta = \frac{T}{T_0}; \quad X_{ns} = \frac{c_{ns}}{c_0}; \quad \theta_s = \frac{T_s}{T_0};$$

$$\theta_w = \frac{T_w}{T_0}; \quad \mathbb{R}_l = \frac{r_m}{r_0}; \quad k_m = \frac{k'_m}{k'_0} = \left(\frac{A_m}{A_0} \right) \theta_s e^{\gamma \left(1 - \frac{E_{am}}{E_{a0}} \frac{1}{\theta_s} \right)}$$

dónde $r_0 = k_0 c_0$, y k_0 es la constante cinética evaluada en las condiciones de alimentación, T_0 y c_0 , temperatura de entrada al reactor y concentración de alimentación de OX, $k_0 = A_0 e^{-E_{a0}/R_G T_0}$, y $\gamma = \frac{E_{a0}}{R_G T_0}$ es el número de Arrhenius. Se emplea la velocidad de reacción

que involucra la reacción directa de OX a AF como velocidad de referencia.

$$(4.5b) \ell_0 = \frac{\rho_p k_c P_{O_2}}{\rho_p k_c P_{O_2} + c_0 k_0 (X_{OXs} (m_1 k_1 + m_3 k_3 + m_4 k_4) + X_{OTS} m_2 k_2 + X_{FTS} m_5 k_5 + X_{AFs} m_6 k_6)}$$

La escala de tiempo a utilizar depende del proceso transitorio que se seleccione como referencia. Este puede ser un proceso difusivo de masa o calor o uno que involucre a la parte de reacción, etc. Las diversas posibilidades de tiempos característicos para este sistema se presentan en (4.6).

$$(4.6a) \quad t_{c1} = \frac{1}{k_G a_v}; \quad t_{c2} = \frac{\rho_G C_{pG}}{h a_v}; \quad t_{c3} = \frac{V_R}{q_0}; \quad t_{c4} = \frac{R_p^2}{D_e}; \quad t_{c5} = \frac{1}{k_0}; \quad t_{c6} = \frac{R_p^2}{\alpha}$$

Bajo las condiciones típicas en que opera el sistema de reacción, el proceso limitante es el de la difusión térmica, el otro proceso que puede postularse como limitante es el de la difusión intrapartícula. Se selecciona el tiempo característico del proceso de difusión térmica para adimensionar la variable tiempo debido a que al emplear el modelo de la partícula externamente depositada, la difusión intrapartícula carece de importancia.

El tiempo adimensional se define como:

$$(4.6b) \quad \tau = \frac{t}{t_c} = \frac{\alpha t}{R_p^2}$$

Al introducir las variables adimensionales (4.5) y (4.6b), en los balances de materia y energía de ambas fases, ecuaciones (4.1) a (4.4), junto con la aplicación de la regla de la cadena y procedimiento algebraico se obtienen el conjunto de ecuaciones adimensionales siguiente:

Balance de materia en la fase gas

$$(4.7a) \quad \varepsilon \frac{dX_n}{d\tau} = \kappa (X_{nE} - X_n) + 3(1 - \varepsilon) \eta Sh (X_{ns} - X_n)$$

Con su condición inicial

$$(4.7b) \quad \tau = 0; \quad X_n = 0 \quad \text{donde } X_{nE} = \begin{cases} 1 & \text{para OX} \\ 0 & \text{para productos} \end{cases}$$

Balance de energía en la fase gas

$$(4.8a) \quad \varepsilon \frac{d\theta}{d\tau} = \kappa (1 - \theta) + 3(1 - \varepsilon) \sigma Nu (\theta_s - \theta) + \psi (\theta_w - \theta)$$

La condición inicial asociada a esta expresión es:

$$(4.8b) \quad \tau = 0; \quad \theta = 1$$

Balance de materia en la fase sólida

$$(4.9a) \quad \varepsilon' \frac{\partial X_{ns}}{\partial \tau} = \Theta \left(\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \frac{\partial X_{ns}}{\partial \xi} \right] + \phi^2 \sum_n v_{nm} \mathbb{R}_m (X_{ns}, \theta_s) \right) \quad \begin{cases} n = 1, 2, \dots, N \\ m = 1, 2, \dots, M \end{cases}$$

Con su condición inicial

$$(4.9b) \quad \tau = 0; \quad X_{ns} = 0$$

Las condiciones de frontera de (4.9a) son:

$$(4.9c) \quad \xi = 0 \quad \frac{\partial X_{ns}}{\partial \xi} = 0 \quad \text{y} \quad (4.9d) \quad \xi = 1 \quad Bi_m (X_{ns} - X_n) = - \frac{\partial X_{ns}}{\partial \xi}$$

Balance de energía en la fase sólida

$$(4.10a) \quad \frac{\partial \theta_s}{\partial \tau} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \frac{\partial \theta_s}{\partial \xi} \right] + \phi^2 \sum_m \beta_m \mathbb{R}_m (X_{ns}, \theta_s) \quad m = 1, 2, \dots, M$$

La condición inicial adimensional asociada a esta expresión es:

$$(4.10b) \quad \tau = 0; \quad \theta_s = 1$$

Las condiciones de frontera de (4.10a) son:

$$(4.10c) \quad \xi = 0 \quad \frac{\partial \theta_s}{\partial \xi} = 0 \quad \text{y} \quad (4.10d) \quad Bi_H (\theta_s - \theta) = - \frac{\partial \theta_s}{\partial \xi}$$

Los parámetros adimensionales relevantes que aparecen en las ecuaciones de cambio adimensionales (4.7) a (4.10) son:

$$(4.11) \quad \begin{aligned} \kappa &= \frac{R_p^2 / \alpha_s}{V_R / q_0}; & Sh &= \frac{k_G R_p}{D_i}; & Nu &= \frac{h R_p}{k_f}; & \eta &= \frac{D_i}{\alpha_s}; \\ \sigma &= \frac{\alpha_f}{\alpha_s}; & \psi &= \frac{4U}{\rho_s C_{ps} d_R} \frac{R_p^2}{\alpha_s}; & \Theta &= \frac{D_{e,n}}{\alpha_s}; & \phi^2 &= \frac{k_0 R^2}{D_{e,n}}; \\ \beta_m &= \frac{(-\Delta H_{rxn})_m c_0 D_{e,n}}{k_e T_0} = \frac{\Delta T}{T_0}; & Bi_m &= \frac{k_G R}{D_{e,n}}; & Bi_H &= \frac{h R}{k_e} \end{aligned}$$

El número adimensional κ representa la razón entre el tiempo característico de la difusión térmica y el tiempo residencia. El número de Sherwood, Sh , es la relación entre la tasa de transferencia interfacial, es decir el transporte convectivo y el transporte molecular, respecto a la tasa de difusión molecular en la fase gas. El número de Nusselt, Nu , relaciona la tasa de transferencia de calor interfacial, el transporte de calor convectivo y el transporte por conducción de calor, respecto a la conducción de calor en el fluido. El número

adimensional η relaciona los tiempos característicos de la difusión térmica en el sólido respecto al de difusión molecular de la especie n en la fase gas. σ relaciona los tiempos característicos, de la difusión térmica en la fase gas respecto al de la difusión térmica en la fase sólida. El parámetro ψ relaciona los tiempos característicos de la difusión térmica en el sólido al tiempo de transferencia de calor entre la chaqueta y el reactor. El número Θ relaciona los tiempos característicos de difusividad de materia a difusividad térmica, ambos en el sólido. El número adimensional ϕ^2 es el módulo de Thiele (al cuadrado), y relaciona la tasa de reacción a la tasa de difusión intrapartícula. El número adimensional de prater β_m , representa el cambio máximo de temperatura, expresada en forma adimensional, en el interior del sólido. El número de Biot de transferencia de masa, Bi_m , relaciona la resistencia al transporte difusivo intrapartícula respecto a la resistencia al transporte convectivo en la fase gas. El número de Biot de transferencia de calor, Bi_H y relaciona la resistencia al transporte por conducción en el sólido respecto a la resistencia al transporte convectivo en la fase gas.

4.5 Discretización de las ecuaciones de cambio para el sólido y la implementación numérica para resolver el modelo [8, 12]

Empleando la técnica de colocación ortogonal el conjunto de ecuaciones diferenciales parciales (4.9) a (4.10) se aproximan a un conjunto de $6N'$ ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas a un conjunto de ecuaciones algebraicas:

$$(4.12a) \quad \frac{dX_{nsj}}{d\tau} = \frac{1}{\zeta} \Theta \sum_{i=1}^{N'+1} B_{ji} X_{nsi} + \frac{1}{\zeta} \Theta \phi^2 \sum_n v_{mn} \mathbb{R}_m (X_{nsj}, \theta_{sj})$$

$$(4.12b) \quad Bi_m (X_{ns, N'+1} - X_n) = - \sum_{i=1}^{N'+1} A_{N'+1, i} X_{nsi}$$

$$(4.13a) \quad \frac{d\theta_{sj}}{d\tau} = \sum_{i=1}^{N'+1} B_{ji} \theta_{si} + \phi^2 \sum_m \beta_m \mathbb{R}_l (X_{nsj}, \theta_{sj})$$

$$(4.13b) \quad Bi_H (\theta_{s, N'+1} - \theta) = - \sum_{i=1}^{N'+1} A_{N'+1, i} \theta_{si}$$

dónde $j = 1, \dots, N'$ son los puntos interiores de colocación. El punto de colocación $N'+1$ es en $\zeta = 1$.

Las expresiones (4.12) y (4.13) junto con las ecuaciones de la fase gas, (4.7) a (4.8), forman un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas; con la incorporación del modelo cinético de Calderbank éste conjunto de ecuaciones se resuelven a través del método de Runge-Kutta de cuarto orden en MATLAB.

CAPITULO 5
**Modelo del RCTA
empleando un
catalizador
externamente
depositado**

En esta sección se presenta el desarrollo del modelo del RCTA manejando un catalizador esférico externamente depositado, donde las ecuaciones de diseño que rigen el sistema reactivo aparecen de la aplicación de las ecuaciones de cambio de materia y energía aplicados a las fases sólido y la fase gas. Se adimensionan éstas ecuaciones y junto con la incorporación del modelo cinético de Calderbank se implementa una técnica numérica para resolver el modelo.

5.1 Modelo físico simplificado [1, 5, 7]

Se considera un RCTA como el del capítulo 4 con las mismas simplificaciones.

Dentro del reactor se presentan diversos mecanismos de transporte acoplados de materia y de energía, tanto en serie como en paralelo, como se esquematiza en la Figura 5.1.

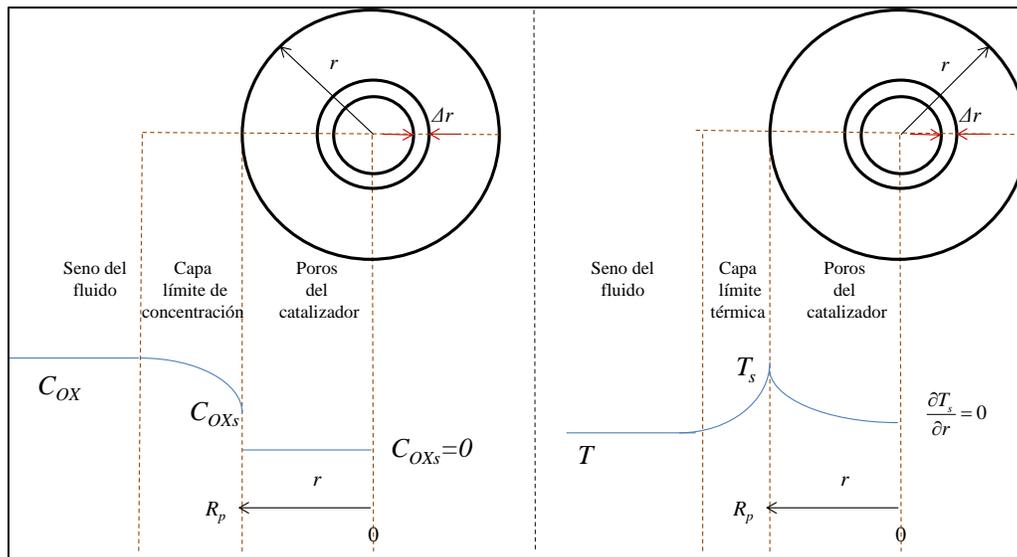


Figura 5.1 Representación de los procesos que se presentan en un RCTA heterogéneo con partículas catalíticas externamente depositadas en su interior.

El sistema de reacción presenta diversas etapas físicas y químicas importantes :

- La transferencia de OX y O₂ por convección desde el flujo libre de gas hacia la superficie externa del catalizador.
- Reacción de OX, O₂, OT, FT y AF a través de un “mecanismo” de oxidación-reducción de tipo Mars y Van Krevelen, en la superficie externa de la partícula catalítica.
- La transferencia de OT, FT, AF y CO₂ desde la superficie externa del catalizador al seno del gas a través de la capa límite de concentración.

- La generación calor debido a las reacciones exotérmicas en la superficie de la partícula catalítica y la conducción de calor a través de la partícula catalítica.
- El transporte convectivo de calor entre el seno del gas y la superficie del catalizador debido a la capa límite térmica.
- El intercambio de calor entre el gas y las paredes del reactor.

Al considerar este modelo del sistema de reacción simplificado, las ecuaciones que rigen el comportamiento del sistema de reacción se obtienen de los balances de materia para cada reactivo involucrado y el balance de energía, aplicados a la fase sólida y a la fase gas.

5.2 Ecuaciones de cambio para la fase gas [1, 5, 7]

En régimen dinámico el balance de materia aplicado a cada una de las N especies reactivas e inertes en esta la fase gas son de la forma:

$$(5.1a) \quad \varepsilon V_R \frac{dc_n}{dt} = q_0 (c_{nE} - c_n) + (1 - \varepsilon) V_R k_G a_v (c_{ns} - c_n) \quad n = 1, 2, \dots, N$$

La condición inicial asociada a esta expresión, se obtiene de la condición de operación en el reactor

$$(5.1b) \quad t = 0; \quad c_n = c_{n_0} \quad \text{para} \quad \begin{cases} c_n = c_{OX_0} \\ c_n = 0 \end{cases} \quad \text{productos}$$

En régimen dinámico el balance de energía aplicado a esta fase es:

$$(5.2a) \quad \varepsilon V_R \rho_G C_{pG} \frac{dT}{dt} = q_0 \rho_G C_{pG} (T_0 - T) + (1 - \varepsilon) V_R h a_v (T_s - T) + UA (T_w - T)$$

La condición inicial asociada a esta expresión es:

$$(5.2b) \quad t = 0; \quad T = T_0$$

5.3 Ecuaciones de cambio para la fase sólida [1, 5, 7]

La ley de conservación de materia aplicada a la superficie, como el que presenta la Figura 5.1, para la especie n en el interior del catalizador de forma esférica, dónde se verifican M reacciones es:

$$(5.3a) \quad \varepsilon \frac{dc_{ns}}{dt} = -(1 - \varepsilon) k_G a_v (c_{ns} - c_n) + \sum_n v_{nm} r_m (c_{ns}, T_s) \quad \begin{cases} n = 1, 2, \dots, N \\ m = 1, 2, \dots, M \end{cases}$$

La condición inicial asociada a esta expresión, se obtiene de la condición de operación en el reactor

$$(5.3b) \quad t = 0; \quad c_{ns} = 0 \quad \text{para} \quad n = 1, 2, \dots, N$$

La ley de conservación de energía aplicada a un elemento diferencial de volumen, como el que se presenta en la Figura 5.1, para la especie n en el interior del catalizador de forma esférica, donde se verifican M reacciones es:

$$(5.4a) \quad \rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = k_e \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial T_s}{\partial r} \right]$$

La condición inicial asociada a esta expresión es:

$$(5.4b) \quad t = 0; \quad T = T_0$$

Empleando la simetría de la partícula esférica, la condición de frontera en el centro del catalizador, donde el gradiente de temperatura es un extremo relativo es:

$$(5.4c) \quad r = 0; \quad \frac{\partial T_s}{\partial r} = 0$$

Por otra parte, en la interfase sólido-gas se presentan la conducción y convección de calor, así como la generación de calor debida a las reacciones; considerando estos términos, la condición de frontera en la superficie del catalizador es

$$(5.4d) \quad r = R_p \quad k_e a_v \left. \frac{\partial T_s}{\partial r} \right|_{R_p} + h a_v (T_s - T) = \sum_m (-\Delta H_{rxm})_m r_m (c_{ns}, T_s) \quad m = 1, 2, \dots, M$$

5.4 Análisis dimensional de las ecuaciones de cambio del sistema de reacción [1, 5, 7]

Las variables adimensionales que se emplean para adimensionar las expresiones (5.1) a (5.4) son idénticas a las consideradas para adimensionar el modelo del reactor que involucra a la partícula catalítica porosa. Al introducir las variables adimensionales (4.5) y (4.6b) en las ecuaciones de cambio de materia y energía, se obtienen:

Balance de materia en la fase gas

$$(5.5a) \quad \varepsilon \frac{dX_n}{d\tau} = \kappa (X_{nE} - X_n) + 3(1 - \varepsilon) \eta Sh (X_{ns} - X_n)$$

Con su condición inicial

$$(5.5b) \quad \tau = 0; \quad X_n = 0 \quad \text{donde } X_{nE} = \begin{cases} 1 & \text{para OX} \\ 0 & \text{para productos} \end{cases}$$

Balance de energía en la fase gas

$$(5.6a) \quad \varepsilon \frac{d\theta}{d\tau} = \kappa(1-\theta) + 3(1-\varepsilon)\sigma Nu(\theta_s - \theta) + \psi(\theta_w - \theta)$$

La condición inicial asociada a esta expresión es:

$$(5.6b) \quad \tau = 0; \quad \theta = 1$$

Balance de materia en la fase sólida

$$(5.7a) \quad \varepsilon \frac{dX_{ns}}{d\tau} = -3(1-\varepsilon)\eta Sh(X_{ns} - X_n) + \Theta \phi^2 \sum_n v_{mn} \mathbb{R}_m(X_{ns}, \theta_s) \quad \begin{cases} n = 1, 2, \dots, N \\ m = 1, 2, \dots, M \end{cases}$$

Con su condición inicial

$$(5.7b) \quad \tau = 0; \quad X_{ns} = 0$$

Balance de energía en la fase sólida

$$(5.8a) \quad \frac{\partial \theta_s}{\partial \tau} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \frac{\partial \theta_s}{\partial \xi} \right]$$

con su condición inicial

$$(5.8b) \quad \tau = 0; \quad \theta_s = 1$$

y la condición de frontera en $\xi = 0$

$$(5.8c) \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0$$

mientras en $\xi = 1$ resulta

$$(5.8d) \quad \frac{\partial \theta_s}{\partial \xi} + Bi_H(\theta_s - \theta) = \frac{1}{3} \Theta \phi^2 \sum_m \bar{\beta}_m \mathbb{R}_m(X_{ns}, \theta_s)$$

Los números adimensionales que aparecen en las ecuaciones (5.5) a (5.8) están definidos en

la ecuación (4.11). El número $\bar{\beta}_m = \frac{(-\Delta H_{rxn})_m c_0}{\rho_s c_{ps}}$ de la ecuación (5.8d) se refiere al calor de

reacción adimensional de la reacción m .

5.5 Discretización de las ecuaciones de cambio para el sólido y la implementación numérica para resolver el modelo [8, 12]

Al utilizar la técnica de colocación ortogonal a la ecuación diferencial parcial que aparece en la ecuación de calor (5.8a) se aproxima a un conjunto de N' ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$(5.9a) \quad \frac{d\theta_s}{d\tau} = \sum_{i=1}^{N'+1} B_{ji} \theta_{si}$$

donde $j=1, \dots, N'$ son los puntos interiores de colocación. El punto de colocación $N'+1$ es en $\zeta = 1$.

Debido a que se trata de un problema simétrico, las condición de frontera en $r = 0$ ya está considerada en la ecuaciones de calor. La condición de frontera en $\zeta = 1$ es:

$$(5.9b) \quad \sum_{i=1}^{N'+1} A_{N+1,i} \theta_{si} + Bi_H (\theta_{s,N+1} - \theta) = \frac{1}{3} \Theta \phi^2 \sum_m \bar{\beta}_m r_m (X_{ns}, \theta_{s,N+1})$$

La expresión (5.9a) junto con las ecuaciones de la fase gas, (5.5) a (5.6), la ecuación de materia para el sólido (5.7), y la incorporación del modelo cinético de Calderbank se resuelven acopladamente a través del método de Runge-Kutta de cuarto orden. Además, se incorpora la técnica de punto para la resolución numérica de la ecuación algebraica no lineal que se presenta en la ecuación (5.9b).

CAPITULO 6
**Evaluación numérica
de un RCTA
empleando un
catalizador poroso**

En esta sección se presentan los resultados de los experimento numéricos realizadas para la modelación del sistema de reacción considerando un RCTA con catalizador esférico poroso.

Como etapa inicial, considerando que el problema converge numéricamente en las condiciones que se manejan, se realizó un estudio de sensibilidad sobre el tamaño de paso, donde se determinó el emplear un tamaño de paso de $\Delta t=1 \times 10^{-5}$ s. También se realizó un estudio para determinar los puntos de colocación que se deben emplear en la ejecución de los programas. Este análisis arrojó 6 puntos internos de colocación.

Para este modelo se realizaron simulaciones empleando los valores de los parámetros del catalizador y condiciones de operación reportados para el reactor que opera industrialmente. También, se utilizan los valores de los parámetros de transporte que se reporta para este esquema de reacción en tanques agitados. Además se ajustó el valor del coeficiente global de transferencia de calor a $120 \text{ W/m}^2\text{K}$, esto se realizó considerando que al emplear un sistema experimental con un reactor tipo Berty, el sistema de reacción incremento $10 \text{ }^\circ\text{C}$ en su evolución al estado estacionario.

Evaluación numérica del sistema de reacción bajo condiciones industriales

Los parámetros cinéticos, de transporte y las condiciones de operación de los experimentos numéricos se reportan en las Tabla 6.1 a 6.4.

Tabla 1. Parámetros del modelo cinético de reacción

Reacción	m	H_{rxn} (kJ/kmol) $\times 10^3$	A (mol/kg.s.atm)*	E_a (kJ/kmol)* $\times 10^3$	A (mol/kg.s.atm) ⁺	E_a (kJ/kmol) ⁺ $\times 10^3$
1	1	456.1	9651	113.5	0.715	56.7
2	1	414.3	2.466	56.7	2.466	56.7
3	6.5	2301.6	8320	92.6	0.617	56.7
4	3	1238.7	15309	113.5	1.134	56.7
5	1	368.3	2.466	56.7	2.466	56.7
6	3.5	1062.9	1354	127.6	1354	127.6

*Parámetros empleados a temperaturas menores a 440°C

+ Parámetros empleados a temperaturas igual o mayores a 440°C

Tabla 6.2. Parámetros de transporte

Conductividad térmica del catalizador	Coficiente de difusión de <i>i</i> en el catalizador
$k_e = 104.7 \text{ kJ/ms}^\circ\text{C}$	$D_{ei} = 3.5 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$
Coficiente de transferencia de masa	Coficiente de transferencia de calor
$k_G = 0.1 \text{ m/s}$	$h = 0.06892 \text{ kJ/m}^2\text{s}^\circ\text{C}$

Tabla 6.3. Concentraciones de los reactivos y de los productos.

<i>n</i>	$Cn_0 \text{ (kmol/m}^3\text{)}$ Valor en la alimentación	$Cni \text{ (kmol/m}^3\text{)}$ Valor inicial
OX	1.86×10^{-4}	0
OT	0	0
FT	0	0
AF	0	0
CO2	0	0

Tabla 6.4. Condiciones de operación

Volumen del reactor $V_R \text{ (m}^3\text{)}$	Flujo volumétrico $q_0 \text{ (m}^3/\text{s)}$
0.0001	0.0000333
Intervalo de la temperatura de alimentación, <i>T</i> (°C)	Temperatura de pared $T_w \text{ (}^\circ\text{C)}$
380°C-520	380

El diámetro de las partículas se consideró como $D_p = 0.0082$. La relación área a volumen de las partículas catalíticas es $a_v = 3/R_p$. El coeficiente global de transferencia de calor en la pared del reactor se tomó como $U = 0.120 \text{ kJ/m}^2\text{K}$.

En las Figuras 6.1 a 6.2 se reportan, para ambas fases, la temperatura y la distribución de los productos a una temperatura de alimentación de $420 \text{ }^\circ\text{C}$.

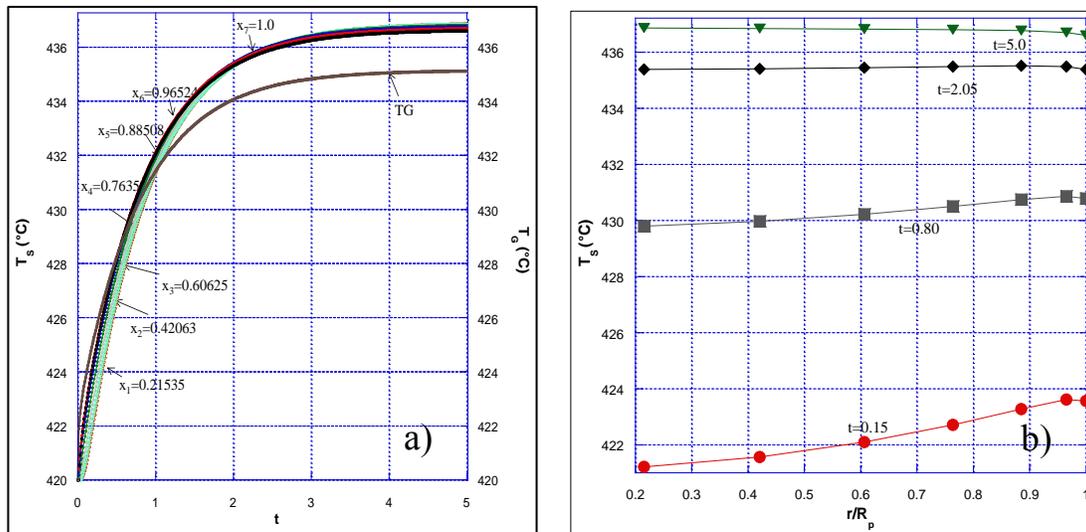


Figura 6.1. a) Evolución de la temperatura con respecto al tiempo adimensional en los diversos puntos de colocación del sólido y en la fase gas b) Perfiles de temperatura en el sólido a diversos tiempos. $T_0=420$ °C. 1% en mol de OX en la alimentación.

En la Figura 6.1 se reporta el comportamiento dinámico de las temperaturas en el interior del sólido y el de la temperatura en la fase gas. Al alcanzar el estado estacionario el sistema incrementó su temperatura entre 15 y 16.5 °C porque las reacciones son altamente exotérmicas. En el sólido se tienen gradientes de temperatura durante la reacción, al principio la partícula muestra un perfil pronunciado donde la mayor temperatura se localiza en su superficie, después, al alcanzar el estado estacionario el perfil tiende a ser casi plano, obteniéndose diferencias de temperatura entre el interior del sólido y su superficie de menores de 0.6 °C. Además, al inicio de la reacción se observa que entre las temperaturas de la superficie del catalizador y el de la fase gas prácticamente no existe diferencia, y al aproximarse al estado estacionario la temperatura del sólido fue mayor, alcanzando una diferencia de temperatura entre estas de 1.5 °C. Al final se presenta un flux de calor en dirección radial hacia la superficie y de la superficie a la fase gas. En estas condiciones los procesos de transporte de calor interfacial e intrapartícula son importantes, esto queda cuantificado con el número de biot de calor, que para este sistema es de aproximadamente 2.7.

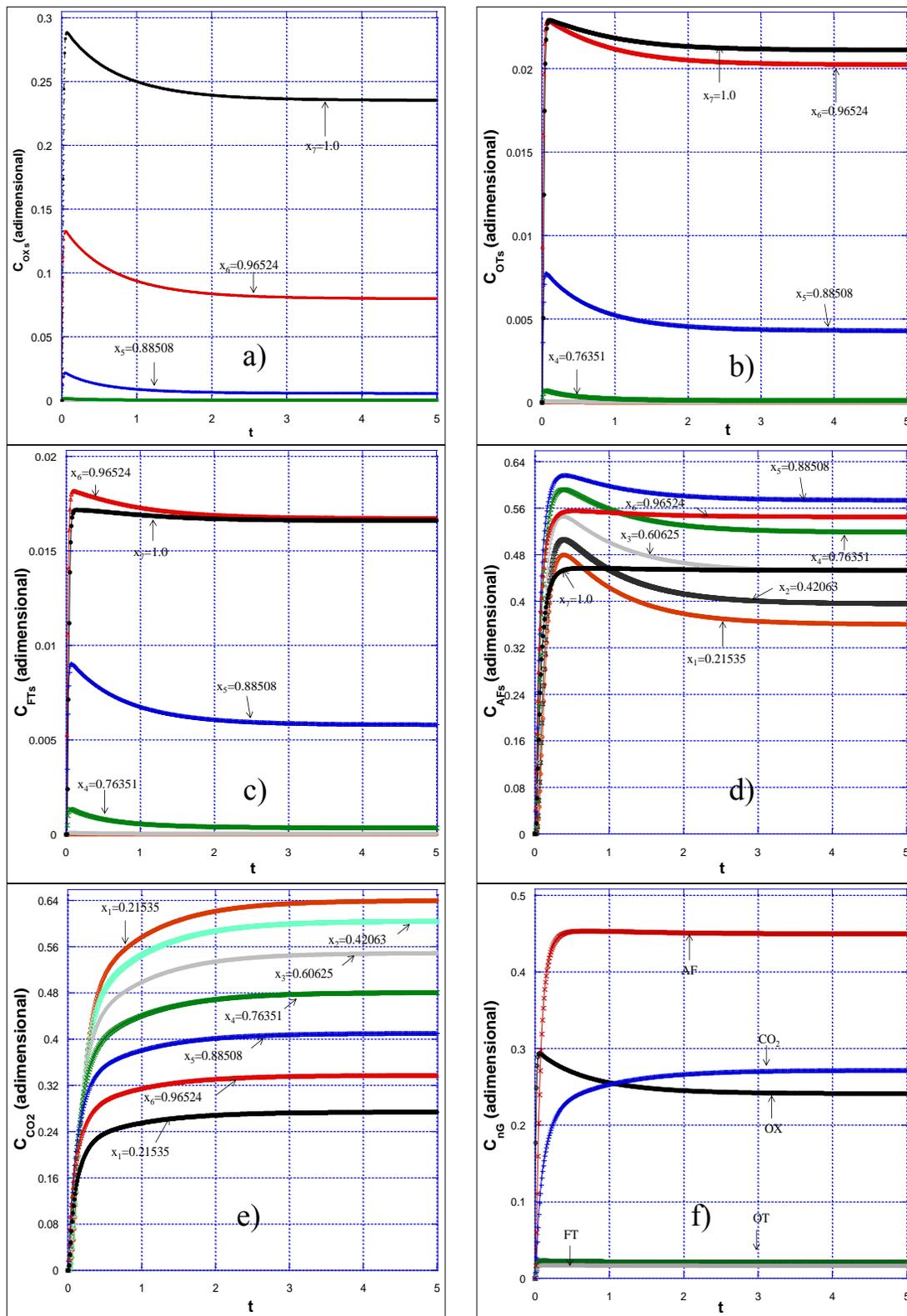
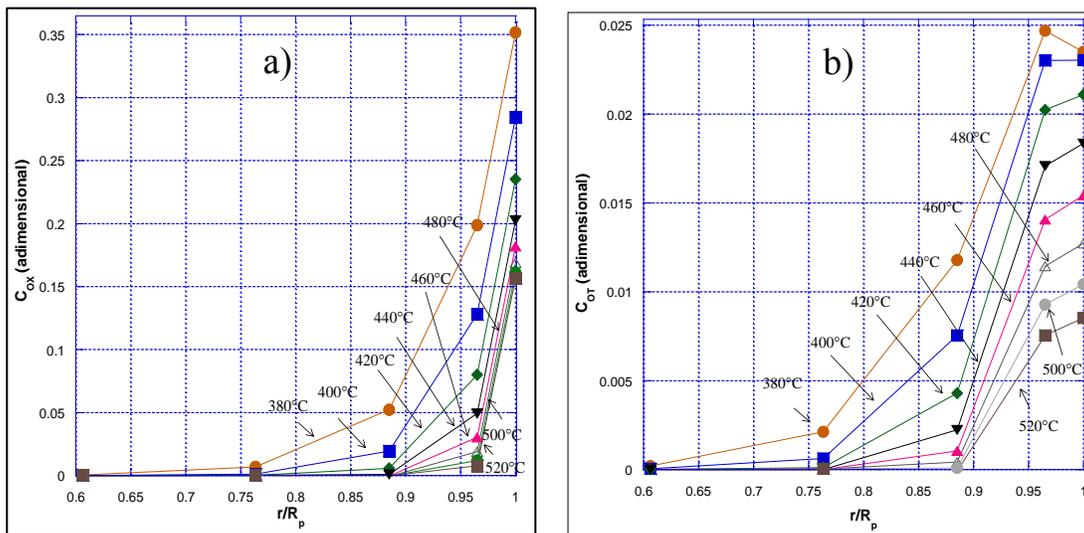


Figura 6.2. Evolución de la concentración del reactivo y de los productos con respecto al tiempo en la fase sólida y en la fase gas (ambas variables adimensionales). a) OXs b) OTs c) FTs d) AFs e) CO₂s f) C_{nG}. $T_0=420\text{ }^\circ\text{C}$. 1% en mol de OX en la alimentación.

En la Figura 6.2 se grafica la distribución de productos en el sólido y en el gas en su evolución al estado estacionario. En el sólido se observan gradientes de concentración de todas las especies durante la reacción, esto porque la resistencia al transporte de masa intrapartícula es importante. El consumo de OX se presenta en la región cercana a la superficie del catalizador, ya que es prácticamente cero en su interior, respecto a OT y FT se forman en cantidades bajas, también en la región cercana a la superficie del catalizador. Los productos mayoritarios son CO_2 y AF, siendo el último el selectivo.

Por otra parte, la distribución de productos en la fase gas durante la reacción presenta como productos principales AF y CO_2 , alcanzando una conversión de OX de aproximadamente 76%. También, el valor de estas concentraciones son prácticamente las mismas a las que se presentan en la superficie del catalizador, esto debido a que la resistencia al transporte interfacial de materia es de magnitud pequeña comparada con el transporte difusivo intrapartícula. Esto se tiene cuantificado con el número de Biot de masa, que es de aproximadamente de 1172.



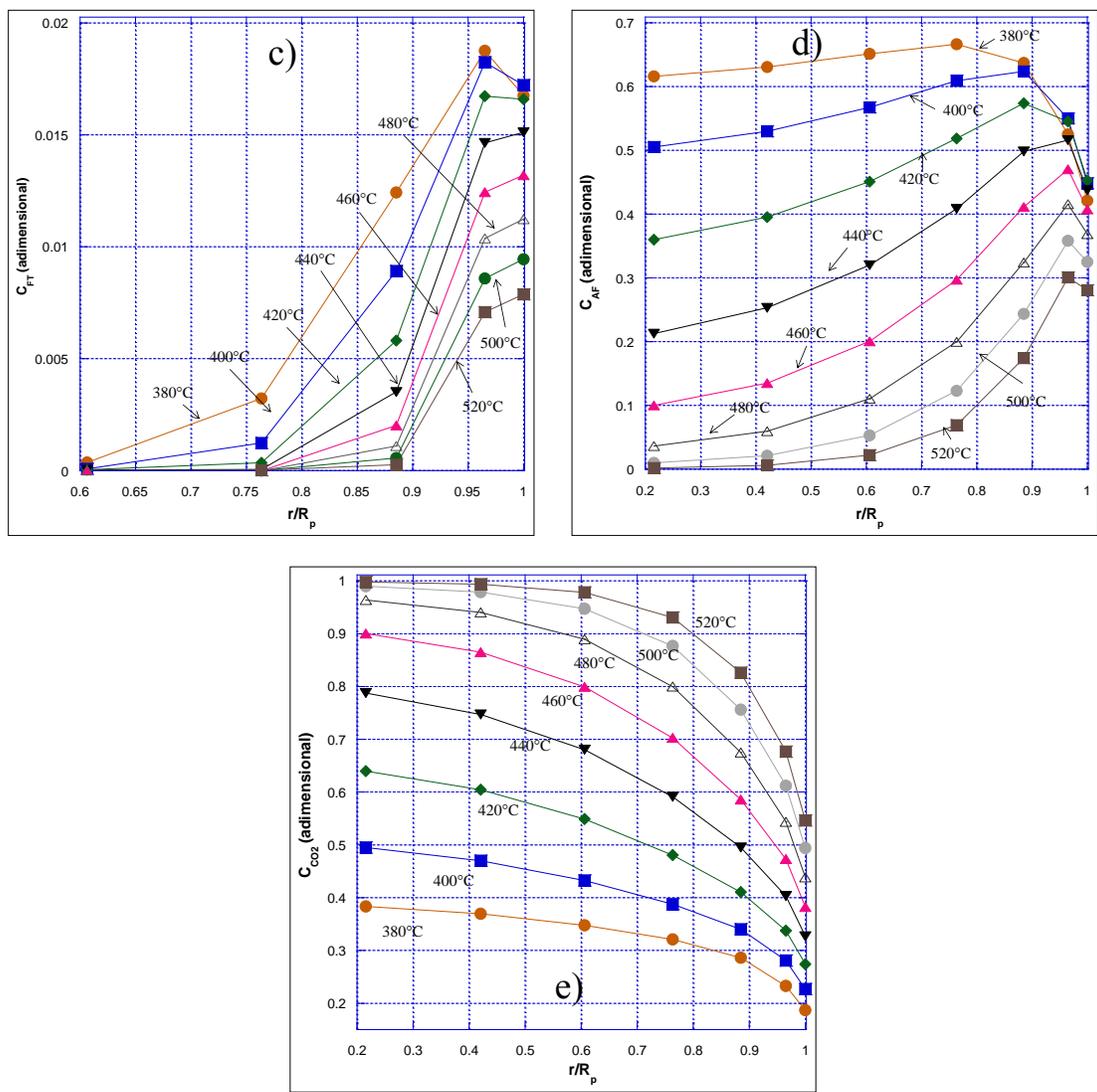


Figura 6.3. Perfiles de concentración adimensional del reactivo y de los productos en estado estacionario. a) OX, b) OT, c) FT, d) AF y e) AF. $T_0= 420$ °C. 1% en mol de OX en la alimentación.

El perfil de concentración de OX y el de los productos en la partícula catalítica en estado estacionario, obtenidos al manipular la temperatura de alimentación se presentan en la Figura 6.3. En la gráfica se observa que se presentan apreciables perfiles de concentración para todas las especies químicas involucradas. El OX se consume en su totalidad, siendo su concentración prácticamente cero en el interior de la partícula. Comportamientos semejantes se presentan con OT y FT, que es prácticamente cero su concentración a una posición radial adimensional menor que 0.6. Respecto a CO_2 y AF el comportamiento observado es diferente; respecto a AF se presenta una concentración máxima en todos los casos, y conforme la temperatura de alimentación incrementa, ésta concentración máxima

se aproxima a la superficie del sólido. La formación neta de AF disminuyó en el interior de la partícula al aumentar la temperatura de alimentación, esto porque las temperaturas más calientes se verifican en el interior del sólido, que promueven las reacciones de oxidación total; debido a esto la concentración máxima de CO_2 se da cerca del centro de la partícula.

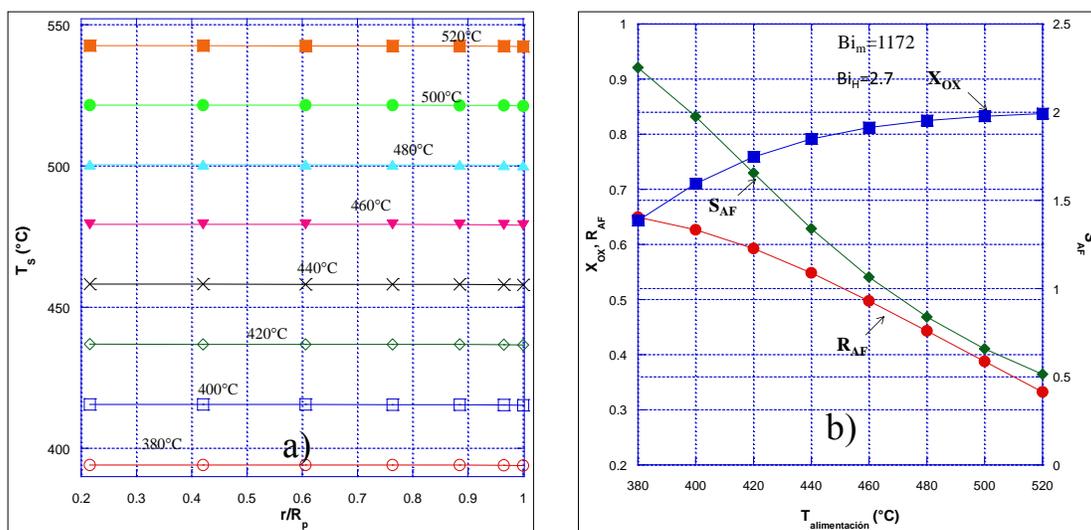


Figura 6.4. a) Perfil de temperatura en la partícula catalítica porosa en estado estacionario, b) Conversión de OX, rendimiento y selectividad de AF en estado estacionario a diversas temperaturas.

El perfil de temperatura en el catalizador, así como la distribución de productos a diversas temperaturas de alimentación se reportan en la Figura 6.4, En los perfiles de temperatura se observa que todos son prácticamente planos, existiendo diferencias de temperatura entre la superficie y el interior de la partícula de entre $0.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ o menores. Por otra parte, en la gráfica que muestra la distribución de productos se muestra que conforme aumenta la temperatura de alimentación, la conversión de OX incrementa, sin sobrepasar el 85%. También se observa un decremento en el rendimiento de AF en todo el intervalo de temperatura analizado, este comportamiento lo provocan los gradientes de temperatura, que aunque pequeños, impactan apreciablemente a las reacciones de oxidación total.

CAPITULO 7
**Evaluación numérica
de un RCTA
empleando un
catalizador
externamente
depositado**

En esta sección se presentan los resultados de las simulaciones realizadas para la modelación del sistema de reacción considerando el modelo del RCTA con catalizador externamente depositado de geometría esférica.

Como etapa inicial, se determinó el emplear un tamaño de paso de $\Delta t=1 \times 10^{-5}$ s (de valor igual al empleado en el modelo que involucra la partícula porosa), debido a que es un tamaño de paso adecuado, obtenido así de un estudio de sensibilidad numérica, realizado antes de la modelación del sistema.

Para este modelo se realizaron simulaciones empleando los valores de los parámetros del catalizador, condiciones de operación reportados para el reactor que opera industrialmente, y los valores de los parámetros de transporte que se reporta para este esquema de reacción en tanques agitados. Se empleó el valor de $120 \text{ W/m}^2\text{K}$ como coeficiente global de transferencia de calor, como en el caso del modelo que considera la partícula catalítica porosa.

Evaluación numérica del sistema de reacción bajo condiciones industriales

Los parámetros cinéticos, de transporte y las condiciones de operación de los experimentos numéricos se reportan en las Tablas 6.1 a 6.4, que se encuentran reportados en el Capítulo 6.

Se reporta en la Figura 7.1a el comportamiento dinámico de las temperaturas en los 7 puntos de colocación el interior del sólido y la temperatura en la fase gas. En el sólido se aprecian gradientes de temperatura durante su evolución al estado estacionario, conforme aumenta el tiempo estos gradientes decrecen hasta alcanzar dicho estado, donde la temperatura en el sólido alcanza un valor uniforme. La presencia de los gradientes de temperatura en el sólido indica que la resistencia al transporte de calor por conducción es apreciable solo al inicio de la reacción. Además, en la gráfica se observa que el sólido incremento $11 \text{ }^\circ\text{C}$ su temperatura en su evolución al estado estacionario.

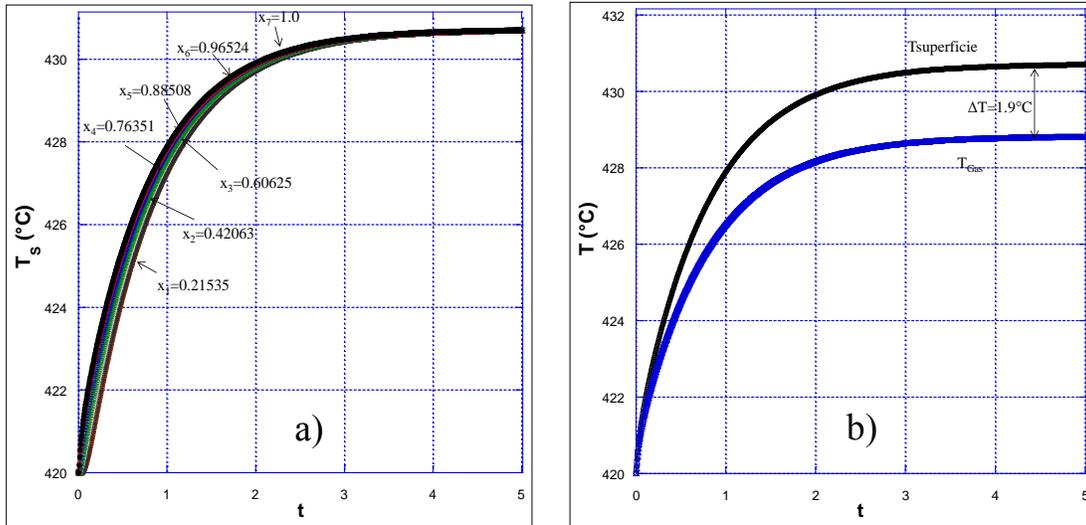


Figura 7.1. Evolución de la temperatura con respecto al tiempo adimensional a) En el sólido b) En la fase gas y en la superficie externa del sólido. $T_0 = 420^\circ\text{C}$. 1% en mol de OX en la alimentación.

La figura 7.1b muestra la evolución de la temperatura en la fase gas y en la superficie externa del catalizador, donde al inicio de la reacción ambas temperaturas son prácticamente del mismo valor, después, la temperatura de la superficie incrementa a un ritmo mayor, en dónde se presenta una diferencia entre ellas de aproximadamente 2°C al alcanzar el estado estacionario. Esta diferencia sugiere que el mecanismo de transporte de calor interfacial puede ser importante.

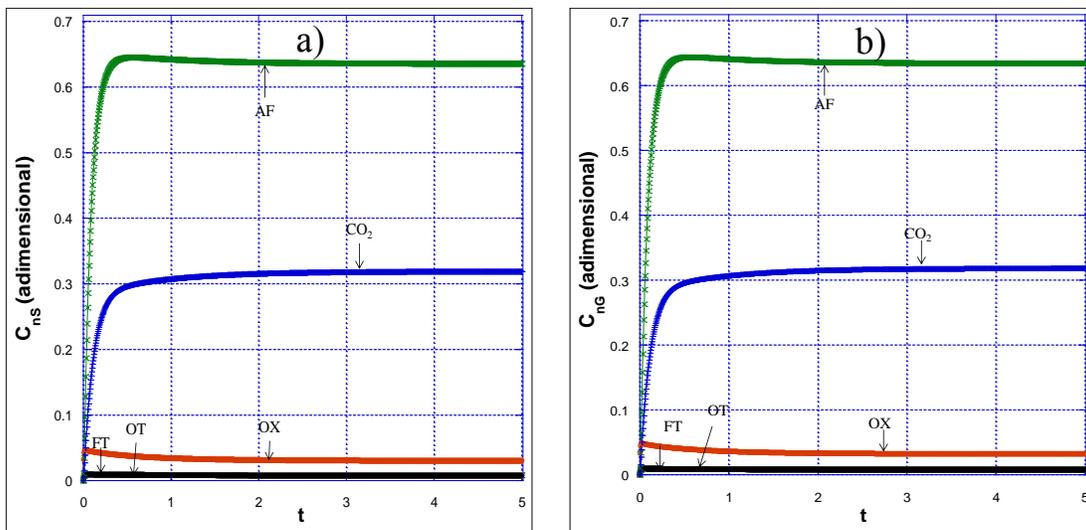


Figura 7.2. Evolución de la concentración del reactivo y de los productos con respecto al tiempo (ambas variables adimensionales) a) En la superficie del catalizador b) En la fase gas. $T_0 = 420^\circ\text{C}$. 1% en mol de OX en la alimentación.

La Figura 7.2, a una temperatura de alimentación de 420°C, reporta las gráficas de la distribución de productos, en la superficie del sólido y en la fase gas, en su evolución al estado estacionario; en ella se observa que en ambas fases la concentración de los reactivos y de los productos es prácticamente la misma, esto implica que no existe resistencia al transporte de materia interfacial. También, se observa una conversión de OX que sobrepasa el 95%, donde se forman los productos AF y CO₂, con el 63 y 32 % de producción, respectivamente; la formación de los productos intermedios es cercana a cero.

La distribución de productos observada que favorece la formación de AF y CO₂ se atribuye a las velocidades de reacción; en el intervalo de temperaturas en el que se llevaron a cabo las reacciones, las de mayor energía de activación son favorecidas, en consecuencia las reacciones 2 y 6 en las que está involucra la formación y reacción de FT son menos promovidas, porque sus energías de activación son las de menor energía. La magnitud de la energía de activación de la reacción que produce OT es comparable con las de las reacciones restantes, no obstante, se atribuye la escasa producción de OT a un factor preexponencial menor que el de las reacciones 3, 4 y 6.

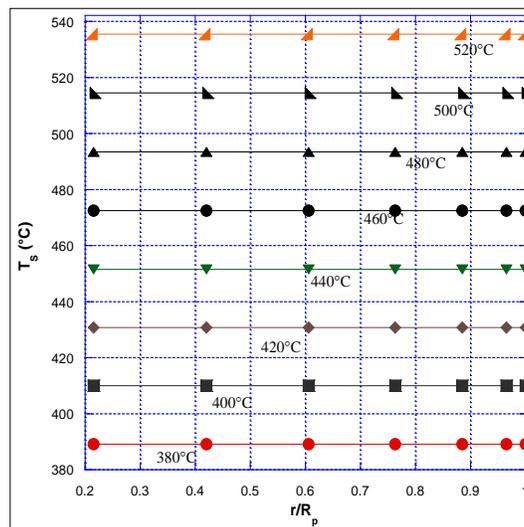


Figura 7.3. Perfiles de temperatura en el sólido en estado estacionario a diversas temperaturas

La Figura 7.3 presenta los diversos gradientes de temperatura en estado estacionario obtenidos para las diversas temperaturas de alimentación manejadas. En todas se observa que la temperatura del sólido es uniforme al alcanzar dicho estado. También la temperatura

del sólido incremento de 10°C a 15°C en su evolución al estado estacionario para los diversos casos.

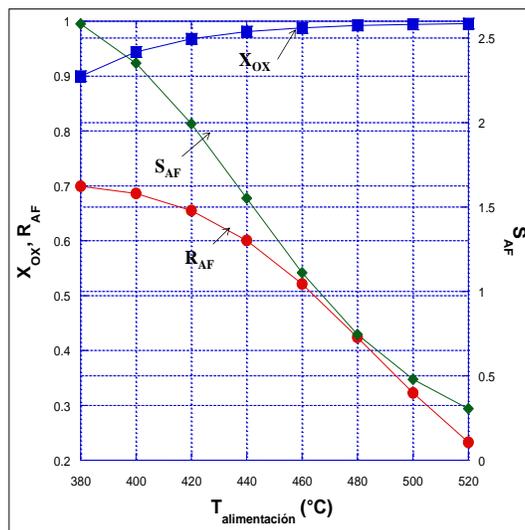


Figura 5.4. Conversión de OX, rendimiento y selectividad de AF en estado estacionario a diversas temperaturas.

La Figura 7.4 presenta el cambio en la distribución de productos cuando se manipula la temperatura de alimentación; en esta gráfica se observa que la conversión de OX tiende a 1 conforme la temperatura de alimentación se incrementa. También se observa que el rendimiento de AF tiene su máximo a 380°C, en todo el intervalo de temperatura de alimentación analizado tiene un comportamiento decreciente, por otra parte, la selectividad disminuye en todo el intervalo de temperaturas analizado, lo que indica que siempre incrementa la formación de CO₂. Esto se debe a que en la formación de CO₂ participan las reacciones 3 y 6, con energías de activación sensibles a la temperatura, en comparación a la formación de AF, en las que participan las reacciones 4 y 5, esta última poco sensible a altas temperaturas. Por último, de esta gráfica se observa que la temperatura del incrementa a un ritmo prácticamente constante, incrementando entre 12 y 17 °C en los diversas temperaturas de alimentación empleadas, esto significa que existe un régimen de agitación adecuado que permite la adecuada transferencia de calor entre el reactor y la chaqueta.

Discusión y conclusiones

La sección presenta la discusión y conclusión derivadas del análisis del modelo empleado con ambas partículas catalíticas, comparándolas bajo las condiciones de operación que se manejan industrialmente y al contrastarlos cuando se manipulan las condiciones de agitación.

Al evaluar numéricamente el sistema de reacción bajo condiciones industriales y realizar la comparación del comportamiento del RCTA empleando tanto un catalizador poroso como uno externamente depositado se encuentra que, con relación a influencia de la temperatura en ambas fases, existe un gradiente de temperatura mayor en la partícula porosa y una temperatura más elevada durante su transición y al alcanzar el estado estacionario, la diferencia de temperatura entre estos estados es de aproximadamente entre 5 y 6°C. En la fase gas la temperatura obtenida en estado estacionario también fue mayor empleando la partícula porosa, de aproximadamente entre 6 y 7°C de diferencia. Las diferencias en temperatura impactan tanto la conversión y la distribución de productos, en la partícula porosa las conversiones alcanzadas de OX no sobrepasan el 85 %, para el intervalo de temperaturas de alimentación analizado, comparado entre el 90 a casi 100% obtenido con la partícula externamente depositada. Por esta razón a temperaturas moderadas de alimentación, menores a 480°C, la partícula externamente depositada es la que mejores rendimientos y selectividades muestra, por arriba de esta temperatura de alimentación, el empleo de una partícula porosa es el que mejores rendimientos y selectividades muestra, no obstante, la conversión alcanzada es baja y hay menor formación de AF y una cantidad equiparable de CO₂ con respecto al empleo de la otra partícula catalítica. Estos resultados muestran, que la difusión intrapartícula, por ser un proceso lento, y la generación de calor en toda la partícula afectan el desempeño del catalizador, aun cuando las diferencias de temperatura en el interior del sólido que se presentan en su etapa transitoria y al obtenerse el estado estacionario no sean mayores a 2 °C.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Aris, R., "Elementary Chemical Reactor Analysis", Butterworths, First Edition, 1989,
- 2) Bond, J., Dias, R., C., Portela, F., "Oxidation of o-xylene to phthalic anhydride over V_2O_5/TiO_2 catalysts. Part 4. Mathematical modeling study and analysis of the reaction network", 1996, J. of Catalysis, 164, 276-287.
- 3) Bond, Geoffrey, C., "What limits the selectivity attainable in the catalyzed oxidation of o-xylene to Phtahlic Anhydride?", 1997, J. Chem. Tech. Biotechnol., 68, 6-13
- 4) Calderbank, P.H, Chandrasekharan, K., "The prediction of the performance of packed bed catalytic reactors in the air oxidation of o-xylene", 1977, Chemical engineering Science, 32, 1435-1443.
- 5) Carberry, James, "Chemical and catalytic reaction Engineering", Mc Graw Hill, 1976.
- 6) Cresswell D. L., Paterson W. R., "Mathematical modeling of the exothermic packed bed reactor: application to o-xylene partial oxidation", Chemical Engineering science, 1970, 25, 1405-1414.
- 7) Froment, F.G, Bischoff, K.B., "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley & Sons, Second Edition, 1990.
- 8) Finlayson, B. A. "Nonlinear Analysis in Chemical Engineering", British Library, First Edition, 1980.
- 9) Gimeno, M.P, Gazcón, J., Téllez, C., Herguido, J., Menéndez, M., "Selective oxidation of o-xylene to phthalic anhydride over V_2O_5/TiO_2 : Kinetic study in fluidized bed reactor", 2008, Chemical Engineering Processing, 47, 1844-1852.
- 10) Grzybowska-Swierkosz, "Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons", 1997, Applied Catalysis, 157, 263-310.
- 11) López, Isunza, H., F., "Steady state and dynamic behaviour of an industrial fixed bed catalytic reactor", 1983, Ph.D. thesis, University of London.
- 12) Mathius, J. H., Fink, K. D, "Métodos Numéricos con MATLAB", Prentice Hall, Tercera Edición, 2000.

- 13) Nikolov, V., Klissurski, D., Anastasov, A., "Phthalic Anhydride from o-xylene catalysis: Science and Engineering", 1991, Catalysis Review. Science & Eng., 33(3&4), 319-374.
- 14) Papageorgiou, J.N, Froment, G.F., "Kinetic modeling of the catalytic oxidation of o-xylene over an industrial V₂O₅/TiO₂ (anatase) catalyst", 1994, Applied catalysis, 120, 17-43.
- 15) Skrzypek, J., Galantowicz, M., Solinki, J., "Kinetics of the catalytic air oxidation of o-xylene over commercial V₂O₅/TiO₂ catalyst", 1985, Chemical engineering Science, 40, 611-620.
- 16) Wainwright, M., S., Foster, N., R., "Catalysts, kinetics, and reactor design in Phthalic Anhydride synthesis", 1979, Catalysis Review. Science & Eng., 19(2), 211-292.
- 17) Wohlfahrt, Klaus, Hoffmann Ulrich, "Concentration and temperature profiles for complex reactions in porous catalysis" 1979, Chemical Engineering Science, 34, 493-501.
- 18) Doraiswamy, L. K., Tajbi, D. G., "Laboratory Catalytic Reactor", 1977, Catalysis Reviews: Science and Engineering, 177-219.

APENDICE A1. Parámetros de la fase gas y tiempos característicos de referencia de los diferentes fenómenos presentes en el sistema de reacción

Tabla A1. Densidad, capacidad calorífica y viscosidad cinemática promedio de aire a 450 °C

P_G (kg/m ³)	Cp_G (J/kgK)	ν_G (m ² /s)
0.48	1081	7.2×10^{-5}

Tabla A2. Tiempos característicos de los diversos procesos involucrados en el sistema reactivo

#	Fenómeno	Tiempo Característico (s)	Expresión
1	Transferencia de Materia Interfacial	0.014	$1/k_G a_v$
2	Transferencia de Calor Interfacial	0.010	$P_G Cp_G / h a_v$
3	Tiempo de Residencia	3.003	V_R / q_0
4	Difusión de Masa	48.029	R_p^2 / De
5	Difusión térmica	33.620	R_p^2 / α
6	Reacción directa de OX a AF	0.170	$1/k_0$ (Evaluada a 420°C)



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00080

Matrícula: 206380785

EVALUACION NUMERICA DEL DESEMPEÑO DEL CATALIZADOR V_2O_5/TiO_2 , POROSO Y EXTERNAMENTE DEPOSITADO, SOBRE LA OXIDACION PARCIAL DE O-XILENO A ANHIDRIDO FTALICO, EN UN RCTA

En México, D.F., se presentaron a las 15:00 horas del día 16 del mes de enero del año 2013 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA
- DR. EDGAR RAMIREZ JIMENEZ
- DR. RICHARD STEVE RUIZ MARTINEZ

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: MATIAS MANZANO ZAVALA

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.



MATIAS MANZANO ZAVALA
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSÉ ANTONIO DE LOS REYES
HEREDIA

PRESIDENTE

DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

VOCAL

DR. EDGAR RAMIREZ JIMENEZ

SECRETARIO

DR. RICHARD STEVE RUIZ MARTINEZ