

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITA
Unidad Iztapalapa

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍAS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA

**"ÉVALUACIÓN DE UN MÉTODO APROXIMADO DE CÁLCULO PARA
EL FACTOR DE EFECTIVIDAD NO ISOTÉRMICO"**

Tesis que presenta
Ing. Químico Mario Edgar Cordero Sánchez

Para obtener el grado de
Maestro en Ingeniería Química

Asesor:
Dr. J. Alberto Ochoa Tapia



**"EVALUACIÓN DE UN MÉTODO APROXIMADO DE
CÁLCULO PARA EL FACTOR DE EFECTIVIDAD NO
ISOTÉRMICO"**

Presenta:

Ing. Químico Mario Edgar Cordero Sánchez

Asesor:

Dr. J. Alberto Ochoa Tapia

Maestría en Ingeniería Química

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. Alberto Ochoa Tapia', with a stylized flourish at the end.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

IDONEA COMUNICACION DE RESULTADOS

EVALUACION DE UN METODO APROXIMADO DE CALCULO PARA EL FACTOR DE EFECTIVIDAD NO ISOTERMICO

En México, D.F. se presentaron a las 13:00 horas del día 26 del mes de JULIO del año 2002 en la Unidad IZTAPALAPA de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del Jurado.

- DR. FELIPE LOPEZ ISUNZA;
- DR. SERGIO GOMEZ TORRES;
- DR. JOSE ANTONIO MUÑOZ ARROYO Y
- DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último se reunieron a la presentación de la Idónea Comunicación de Resultados para la obtención del Grado de




MARIO EDGAR CORDERO SANCHEZ
FIRMA DEL INTERESADO

en: CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

MARIO EDGAR CORDERO SANCHEZ

presentó una comunicación de resultados, cuya denominación aparece al margen y de acuerdo con el artículo 78 fracciones I, II, III y V del Reglamento de Estudios Superiores de esta Universidad, los miembros del Jurado resolvieron:

aprobarlo

REVISO



LIC. CARMEN LLORENS FABREGAT
DIRECCION DE SISTEMAS ESCOLARES

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

VISTO BUENO



DR. TOMAS VIVEROS GARCIA
DIRECTOR DE DIVISION

PRESIDENTE



DR. FELIPE LOPEZ ISUNZA

VOCAL



DR. SERGIO GOMEZ TORRES

VOCAL



DR. JOSE ANTONIO MUÑOZ ARROYO

SECRETARIO



DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

Dedicatorias

Al amor de siempre, por la calidez de su existencia y la bondad de acompañarme en el camino.

Mi hoy (corazón y alma, fuerza de mis manos), mi futuro (Amor de siempre, de toda la vida), mi paz (sigues estando en mi alma y en mi mente), mi alegría (porque has querido tocar mi mano amigamente).

**A mi madre, por desbordar su amor en mi.
(más clara verdad no existe)**

**A mi padre, por enseñarme a aprender de todo.
(el momento exacto)**

**A mis hermanos, por el calor en que siempre me han cobijado.
(Un alivio cuando llegan las tristezas)**

A mis amigos, a los que nunca pensé contar con más de una mano. (Por que hay cosas lidas y de las otras)

**A Dios, porque cuando el tiempo me llegue, mi calor lo añore alguien.
(Ojalá)**

Agradecimientos

Al Dr. Ochoa, al que considero una persona admirable y entrañable; por ser más que un asesor, por preocuparse de más cosas que del aire acondicionado y una taza de café (por ser diferente), por ser una persona considerada y amable, por poseer de una sorprendente calidad humana.

A la fundación Ochoa por el apoyo económico, el cual no pretendo pagar, pero, sí agradezco infinitamente.

Al Dr. Antonio Muñoz por la consideración que tuvo al revisar con tanto interés y empeño nuestro trabajo.

Índice general.

NOMENCLATURA **X**

ÍNDICE DE FIGURAS **XII**

RESUMEN **1**

CAPÍTULO I **3**

INTRODUCCIÓN **3**

ANTECEDENTES **5**

OBJETIVOS Y ALCANCES DE LA INVESTIGACIÓN **21**

DEFINICIÓN DEL PROBLEMA **21**

CAPÍTULO II **22**

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA **22**

ADIMENSIONALIZACIÓN **23**

DEFINICIÓN DE PARÁMETROS **24**

Módulo de Thiele **24**

Incremento adimensional adiabático de temperatura. **24**

Número de Arrhenius **25**

RELACIÓN ENTRE CONCENTRACIÓN Y TEMPERATURA **25**

LINEALIZACIÓN DEL TÉRMINO DE REACCIÓN **26**

SOLUCIÓN DEL PROBLEMA LINEALIZADO **27**

SOLUCIÓN AL PROBLEMA HOMOGÉNEO **28**

SOLUCIÓN PARTICULAR **29**

SOLUCIÓN GENERAL DEL PROBLEMA LINEALIZADO **30**

CAPÍTULO III **40**

DISCUSIÓN Y RESULTADOS **40**

DEFINICIÓN DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD NO-ISOTÉRMICO. **40**

OBTENCIÓN APROXIMADA DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD NO-ISOTÉRMICO. **40**

APARICIÓN DE UNA ZONA MUERTA EN LA PASTILLA CATALÍTICA. **42**

RADIO CRÍTICO. **42**

| | |
|--|-----------|
| <i>CORRECCIÓN DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD.</i> | 42 |
| <i>EXPRESIONES EXPLÍCITAS PARA EL FACTOR DE EFECTIVIDAD NO-ISOTÉRMICO.</i> | 44 |
| <i>DETERMINACIÓN DEL RADIO CRÍTICO.</i> | 48 |
| <i>COMPORTAMIENTO DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD NO-ISOTÉRMICO APROXIMADO.</i> | 52 |
| <i>COMPARACIÓN ENTRE EL FACTOR DE EFECTIVIDAD NO-ISOTÉRMICO OBTENIDO DEL PROBLEMA LINEAL Y DEL NO LINEAL.</i> | 55 |
| <i>LINEALIZACIÓN DEL TÉRMINO DE REACCIÓN EN DOS PUNTOS.</i> | 66 |
| <i>DEFINICIÓN DE PARÁMETROS.</i> | 69 |
| <i>Módulo de Thiele para el punto i de linealización.</i> | 69 |
| <i>Parámetro λ para el punto i de linealización.</i> | 69 |
| <i>SOLUCIÓN DEL PROBLEMA DE VALORES A LA FRONTERA LINEALIZADO EN DOS PUNTOS.</i> | 70 |
| <i>FACTOR DE EFECTIVIDAD NO-ISOTÉRMICO MEDIANTE LA LINEALIZACIÓN EN DOS PUNTOS DEL TÉRMINO DE REACCIÓN.</i> | 72 |
| <i>LIMITACIONES DE LA METODOLOGÍA DE LINEALIZACIÓN DEL TÉRMINO DE REACCIÓN.</i> | 77 |
| CAPÍTULO IV | 79 |
| CONCLUSIONES | 79 |
| <i>PERFILES DE CONCENTRACIÓN Y TEMPERATURA.</i> | 79 |
| <i>FACTOR DE EFECTIVIDAD NO-ISOTÉRMICO.</i> | 80 |
| <i>APARICIÓN DE UNA ZONA MUERTA EN LA PASTILLA CATALÍTICA Y RADIO CRÍTICO.</i> | 80 |
| <i>DETERMINACIÓN DEL RADIO CRÍTICO.</i> | 81 |
| <i>FACTIBILIDAD DE IMPLIMENTAR LA METODOLOGÍA DE LINEALIZACIÓN A LA EVALUACIÓN DE FACTORES DE EFECTIVIDAD NO ISOTÉRMICA.</i> | 82 |
| <i>LINEALIZACIÓN EN DOS PUNTOS DEL TÉRMINO DE REACCIÓN.</i> | 83 |
| <i>COMPORTAMIENTO DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD PROVENIENTE DE LA LINEALIZACIÓN EN DOS PUNTOS DEL TÉRMINO DE REACCIÓN.</i> | 84 |
| APÉNDICE A | 86 |
| PROCESO DE ADIMENSIONALIZACIÓN | 86 |
| <i>VARIABLES ADIMENSIONALES.</i> | 86 |
| <i>PARÁMETROS ADIMENSIONALES.</i> | 86 |
| <i>Módulo de Thiele</i> | 86 |
| <i>Incremento adimensional adiabático de temperatura</i> | 87 |
| <i>FORMA ADIMENSIONAL DEL PROBLEMA NO LINEAL DE VALOR A LA FRONTERA.</i> | 87 |
| <i>FORMA ADIMENSIONAL DEL TÉRMINO DE VELOCIDAD DE REACCIÓN.</i> | 87 |
| <i>Número de Arrhenius</i> | 88 |

APÉNDICE B **89**

**OBTENCIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE TEMPERATURA Y
CONCENTRACIÓN ADIMENSIONALES** **89***RELACIÓN ENTRE TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN.* 90*TÉRMINO DE VELOCIDAD DE REACCIÓN EN TÉRMINOS DE UNA SOLA
VARIABLE.* 90

APÉNDICE C **91**

LINEALIZACIÓN DEL TÉRMINO DE REACCIÓN. **91***ECUACIÓN DIFERENCIAL LINEAL.* 91

APÉNDICE D **93**

**SOLUCIÓN DEL PROBLEMA LINEAL DE VALORES A LA FRONTERA
EN COORDENADAS CILÍNDRICAS ($\alpha = 1$).** **93***SOLUCIÓN HOMOGÉNEA.* 93*SOLUCIÓN PARTICULAR.* 93*SOLUCIÓN GENERAL.* 94*CUMPLIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE FRONTERA.* 95**SOLUCIÓN DEL PROBLEMA LINEAL DE VALORES A LA FRONTERA
EN COORDENADAS ESFÉRICAS ($\alpha = 2$).** **96***SOLUCIÓN HOMOGÉNEA.* 96*SOLUCIÓN PARTICULAR.* 98*SOLUCIÓN GENERAL.* 99*CUMPLIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE FRONTERA.* 99

APÉNDICE E **102**

**FACTOR DE EFECTIVIDAD PARA GEOMETRÍAS CILÍNDRICA Y
ESFÉRICA.** **102***FACTOR DE EFECTIVIDAD PARA UNA PASTILLA CATALÍTICA CILÍNDRICA
($\alpha = 1$).* 102*FACTOR DE EFECTIVIDAD PARA UNA PASTILLA CATALÍTICA ESFÉRICA ($\alpha = 2$)*
105

APÉNDICE F **108**

LINEALIZACIÓN EN DOS PUNTOS DEL TÉRMINO DE REACCIÓN. 108

BIBLIOGRAFÍA 114

Nomenclatura

| | | |
|------------------|---|---------------------|
| C_A | Concentración molar del fluido reactante A, en la superficie del sólido. | $(Kmol/m^3 f)$ |
| $C_A _s$ | Concentración molar del fluido reactante en la superficie externa de la pastilla catalítica. | $(Kmol/m^3 f)$ |
| T | Temperatura del sólido. | $(°K)$ |
| T_s | Temperatura en la superficie externa de la pastilla catalítica. | $(°K)$ |
| D_{eA} | Difusividad efectiva para el transporte en un continuo. | $(m^3 f/m cat. s)$ |
| r_A | Velocidad de reacción del componente A por unidad de masa de catalizador. | $(Kmol/Kg cat. s)$ |
| k | Coefficiente de velocidad de reacción entre un fluido reactante A y un sólido o un componente sólido. | $(m^3 g/Kg cat. s)$ |
| E_a | Energía de activación. | $(KJ/Kmol °K)$ |
| R_g | Constante de los Gases. | $(KJ/Kmol °K)$ |
| $-\Delta H$ | Calor de reacción. | $(KJ/Kmol)$. |
| r | Longitud. | (m) |
| A_0 | Factor de frecuencia. | |
| m | Orden global de reacción. | |
| u | Concentración adimensional. | |
| \mathfrak{R}_A | Velocidad de reacción adimensional. | |

Letras Griegas

| | | |
|-----------|--|---------------|
| α | Parámetro de geometría | |
| β | Número de Pratter. | |
| ϕ | Módulo de Thiele. | |
| γ | Número de Arrhenius. | |
| η | Factor de efectividad No-isotérmico. | |
| λ | Conductividad efectiva en una pastilla sólida. | $(KJ/m s °K)$ |
| θ | Temperatura adimensional. | |
| ρ | Densidad. | $(Kg /m^3 f)$ |
| ξ | Longitud adimensional. | |
| ψ | Módulo de Thiele modificado. | |

Subíndices

| | |
|---|--------------------------------------|
| P | Referente a la pastilla catalítica. |
| E | Propiedad efectiva |
| A | Referente a la Especie “A” |
| G | Promedio, o gas o partícula. |
| F | Fluido. |
| S | Dentro del sólido, en la superficie. |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura: 1. | Perfil de concentración adimensional (u) a lo largo de la mitad del espesor de una placa catalítica porosa, donde tiene lugar una reacción exotérmica de primer orden. | 25 |
| Figura: 2. | Perfil de concentración adimensional (u) a lo largo de la mitad del espesor de una placa catalítica porosa, donde tiene lugar una reacción endotérmica de primer orden. | 26 |
| Figura: 3. | Perfil de temperatura adimensional (θ) a lo largo del medio grosor de una placa catalítica porosa, para una reacción exotérmica de primer orden. | 28 |
| Figura: 4. | Perfil de temperatura adimensional (θ) a lo largo del medio de grosor de una placa catalítica porosa, para una reacción endotérmica de primer orden. | 29 |
| Figura: 5. | Perfil de concentración adimensional (u) a lo largo de la mitad del grosor de una placa catalítica porosa, para una reacción exotérmica de primer orden. | 37 |
| Figura: 6. | Figura: 1. <i>Perfil de concentración adimensional (u) a lo largo de la mitad del grosor de (ξ) de una placa catalítica porosa, para una reacción exotérmica de primer orden ($m = 1$).</i> | 38 |
| Figura: 7. | <i>Radio crítico (ξ_c) como función del módulo de Thiele (ϕ), para una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una reacción exotérmica de primer orden ($m = 1$).</i> | 40 |
| Figura: 8. | Influencia del parámetro (β) sobre el comportamiento del <i>radio crítico (ξ_c)</i> , para una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una <i>reacción exotérmica</i> de primer orden ($m = 1$). | 41 |
| Figura: 9. | Influencia del parámetro (ϕ) sobre el comportamiento del factor de efectividad (η), para una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una reacción de primer orden ($m = 1$). | 44 |
| Figura: 10. | Relación entre el radio crítico (ξ_c) y el comportamiento del <i>factor de efectividad No-isotérmico (η)</i> , a diferentes valores del módulo de Thiele (ϕ) en una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una <i>reacción exotérmica</i> de primer orden ($m = 1$). | 45 |

- Figura: 11. *Factor de efectividad No-isotérmico* (η), obtenido de solucionar el problema lineal (problema aproximado), a diferentes valores del Módulo de Thiele (ϕ), en una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una *reacción exotérmica* de primer orden ($m = 1$). 47
- Figura: 12. *Factor de efectividad No-isotérmico* (η), obtenido de solucionar el problema no lineal (problema completo), a diferentes valores del módulo de Thiele (ϕ), en una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una *reacción exotérmica* de primer orden ($m = 1$). 48
- Figura: 13. Comparación entre el *factor de efectividad No-isotérmico* (η), obtenido de solucionar el problema no lineal (líneas sólidas) y el problema lineal (líneas puntuadas), a diferentes valores del módulo de Thiele (ϕ), en una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una *reacción endotérmica* de primer orden ($m = 1$). 49
- Figura: 14. Error absoluto entre el *factor de efectividad No-isotérmico* (η), obtenido de solucionar el problema no lineal (problema completo) y de solucionar el problema linealizado, a diferentes valores del módulo de Thiele (ϕ), en una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una *reacción endotérmica* de primer orden ($m = 1$). 51
- Figura: 15. Error absoluto entre el *factor de efectividad No-isotérmico* (η), obtenido de solucionar el problema no lineal (problema completo) y de solucionar el problema linealizado, a diferentes valores del módulo de Thiele (ϕ), en una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una *reacción exotérmica* de primer orden ($m = 1$). 52
- Figura: 16. Factor de efectividad No-isotérmico obtenido de solucionar el problema linealizado, a diferentes valores del módulo de Thiele (ϕ), en una pastilla catalítica *cilíndrica* porosa, donde se lleva a cabo una de primer orden ($m = 1$). 54
- Figura: 17. Factor de efectividad No-isotérmico obtenido de solucionar el problema linealizado, a diferentes valores del módulo de Thiele (ϕ), en una pastilla catalítica *esférica* porosa, donde se lleva a cabo una de primer orden ($m = 1$). 59
- Figura: 18. Comparación del *perfil de concentración adimensional*, obtenido de solucionar el problema no lineal (problema completo) y de solucionar el problema linealizado, a diferentes valores del módulo de Thiele (ϕ), en una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una *reacción endotérmica* de primer orden ($m = 1$). 65

- Figura: 19. *Factor de efectividad No-isotérmico* (η), obtenido de solucionar el problema linealizado en dos puntos (problema aproximado), a diferentes valores del módulo de Thiele (ϕ), en una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una *reacción exotérmica* de primer orden ($m = 1$). 71
- Figura: 20. Mapa de combinaciones para los parámetros módulo de Thiele (ϕ) y el parámetro β , cuyos valores permiten la aplicabilidad de la metodología de linealización de Marroquín; en la figura, se muestran los resultados para una placa catalítica. 73

RESUMEN

Es de nuestro interés explorar la aplicabilidad de la metodología de linealización del término de reacción química, desarrollada por Marroquín y col. (1998, 1999), a la obtención aproximada de Factores de efectividad No-isotérmicos. Al aplicar la metodología de linealización, se conduce a la formación de un problema lineal de valores a la frontera en cuya solución aparece como argumento un parámetro análogo al módulo de Thiele, al que denominamos módulo de Thiele modificado (ψ). Dicho parámetro en esencia está definido como la modificación del módulo de Thiele por los efectos de la no linealidad tanto en la concentración, como en la temperatura que se conservan tras la linealización del término de reacción del balance de masa o de calor.

La metodología de linealización implementada se basa en la expansión en series de Taylor del término de reacción alrededor de las condiciones en algún punto de la partícula catalítica; la serie es truncada en el segundo término a manera de que el problema de difusión-reacción se transforme en un problema de valores a la frontera lineal, el cual puede ser solucionado de manera analítica.

En el presente trabajo se exponen los resultados que se obtienen al implementar la metodología desarrollada por Marroquín y col. a la obtención aproximada de Factores de efectividad de partículas catalíticas porosas en las cuales los gradientes internos de temperatura tienen importancia significativa. La obtención aproximada del Factor de efectividad No-isotérmico se ha desarrollado para una de las reacciones químicas más sencillas ($A \rightarrow B$); para la cual la expresión cinética para la velocidad de reacción es no lineal tanto en la concentración, como en la temperatura; además, es importante indicar que no se contempla el problema de desactivación de la partícula catalítica.

Los resultados obtenidos para el Factor de efectividad No-isotérmico, provenientes de solucionar el problema linealizado, presentan una buena aproximación

para el caso de una reacción endotérmica, con respecto a la solución del problema original resuelto de forma numérica; y sin embargo, para el caso de una reacción exotérmica no producen los resultados esperados.

Por último se presenta el resultado de un análisis para determinar las condiciones en las que la metodología de Marroquín puede aplicarse de manera aceptable a la predicción de Factores de efectividad No-isotérmicos.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Muchos son los procesos de reacción química que involucran reacciones con limitaciones difusionales dentro de la pastilla catalítica. En estos casos, el cálculo del Factor de efectividad es uno de los pasos más importantes en el diseño y simulación de un reactor de lecho empacado. En realidad, la evaluación de la velocidad global de reacción es lo deseable; sin embargo se presenta una gran complejidad al realizar esta evaluación.

Ahora bien, en un proceso de reacción catalítica gas-líquido-sólido, están involucrados fenómenos de transporte tales como la transferencia de masa y calor entre gas-líquido, líquido-sólido, la difusión intrapartícula y la reacción química de las especies que reaccionan en los sitios activos del catalizador, los cuales pueden cambiar su naturaleza en el transcurso de la reacción (Quixiang y col., 1995). Todos estos fenómenos deben ser considerados para obtener la magnitud de la velocidad de reacción global. Como puede apreciarse la complejidad existente en la evaluación de la velocidad global de reacción radica en la interacción entre la cinética y los fenómenos de transporte asociados en el proceso de una reacción catalítica.

Por otro lado, una práctica común al abordar el problema de evaluación de la velocidad global de reacción, es su representación como el producto de dos factores: la velocidad de reacción intrínseca (r_A), evaluada a condiciones de referencia, y el Factor de efectividad (η); r_A es la magnitud que tendría la velocidad de reacción en ausencia de problemas difusionales y de resistencias externas a la transferencia de masa y calor y η es un número que indica la influencia de los fenómenos difusionales y de los cambios en la naturaleza del catalizador. Como puede apreciarse, la representación de la velocidad global de reacción mediante el producto de los factores especificados anteriormente no

simplifica la dificultad en su evaluación, sino que manifiesta con mayor claridad que existe una contribución o influencia de los fenómenos de resistencia a la transferencia y de los cambios en la naturaleza del catalizador en un proceso de reacción catalítica; y como consecuencia, al mismo tiempo, desplaza la dificultad de evaluar la velocidad de reacción a la dificultad de evaluar el Factor de efectividad.

Como es de esperarse, el Factor de efectividad depende de forma compleja de la concentración, la temperatura y en muchos casos del cambio de la actividad del catalizador. Lo anterior, debido a la forma de la expresión de velocidad de reacción (r_A) y de su dependencia en la temperatura (T). En este sentido uno de los primeros intentos en la evaluación del Factor de efectividad fue precisamente, la consideración de la independencia con la temperatura, es decir, la consideración del proceso isotérmico; la justificación a la mencionada aproximación (Churchill, 1977), radica en el hecho de que el tiempo característico para el proceso de conducción es generalmente mucho menor que para el proceso de difusión, por lo que se considera que el efecto de los gradientes de temperatura es mínimo. Sin embargo, aún con esta simplificación, sólo son posibles soluciones analíticas para problemas lineales de valor a la frontera, como los formados por expresiones cinéticas de orden cero y primero.

Por otra parte, es un hecho de gran interés industrial la solución de problemas de reacción catalítica que siguen expresiones cinéticas más complejas, como también lo es que estas expresiones constituyen un problema con valores a la frontera no lineal; por lo que en la obtención del Factor de efectividad se tiene que recurrir a metodologías numéricas, como los métodos de diferencias finitas o de los métodos de colocación ortogonal. Sin embargo, en la simulación de un reactor de lecho empacado, al considerar los problemas de difusión y conducción intrapartícula, las ecuaciones deben ser resueltas, en principio, para cada partícula catalítica del lecho empacado; por lo que en estudios de diseño y optimización, la utilización de metodologías numéricas podría conducir a un requerimiento de tiempo excesivo; en adición a lo anterior, podrían surgir otras dificultades relativas a la inestabilidad y rigidez de la implementación de la solución numérica y de pérdida de exactitud en algunos casos. En consecuencia existe una fuerte

necesidad de procurar la obtención de métodos simples de cálculo del Factor de efectividad (Quixiang y col., 1995).

ANTECEDENTES

En el camino de obtener un método simple para evaluar el Factor de efectividad; a la fecha, han surgido diversos trabajos que proponen metodologías aproximadas para el cálculo del Factor de efectividad. Entre estos se encuentra el trabajo de E. Gonzo y col. (1981). Estos autores tratan el problema de una placa catalítica isotérmica en donde hay flujo unidireccional de difusión y ausencia de gradientes de presión. En esta placa, las especies A , B , C y D , las cuales se consideran diluídas, se difunden y reaccionan; la reacción que tratan es una sola, independiente y reversible, para la cual se puede expresar la velocidad de reacción (r_i) en términos de potencias de la concentración, además se desprecian los efectos a la resistencia externa de transferencia de masa. La ecuación diferencial que representa este problema es:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} = \phi^2 \gamma_1 r_v^* \quad (1.1)$$

donde ϕ es el módulo de Thiele, r_v^* es la velocidad de reacción adimensional y

$$\gamma_1 \equiv \frac{D_A}{D_1} \left(\frac{C_A'}{C_i} \right) v_i \quad (1.2)$$

Gonzo y col. (1981) implementaron una metodología de solución al problema no lineal de valores a la frontera descrito anteriormente, mediante el método de perturbaciones, cuando el parámetro ϕ^2 toma valores muy grandes o muy pequeños.

Para el caso en que $\phi^2 = 1$ se propone en base a la forma del término de reacción de la ecuación diferencial adimensional, que la solución a la ecuación diferencial anterior,

expresada en términos del compuesto clave, es una serie en potencias del módulo de Thiele (ϕ); la cual contiene como coeficientes tres funciones, como la siguiente:

$$C_A = A_0(X) + \phi^2 A_1(X) - \phi^4 A_2(X) + \dots \quad (1.3)$$

donde X es la posición adimensional a lo largo de la partícula. Por otro lado, la propuesta de la serie, se realiza mediante la inspección de la ecuación diferencial que representa al problema estudiado.

Después de proponer la solución, esta se sustituye en la ecuación diferencial, y a través de la igualación de los términos de potencias de ϕ , se establece que los términos ϕ^4 , $A_0(X)$, $A_1(X)$ y $A_2(X)$ de la serie, deben satisfacer un sistema desacoplado de ecuaciones diferenciales, una para cada función; ecuaciones que relativamente son fáciles de solucionar de manera analítica.

Por lo anterior se pueden obtener expresiones para el Factor de efectividad, válidos para valores bajos y altos del módulo de Thiele; el Factor de efectividad cuando $\phi^2 \gg 1$, resulta ser del tipo:

$$\eta = 1 - \beta_1 \phi^2 + O(\phi^4) \quad (1.4a)$$

donde

$$\beta_1 = \frac{1}{3} \left[\frac{K' - 1}{K'} \right]^{-1} \left\{ m + b\gamma_B - \frac{1}{K'} (c\gamma_C + d\gamma_D) \right\} \quad (1.4b)$$

donde m , b , c , y d son los ordenes de reacción para A, B, C y D respectivamente:

En el caso en que $\phi^2 \gg 1$, la velocidad de reacción es muy grande y ellos utilizan la transformación de Bishoff (1965), por lo que:

$$\eta = \frac{\alpha}{h} + 0 \left(\frac{1}{\phi^3} \right) \quad (1.5a)$$

donde

$$\alpha = \left\{ 2 \left[\frac{K' - 1}{K'} \right] \int_{C_{Aeq}}^1 r_v^* dC_A \right\}^{1/2} \quad (1.5b)$$

Posteriormente se relacionan ambas expresiones para η (Ecs. (1.4a) y (1.5a)), mediante una propuesta de relación; dicha propuesta de relación se expande cuando $\phi^2 = 1$ y $\phi^2 \neq 1$, las expresiones resultantes son comparadas con las expresiones obtenidas anteriormente a través de la solución de los casos límite (Ecs. (1.4a) y (1.5a)), lo que produce el establecimiento de un sistema de ecuaciones algebraicas para los tres coeficientes que aparecen en la propuesta de relación. Sin embargo, es muy difícil obtener valores analíticos de η , esto debido a los límites inferiores de ambas integrales. En el caso más simple, una reacción de primer orden reversible, ellos encontrarán una desviación máxima de menos del 3%.

En forma adicional, E. Gonzo y col. (1981) aplicaron la metodología descrita al problema de difusión-reacción para una partícula catalítica porosa isotérmica donde ocurre una reacción reversible, así como también el caso en donde se lleva a cabo una reacción irreversible; el caso donde existen resistencias externas a la transferencia de masa y donde la expresión cinética es del tipo Langmuir-Hinshelwood.

Para el caso en que la reacción es reversible, a valores de $m \geq 1$ (orden de reacción con respecto al Compuesto A) dan muy buenos resultados, mejores que los propuestos por Petersen (1965), mediante la siguiente relación empírica:

$$\eta_r = \frac{\text{Tanh}(\phi / \alpha)}{(\phi / \alpha)} \quad (1.6)$$

Sin embargo, cuando $m = 0.5$, se presentan dos casos opuestos; el primero de ellos es cuando $\phi < 2$, en el cual los resultados son muy buenos, respecto a la solución numérica, mientras que cuando $\phi > 2$, los resultados son extremadamente lejanos de la solución numérica. En general, se concluye para el caso de una reacción irreversible su expresión propuesta puede ser usada seguramente en todo el rango de valores para ϕ cuando $m \geq 0.5$, sin embargo cuando $m < 0.5$ solo puede ser usada para $\phi < 1$.

Si la expresión cinética es del tipo de Langmuir-Hinshellwood, para el caso en que $b = 0$, $m = 1$ y $K \rightarrow \infty$, donde la expresión cinética es del tipo:

$$r_v^* = \frac{C_A(1 - K_1)}{(1 - K_1 C_A)} \quad (1.7)$$

El Factor de efectividad esta dado por:

$$\eta = a_1 \frac{(r_1 + \phi^2)^{1/2}}{(s_1 + \phi^2)} \quad (1.8a)$$

donde:

$$\begin{aligned} a_1 &= \left(\frac{2}{K_1} \left(1 - \frac{\ln(1 + K_1)}{K_1} \right) \right)^{1/2} \\ s_1 &= \frac{3}{2} \left\{ 1 \pm \sqrt{\left(1 - \frac{2}{3} a_1^2 \right)} \right\} \\ r_1 &= \left(\frac{s_1}{a_1} \right)^2 \end{aligned} \quad (1.8b)$$

Sí se usan valores negativos del discriminante de la ecuación que se emplea para evaluar s_1 , entonces, cuando $K_1 \leq 1$ existe buena concordancia entre los resultados numéricos y los aproximados, sin embargo cuando $K_1 > 1$, no necesariamente dan buenos resultados.

Para el caso en que existen resistencias externas a la transferencia de masa, la condición de frontera en la superficie debe ser modificada y el Factor de efectividad debe ser corregido:

$$\eta = \eta_s (r'_{vs} / r'_{v0}) \quad (1.9)$$

El balance en la superficie puede ser reescrito como:

$$B_i \left(\frac{C'_{i0}}{C'_{is}} - 1 \right) = \gamma_i h^2 \eta_s \quad (1.10)$$

El sistema de ecuaciones descrito por la *Ec. (1.8)* debe ser resuelto por prueba y error. Los resultados presentan una desviación máxima del 2% con respecto de la solución numérica.

Quixiang Yin y col. (1995) abordaron también el caso de una sola reacción reversible que tiene lugar en una pastilla catalítica, solo que además contemplaron la existencia de resistencias externas. La metodología usada por Yin y col., esta basada también en las soluciones asintótica del Factor de efectividad a valores altos y bajos del módulo de Thiele, sin embargo, a diferencia del análisis de Gottifredi y col. (1981), los coeficientes resultantes de relacionar ambas expresiones, son determinadas únicamente como función de los parámetros derivados de las expresiones asintóticas para η ; es decir, no es necesario usar expresiones empíricas.

Gonzo y Lemcoff (1983) aplicaron la metodología de perturbación de Gottifredi y col. (1981) para valores altos y bajos del módulo de Thiele, a la predicción de Factores de efectividad isotérmicos para reacciones irreversibles en paralelo e independientes. Los resultados obtenidos son buenos, debido a que el máximo error respecto a la solución exacta del problema es menor al 10%, en la mayoría de los casos es menor al 5%. Sin embargo en la mayoría de los casos, la etapa de integración es tan complicada que tiene que ser evaluada numéricamente.

En esta línea de investigación Gonzo y Romero (1988) extendieron el uso de esta metodología, al análisis del sistema de dos reacciones acopladas en paralelo, donde la expresión cinética es del tipo de Langmuir-Hinshelwood. En este trabajo, se encuentra una buena aproximación entre sus resultados y la solución numérica del problema completo. Por otro lado Yin y Li (1995), también abordaron el problema de dos reacciones en paralelo, extendiéndolo para cualquier cinética y diferentes geometrías. El trabajo de Yin está basado prácticamente en la misma metodología empleada por Gonzo y col (1988), para el mismo tipo de sistema en estudio; la diferencia entre uno y otro trabajo, radica en el hecho de que Quixiang Yin no emplea una expresión empírica para relacionar las expresiones para el Factor de efectividad válidas para valores altos y pequeños del módulo de Thiele, sino que sus expresiones están basadas en las características del sistema de reacción.

Por otro lado Marroquín y col. (1998, 1999), desarrollaron otra metodología para la evaluación del Factor de efectividad. Ellos abordaron el problema de una pastilla catalítica isotérmica, sin resistencias externas a la transferencia de masa, en donde se lleva a cabo una reacción que sigue una cinética no lineal; ejemplificaron la metodología desarrollada con una reacción de segundo orden. Esta metodología está basada en la linealización del término de reacción mediante su expansión en series de Taylor alrededor de las condiciones de la superficie para el compuesto clave; lo anterior permite establecer un problema lineal de valores a la frontera, y por lo tanto, obtener expresiones analíticas para el Factor de efectividad, las cuales son análogas a las obtenidas al solucionar el problema clásico de una expresión de reacción irreversible de primer orden. Los resultados analíticos obtenidos por Marroquín y col. (1998,1999), solo presentan un parámetro análogo al módulo de Thiele, el cual es fácilmente evaluado. La comparación de los resultados de su metodología con la solución numérica, arroja desviaciones por debajo del 14% para valores del módulo de Thiele altos y disminuye a valores bajos del módulo de Thiele, para diferentes modelos cinéticos.

También Marroquín y col. (1999), han extendido la metodología de linealización del término de velocidad de reacción, a expresiones cinéticas del tipo de *Monod*; los resultados obtenidos mediante dicha metodología, en comparación con los resultados

numéricos, han arrojado desviaciones por debajo del 10%. Para una expresión de velocidad de reacción no lineal, la metodología desarrollada por Marroquín, ha proporcionado resultados aceptables en la evaluación de Factores de efectividad isotérmicos.

Por otra parte Morales y col. (2000), también han utilizado la metodología de Marroquín en el estudio de membranas líquidas. A este respecto Morales y col. han extendido la aplicabilidad de la metodología de linealización de Marroquín y col. a la evaluación del Factor de facilitación de membranas líquidas. Particularizando el sistema estudiado por Morales y col.; este consistió en una membrana líquida de espesor L , a través del cual se transporta un soluto A y donde se encuentra disuelta la especie B ; en donde la fase gas con el soluto A, ubicada a la izquierda de la membrana, tiene una presión parcial mayor que la fase gas con soluto A del lado derecho. Además las concentraciones de A en la frontera se obtubieron vía la ley de Henry y donde la especie B disuelta en la membrana reacciona reversiblemente para formar un producto de acuerdo a la siguiente expresión estequiométrica $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} P$; lo que provoca que aumente la permeabilidad del soluto A a través de la membrana (transporte facilitado).

La expresión para la velocidad de reacción que Morales y col. ocuparon tiene la siguiente forma:

$$R_A = k_1 C_A C_B - k_{-1} C_P \quad (1.11)$$

Además, en el sistema se consideró que el transporte convectivo era insignificante, que las resistencias a la transferencia del soluto A en las interfases gas-líquido son insignificantes respecto a la resistencia dentro de la película y que los procesos de difusión dentro de la película se pueden describir empleando la ley de Fick.

En su estudio, Morales y col. encontraron desviaciones no mayores a 1.63% con respecto a la solución numérica del problema no linealizado, para el caso en que la relación de difusividades del complejo y el acarreador es uno. Sin embargo para cuando

esa relación de difusividades es diferente a 1, no pudieron tomar decisiones certeras en cuanto a la veracidad de sus predicciones.

También Morales y col. (2002) tienen estudios preliminares respecto a la implementación de la metodología de linealización de Marroquín y col. del término de reacción a la evaluación del Factor de efectividad isotérmico en procesos que contemplan desactivación como consecuencia a la deposición de Coque en las partículas, su estudio de deposición, han contemplado los procesos de desactivación en paralelo y en serie.

Considerarán que la reacción que tiene lugar en la partícula tiene la forma:



Se considera que al inicio de la reacción, no hay coque en la partícula; además se consideran conocidas las concentraciones de A y B en la superficie de la pastilla y que en toda la partícula los fluxes son continuos y las concentraciones son finitas.

Se propone que la relación entre la concentración de A y B es la siguiente:

$$U_B = U_B|_{\xi=1} + \frac{1}{r_B}(U_A - 1) \quad (1.13a)$$

donde:

$$r_B = \frac{v_A}{v_B} \left(\frac{D_B}{D_A} \right) \quad (1.13b)$$

Los resultados de Morales y col. a diferentes magnitudes del tiempo para desactivación en serie, muestran excelente acuerdo para los perfiles de concentración de los compuestos A y B en las cercanías del punto de linealización ($0.8 \leq \xi \leq 1.0$) y tras el alejamiento de este, el acuerdo de las concentraciones es menor. La concentración predicha para el coque presenta buen acuerdo a lo largo de toda la pastilla. Un análisis

semejante para desactivación en paralelo, reveló menor acuerdo que el obtenido para el caso de desactivación en serie.

La metodología de Marroquín ha mostrado, en general, buen comportamiento en los casos estudiados tanto por el mismo Marroquín y col., como en los casos estudiados por Morales y col.; y sin embargo, hasta ahora no hay ningún estudio que muestre resultados acerca de la aplicabilidad de la metodología de linealización a sistemas de difusión-reacción en condiciones no isotérmicas.

Al respecto de estudios en sistemas no isotérmicos de reacción catalítica, la constante ha sido el desarrollo de metodologías semianalíticas, tal y como lo muestra la metodología propuesta por Paterson (1970), la cual en esencia es una aproximación del problema de difusión-reacción no isotérmico original; la aproximación está basada en la concepción de una zona en la pastilla catalítica en la que la concentración del reactante se agota y la temperatura permanece constante; a dicha zona se le ha denominado por los autores como la "zona efectiva de reacción". Es importante mencionar que la suposición sólo es válida para reacciones donde existe muy alta reactividad, y en particular cuando la reacción es altamente exotérmica y en algunas situaciones cuando es medianamente exotérmica.

La metodología para solucionar el problema de difusión-reacción planteado, y obtener el Factor de efectividad, consiste en proponer una función polinomial como solución para el perfil de la temperatura (de acuerdo a el conocimiento de la física del problema), la cual está en términos de polinomios de Jacobi y tiene parámetros ajustables; además se sustituye la expresión de la solución propuesta y otras 2 relaciones más en el balance de materia; las dos expresiones se obtienen al combinar la expresión para la solución y las condiciones de fronteras junto con la expresión del balance de materia. Después se resuelve la expresión obtenida mediante la técnica de colocación ortogonal. Cuando la solución propuesta contiene un sólo parámetro y se ocupa un solo punto de colocación, la mencionada metodología proporciona resultados con un buen acuerdo en un amplio número de casos. Para esta situación, la solución al problema de

difusión reacción es una expresión algebraica; pero aún en este caso, la integración involucrada en la evaluación del Factor de efectividad tiene que realizarse en forma numérica. Si es requerido un mayor número de puntos de colocación, el problema se convierte en resolver un sistema de "n" ecuaciones algebraicas no lineales con "n" incógnitas, muy parecido al planteado por Villadsen y Stewart (1967), para el problema numérico completo. De hecho, cuando no se presenta agotamiento del reactivo, la aproximación hecha por Petersen y col. no es válida y sugieren seguir el procedimiento realizado por Villadsen y Stewart.

Los mejores resultados obtenidos por Petersen se dan cuando la cinética es de primer orden o de orden cero y la metodología que proponen es capaz de predecir multiplicidad de estados estacionarios. Sin embargo, requiere algún tipo de solución numérica, aún en los casos más sencillos, y sólo es válida para reacciones de gran reactividad y altamente exotérmicas; además se basa en la proposición de una solución en términos de polinomios de Jacobi y contiene parámetros de ajuste, dicha solución parece no tener ningún significado físico real; y lo más importante, es que en gran número de problemas, la metodología no simplifica de manera apreciable la forma de obtener el Factor de efectividad como para emplearla en vez obtener desde el principio, el Factor de efectividad numéricamente, de forma completa y sin simplificaciones; en este sentido, parece ser mejor, obtener desde el principio el Factor de efectividad No-isotérmico, mediante la solución numérica del problema completo (sin simplificación alguna).

Por otro lado, en el trabajo de Hlaváček V. y Marek M. (1967), se muestra una forma de obtener el factor de efectividad no isotérmico de forma aproximada, la cual es totalmente analítica; para llevar a cabo lo anterior, se realiza una aproximación en términos de series de Maclaurin del término exponencial de la expresión de reacción, esto es:

$$e^{\left(\frac{\theta}{1+\theta/\gamma}\right)} = e^{\theta} \quad (1.14)$$

La mencionada aproximación está justificada para valores bajos de la concentración adimensional θ o en los casos en que $1 \gg \theta/\gamma$.

Por otro lado, cuando la concentración en la partícula catalítica es muy cercana a cero (el reactante está de agotarse), el término exponencial de la expresión de reacción, se puede expandir en series de Taylor en los alrededores del punto donde $\theta(0) = \theta_{Max}$; y si se desprecian los términos mayores de la serie, se obtiene la siguiente aproximación:

$$e^{\left(\frac{\theta}{1+\theta/\gamma}\right)} = e^{\left[\frac{\gamma\beta}{1+\beta} + \frac{\theta-\gamma\beta}{(1+\beta)^2}\right]} \quad (1.15)$$

Con las aproximaciones anteriores, se obtienen los siguientes problemas a resolver:

$$\frac{d^2\theta}{dx^2} + \frac{a}{x} \frac{d\theta}{dx} = \pm \delta \exp(\theta) \quad (1.16a)$$

y

$$\frac{d^2\Omega}{dx^2} + \frac{a}{x} \frac{d\Omega}{dx} = \pm \lambda \exp(\Omega) \quad (1.16b)$$

donde

$$\begin{aligned} \delta &= \Phi^2 \gamma |\beta| \\ \Omega &= \frac{\theta - \gamma\beta}{(1+\beta)^2} \\ \lambda &= \frac{\delta}{(1+\beta)^2} \exp\left(\frac{\gamma\beta}{1+\beta}\right) \end{aligned} \quad (1.17)$$

Hlaváček y Marek muestran una solución analítica a las expresiones (1.16a) y (1.16b):

$$\theta = \ln A - 2 \ln \text{Cosh}(C \pm Dx) \quad (1.18)$$

donde

$$D = \sqrt{\left(\frac{\delta A}{2}\right)} \quad (1.18)$$

Sin embargo, esta metodología no es general y sólo es aplicable para el caso en que la cinética es de orden cero, cuando con las aproximaciones *Ecs. (1.14) y (1.15)* se puede escribir el balance de calor en la forma de las *Ecs. (1.16a) y (1.16b)*; por lo que para el caso de cinéticas diferentes, las expresiones correspondientes a las *Ecs. (1.16a) y (1.16b)* podrían no tener solución analítica.

Por lo tanto, los resultados mostrados por Hlaváček y Marek, si bien, tienen gran concordancia con los obtenidos de solucionar el problema completo, e inclusive es capaz de predecir multiplicidad de estados estacionarios; dicha metodología, está restringida a cuando la expresión de velocidad de reacción es independiente de la concentración (orden de reacción cero).

También Petersen (1962) ha trabajado al respecto, en su trabajo, desarrolló una solución asintótica del problema válida a valores grandes del módulo de Thiele.

El procedimiento para obtener la mencionada solución, consiste en escribir el balance de masa:

$$\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 D_i \frac{dP_i}{dR} \right) - \rho_p S \mathfrak{R}_i(P_i) = 0 \quad (1.19)$$

en la forma siguiente:

$$h^2 \frac{d^2 \psi}{d\xi^2} - \left(\frac{2}{1 - (\xi/h)} \right) h \frac{d\psi}{d\xi} - h^2 \mathfrak{R}_i(\psi) = 0 \quad (1.20a)$$

donde

$$\psi \equiv \frac{P_i}{P_{is}} \quad (1.20b)$$

$$\omega = \frac{R_0 - R}{R_0}$$

$$\mathfrak{R}_i''(\psi) \equiv \frac{\mathfrak{R}_i'(P_i)}{\mathfrak{R}_i'(P_{is})}$$

$$h \equiv R_0 \sqrt{\left[\frac{\rho_p S \mathfrak{R}_i'(P_{is})}{D_i P_{is}} \right]}$$

$$\xi = h\omega$$

Es aquí donde se realiza la aproximación, se puede despreciar el término segundo de la *Ec. (1.20a)*, debido a que se acota el problema a valores altos de h ; por lo que el problema de valores a la frontera se puede escribir como:

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \mathfrak{R}_i''(\psi) = 0 \quad (1.21a)$$

$$\text{En } \xi = 0 \quad \psi = 1 \quad (1.21b)$$

$$\text{En } \xi = 1 \quad \frac{d\psi}{d\xi} = 0; \quad \psi = 0$$

Por otra parte realizando las siguientes definiciones:

$$p = \frac{d\psi}{d\xi}$$

de donde

$$p \frac{dp}{d\psi} = \frac{d^2\psi}{d\xi^2}$$

(1.22)

La *Ec. (1.21a)* puede integrarse en una ocasión, esto es:

$$\left(\frac{d\psi}{d\xi} \right)_{\xi=0} = \sqrt{2} \left\{ \int_0^1 \mathfrak{R}_i''(\psi) d\psi \right\}^{1/2} \quad (1.23)$$

a partir de la expresión anterior, se puede obtener el factor de efectividad, esto es:

$$\eta = \frac{3}{h} \left(\frac{d\psi}{d\xi} \right)_{\xi=0} = - \frac{4\pi R_0^2 D_i (dP/dx)_{x=0}}{\frac{3}{4} \pi R_0^2 \rho_p S \mathfrak{R}_i (P_{is})} \quad (1.24)$$

En el camino de resolver la *Ec. (1.23)* es necesario realizar la siguiente aproximación:

$$\exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) : \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}(1-\nu)\right) \quad (1.25)$$

donde

$$\nu = \frac{T - T_f}{T_f} \quad (1.26)$$

y si además, la temperatura de referencia es T_s , entonces se obtiene:

$$\mathfrak{R}_i = K_s \exp(\delta) \exp(-\delta\psi) f(P_{is}, \psi) \quad (1.27a)$$

donde

$$\begin{aligned} K_s &= K_0 \exp\left(-\frac{E}{R_s T_s}\right) \\ \delta &= \frac{(\Delta E)(-\Delta H_i) D_i P_{is}}{R_g T_s^2} \\ \psi_i &\equiv \frac{P_i}{P_{is}} \end{aligned} \quad (1.27b)$$

Además, sí se restringe la discusión a expresiones cinéticas, donde:

$$f(P_{is}, \psi) = (P_{is} \psi)^n \quad (1.28)$$

entonces

$$\frac{d^2 \psi_i}{d\omega^2} - h^2 \exp(\delta) \exp(-\delta\psi_i) \psi_i^n = 0 \quad (1.29a)$$

donde

$$\omega \equiv \frac{R_0 - R}{R_0} \quad (1.29b)$$

$$h \equiv R_0 \sqrt{\left(\frac{\rho_p S \kappa_s P_{is}^{n-1}}{D_i} \right)}$$

Las condiciones de frontera son:

$$\begin{aligned} \omega = 0; & \quad \psi_i = 1 \\ \omega = 1; & \quad \psi_i = 0 \\ \text{y} & \quad \frac{d\psi_i}{d\omega} = 0 \end{aligned} \quad (1.30)$$

Cuando $n = 1$, se obtiene:

$$\frac{d\psi_i}{d\omega} = \frac{h\sqrt{2} \exp(\delta/2)}{\delta} \{1 - \exp(-\delta\psi_i)(1 + \delta\psi_i)\}^{1/2} \quad (1.31)$$

Desarrollando la segunda integración y satisfaciendo la condición de frontera restante:

$$\int_0^{\delta\psi_i} \frac{dx}{[1 - \exp(x)(1+x)]^{1/2}} = h\sqrt{2} \exp(\delta/2)(w-1) \quad (1.32)$$

La velocidad de reacción puede obtenerse directamente de la Ec. (1.23), ya que $d\psi/dw$ puede ser calculado, debido a que se conoce $\psi_i(0)$.

de esta forma:

$$\left(\frac{d\psi_i}{dw} \right)_0 = \frac{h\sqrt{2} \exp(\delta/2)}{\delta} \{1 - \exp(-\delta)(1 + \delta)\}^{1/2} \quad (1.33)$$

de acuerdo a lo anterior, el factor de efectividad para una cinética de 1° orden es:

$$\eta = \frac{3\sqrt{2} \exp(\delta/2)}{h\delta} \{1 - \exp(-\delta)(1 + \delta)\}^{1/2}; \quad \text{para todo } |\delta| > 0 \quad (1.34)$$

Una expresión similar, para una cinética de 2° orden es:

$$\eta = \frac{3\sqrt{2} \exp(\delta/2)}{h\delta} \{1 - \exp(-\delta)(1 + \delta)\}^{1/2}; \quad \text{para todo } |\delta| > 0 \quad (1.34)$$

Sin embargo, los resultados de esta metodología solo pueden usarse en los casos en que rigurosamente existen valores altos de h ; en este sentido, los valores de h son tales que los factores de efectividad no isotérmicos que pueden ser predichos, no reproducen adecuadamente, sino hasta la zona posterior a la zona de multiplicidad de estados estacionarios.

En estos sentidos, la metodología de Marroquín y col. y su extensión a Factores de efectividad No-isotérmicos podría representar una opción totalmente analítica en la evaluación de Factores de efectividad No-isotérmicos.

En general, se ha observado que los resultados de la metodología de Marroquín en los problemas estudiados por Morales y col. y los estudiados por el mismo Marroquín y col., sugieren posible extensión de la metodología en cuestión a problemas No-isotérmicos. Además, la posibilidad de implementar una metodología totalmente analítica y lo que ello implica; lo anterior, respecto a el mejor manejo y comprensión del problema en estudio que permite una expresión analítica, respecto a una solución numérica y por último la posibilidad de que se presenten problemas de estabilidad y rigidez numérica, así como el consumo de tiempo en la solución numérica de un problema como el mencionado; son motivantes suficientes para realizar el análisis pertinente con fin de determinar las posibilidades del método de Marroquín en cuanto a su aplicabilidad a sistemas de difusión reacción en sistemas No-isotérmicos.

En este trabajo se pretende desarrollar un método para la evaluación de Factores de efectividad No-isotérmicos, basado en una aproximación similar a la desarrollada por Marroquín y col. (1998,1999); en cuanto a una linealización de la expresión de velocidad de reacción mediante una serie de Taylor truncada.

OBJETIVOS Y ALCANCES DE LA INVESTIGACIÓN

- Extender la metodología de linealización de Marroquín y col. (1998, 1999) a la obtención aproximada de Factores de efectividad No-isotérmicos para el caso en que una reacción química tiene lugar en una pastilla catalítica porosa y cuya expresión de velocidad sea no lineal.
- Determinar los alcances de la metodología de linealización para predecir aceptablemente el Factor de efectividad No-isotérmico.

DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

Estimar de forma aproximada el Factor de efectividad No-isotérmico de una partícula catalítica porosa por medio la implementación de la técnica de linealización del término de velocidad de reacción propuesto por Marroquín y col. (1998, 1999). En la partícula no es necesario considerar resistencias externas a la transferencia de masa y calor, tiene lugar una reacción cuya expresión para la velocidad de reacción es no lineal, tanto en la temperatura como en la concentración, y la cual puede ser expresada en términos de potencias del componente reactante; se considera, no existen resistencias externas a la transferencia de masa y calor. Por último, es importante mencionar, que no se contempla el efecto de la desactivación del catalizador en la predicción del Factor de efectividad.

CAPÍTULO II

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Se considera el problema de determinar el Factor de efectividad de una pastilla catalítica porosa en la cual no es necesario considerar las resistencias externas al transporte de calor y de masa, pero donde sí son de importancia significativa los problemas difusionales de masa y calor al interior de la partícula. Además se supone que en la partícula, se lleva a cabo una reacción química con la siguiente estequiometría:



donde los ν_i representan al respectivo coeficiente estequiométrico ($i = A, B$). Por otro lado se considera que para la reacción química (Ec. 2.1), la velocidad de reacción puede expresarse en términos de la ley de potencias de la concentración del reactante, es decir:

$$r_A = k C_A^m \quad (2.2a)$$

donde

$$k = A_0 e^{\frac{-E_a}{R_g T}} \quad (2.2b)$$

y E_a es la denominada *Energía de Activación*.

Las ecuaciones que describen el sistema de estudio son, por un lado el balance de masa y calor, las cuales se expresan de la forma siguiente:

$$D_{eA} \left\{ \frac{1}{r^\alpha} \frac{d}{dr} \left(r^\alpha \frac{dC_A}{dr} \right) \right\} = r_A(C_A, T) \rho_s \quad (2.3)$$

$$-\lambda_e \left\{ \frac{1}{r^\alpha} \frac{d}{dr} \left(r^\alpha \frac{dT}{dr} \right) \right\} = (-\Delta H) r_A(C_A, T) \rho_s \quad (2.4)$$

y por el otro, las condiciones de frontera a las que están sujetas las Ecs. (2.3) y (2.4):

En el centro de la partícula ($r = 0$), existe la continuidad del campo o la condición de simetría según sea el caso:

$$\frac{dC_A}{dr} = 0 \text{ o } C_A \text{ está definida} \quad (2.5)$$

$$\frac{dT}{dr} = 0 \text{ o } T \text{ está definida} \quad (2.6)$$

y en la superficie de la partícula ($r = R$) no existen resistencias externas a la transferencia de masa y calor, es decir la temperatura y la concentración son muy cercanas a las del seno del fluido, y se consideran conocidas:

$$C_A \cong C_{A_f} \cong C_A|_s \quad (2.7)$$

$$T \cong T_f \cong T_s \quad (2.8)$$

ADIMENSIONALIZACIÓN

Una vez establecidas las ecuaciones que modelan el sistema de interés *Ecs.* (2.3) a (2.8), es conveniente expresar dichas ecuaciones en forma adimensional¹ y para ello se proponen las siguientes variables adimensionales:

$$u = \frac{C_A}{C_{As}}; \quad \theta = \frac{T}{T_s}; \quad \xi = \frac{r}{R}; \quad \mathfrak{R}_A = \frac{r_A}{r_A|_s} \quad (2.9)$$

Por lo que se puede llegar de manera fácil al sistema de ecuaciones adimensionales siguientes:

Balance de materia y energía adimensionales:

$$\left\{ \frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{du}{d\xi} \right) \right\} = \phi^2 \mathfrak{R}_A \quad (2.10)$$

¹ Ver detalles en el apéndice A.

$$\left\{ \frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{d\theta}{d\xi} \right) \right\} = -\beta \phi^2 \mathfrak{R}_A \quad (2.11)$$

Condiciones de frontera adimensionales

En $\xi = 0$

$$\frac{du}{d\xi} = 0 \text{ o } u \text{ es finita} \quad (2.12)$$

$$\frac{d\theta}{d\xi} = 0 \text{ o } \theta \text{ es finita} \quad (2.13)$$

En $\xi = 1$

$$u = 1 \quad (2.14)$$

$$\theta = 1 \quad (2.15)$$

DEFINICIÓN DE PARÁMETROS

En las expresiones anteriores, se ha hecho uso de la definición de los siguientes parámetros:

Módulo de Thiele

$$\phi^2 = \frac{R^2 r_A|_s \rho_s}{D_{eA} C_{As}} \quad (2.16)$$

Incremento adimensional adiabático de temperatura (Froment, 1979):

$$\beta = \frac{(-\Delta H) D_{eA} C_{As}}{\lambda_e T_s} \quad (2.17)$$

Número de Arrhenius

$$\gamma = \frac{E_a}{R_g T_s} \quad (2.18)$$

en donde $-\Delta H$ es el calor de reacción y el subíndice “s” indica que la cantidad está evaluada a las condiciones de la superficie externa de la partícula catalítica.

RELACIÓN ENTRE CONCENTRACIÓN Y TEMPERATURA

Las ecuaciones que expresan el balance adimensional de masa y calor, representadas por las Ecs. (2.10) y (2.11), están acopladas mediante el término de reacción, por lo que deben ser resueltas de manera simultánea. Sin embargo es conveniente obtener una relación entre la concentración y la temperatura adimensionales con el fin de solucionar sólo alguna de las ecuaciones diferenciales (Froment, 1979 y Carberry, 1976). En este sentido es posible obtener alguna información al respecto, sin necesidad de solucionar completamente el problema²; para ello es necesario eliminar el término de reacción entre las Ecs. (2.10) y (2.11), lo anterior se realiza mediante la multiplicación de la Ec. (2.11) por $(1/\beta)$ y sumando la ecuación resultante a la Ec. (2.10). Por lo que fácilmente se llega a:

$$\left\{ \frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{d \left(u + \left(\frac{\theta}{\beta} \right) \right)}{d\xi} \right) \right\} = 0 \quad (2.19)$$

efectuando dos integraciones consecutivas y aplicando las condiciones de frontera en $\xi = 0$ y $\xi = 1$, es posible llegar a la relación deseada entre temperatura y concentración adimensionales (Froment, 1979):

$$(1-u) + \frac{1}{\beta}(1-\theta) = 0 \quad (2.20a)$$

² Ver detalles en apéndice B

o en la forma:

$$\theta = 1 + \beta(1 - u) \quad (2.20b)$$

Haciendo uso de la *Ec. (2.20b)*, se puede describir el término de reacción de las *Ecs. (2.10)* y *(2.11)* en términos de una sola variable, es decir:

$$\mathfrak{R}_A = u^m \exp\{-\beta\gamma(u-1)/[1-\beta(u-1)]\} \quad (2.21)$$

LINEALIZACIÓN DEL TÉRMINO DE REACCIÓN

Es de nuestro interés implementar la metodología de Marroquín y col. (1998, 1999) para la obtención de Factores de efectividad No-isotérmico y como se ha mencionado con anterioridad se requiere realizar la linealización del término de velocidad de reacción en dicha metodología. Esta linealización está basada en una expansión en series de Taylor alrededor de las condiciones de la superficie, esto es:

$$\hat{\mathfrak{R}}_A = \mathfrak{R}_A|_s + \left(\frac{d\mathfrak{R}_A}{du}\right)|_s (u - u_s) + \left(\frac{d^2\mathfrak{R}_A}{du^2}\right)|_s (u - u_s)^2 + \dots \quad (2.22)$$

La serie es truncada hasta su segundo término; por lo que sustituyendo la expresión exacta para la velocidad de reacción por la expresión aproximada³, la *Ec. (2.10)* puede describirse como:

$$\left\{ \frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{du}{d\xi} \right) \right\} = \phi^2 (1 + (m - \gamma\beta)(u - 1)) \quad (2.23a)$$

además si se introduce la definición:

$$\psi = -\phi^2 \left\{ \left(\frac{d\mathfrak{R}_A}{d\theta} \right)_s \right\} = -\phi^2 \left(\frac{d\mathfrak{R}_A}{du} \right)_s \left(\frac{du}{d\theta} \right)_s = \phi^2 \frac{1}{\beta} \left(\frac{d\mathfrak{R}_A}{du} \right)_s \quad (2.23b)$$

³ Ver detalles en el Apéndice C

por lo que:

$$\beta\psi = \phi^2(m - \beta\gamma) \quad (2.24a)$$

o bien,

$$\psi = \phi^2 \left(\frac{m}{\beta} - \gamma \right) \quad (2.24b)$$

que es el denominado *Módulo de Thiele modificado*, parámetro en donde recae el efecto de la no-linealidad de la velocidad de reacción tanto en la temperatura como en la concentración. Por lo tanto se obtiene la siguiente ecuación:

$$\left\{ \frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{du}{d\xi} \right) - \beta\psi u \right\} = \phi^2 - \beta\psi \quad (2.25)$$

Cuyas condiciones de frontera a satisfacer son:

En $\xi = 0$

$$\frac{du}{d\xi} = 0 \quad \text{o} \quad u \text{ es finito} \quad (2.12)$$

En $\xi = 1$

$$u = 1 \quad (2.14)$$

SOLUCIÓN DEL PROBLEMA LINEALIZADO

La solución general para el problema anterior *Ecs. (2.25), (2.12) y (2.14)*, se obtiene mediante la obtención de la solución del problema homogéneo asociado al problema original y la obtención de una solución particular, es decir:

$$u = u_c + u_p \quad (2.26)$$

SOLUCIÓN AL PROBLEMA HOMOGÉNEO

Comencemos por obtener la solución al problema homogéneo u_c , para ello se debe resolver la ecuación diferencial homogénea siguiente:

$$\left\{ \frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{du}{d\xi} \right) - \beta\psi u \right\} = \phi^2 - \beta\psi \quad (2.27)$$

En el proceso de solución de la ecuación anterior, es conveniente definir el siguiente parámetro:

$$\lambda^2 = |-\beta\psi| \quad (2.28a)$$

por lo que:

$$\begin{aligned} \lambda^2 &= -\beta\psi \quad \text{si } -\beta\psi > 0 \\ \lambda^2 &= \beta\psi \quad \text{si } -\beta\psi < 0 \end{aligned} \quad (2.28b)$$

Dada la definición anterior, es fácil percibir que existen dos formas para la *Ec. (2.25)*; las formas que presenta la *Ec. (2.25)* y su respectiva solución, para el caso de coordenadas cartesianas ($\alpha = 0$), son:

- $\lambda^2 = -\beta\psi$ si $-\beta\psi > 0$

$$\left\{ \left(\frac{d^2 u}{d\xi^2} \right) + \lambda^2 u \right\} = 0 \quad (2.29a)$$

cuya solución analítica (Ochoa, 2001) es:

$$u_c = A \text{Sen}(\lambda \xi) + B \text{Cos}(\lambda \xi) \quad (2.29b)$$

- $\lambda^2 = \beta \psi \quad \sigma' - \beta \psi < 0$

$$\left\{ \left(\frac{d^2 u}{d\xi^2} \right) - \lambda^2 u \right\} = 0 \quad (2.30a)$$

y su solución es:

$$u_c = A \text{Senh}(\lambda \xi) + B \text{Cosh}(\lambda \xi) \quad (2.30b)$$

De forma análoga pueden obtenerse las soluciones homogéneas para las geometrías cilíndricas y esféricas⁴, sin embargo, solo se presentarán los resultados para el caso de la geometría cartesiana.

SOLUCIÓN PARTICULAR

Es necesario ahora, con el fin de obtener la solución general, determinar la solución particular (u_p) de la Ec. (2.25); lo anterior puede llevarse a cabo, a través del método de variación de parámetros (Ross, 1980), sin embargo en nuestro caso, se realizó por inspección del conjunto de ecuaciones, de donde se puede percatar que $u_p = c = \text{constante}$ satisface la ecuación diferencial Ec. (2.25); y de donde se puede obtener:

- $\lambda^2 = -\beta \psi \quad \sigma' - \beta \psi > 0$

⁴ Ver apéndice D

$$\frac{d^2c}{d\xi^2} + \lambda^2 c = \phi^2 + \lambda^2 \quad (2.31a)$$

$$u_p = c = \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 + 1 \quad (2.31b)$$

- $\lambda^2 = \beta\psi$ o' $-\beta\psi < 0$

$$\frac{d^2c}{d\xi^2} - \lambda^2 c = \phi^2 - \lambda^2 \quad (2.32a)$$

$$u_p = c = 1 - \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \quad (2.32b)$$

SOLUCIÓN GENERAL DEL PROBLEMA LINEALIZADO

De esta forma, las soluciones generales para la ecuación diferencial expresada por la Ec. (2.25) son:

- $\lambda^2 = -\beta\psi$ o' $-\beta\psi > 0$

$$u = A_1 \text{Sen}(\lambda\xi) + B_1 \text{Cos}(\lambda\xi) + \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 + 1 \quad (2.33)$$

- $\lambda^2 = \beta\psi$ o' $-\beta\psi < 0$

$$u = A_2 \text{Senh}(\lambda\xi) + B_2 \text{Cosh}(\lambda\xi) + 1 - \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \quad (2.34)$$

A esta altura sólo se requiere determinar las constantes presentes en (2.33) y (2.34), que son soluciones a la Ec. (2.25); para ello se obliga a las Ecs. (2.33) y (2.34) a satisfacer las condiciones de frontera expresadas por las Ecs. (2.12) y (2.14), esto es:

Para el caso:

$$\bullet \quad \lambda^2 = -\beta\psi \quad \text{o} \quad -\beta\psi > 0$$

En $\xi = 0$

$$\left. \frac{du}{d\xi} \right|_{\xi=0} = A_1 \lambda \text{Cos}(\lambda(0)) - B_1 \lambda \text{Sen}(\lambda(0)) = 0 \quad (2.35a)$$

de donde $A = 0$, y por lo tanto:

$$u = B_1 \text{Cos}(\lambda\xi) + \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 + 1 \quad (2.35b)$$

En $\xi = 1$

$$u|_{\xi=1} = B_1 \text{Cos}(\lambda) + \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 + 1 = 1 \quad (2.35c)$$

de donde:

$$B = -\frac{1}{\text{Cos}(\lambda)} \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \quad (2.35d)$$

Para el caso:

$$\bullet \quad \lambda^2 = \beta\psi \quad \text{o} \quad -\beta\psi < 0$$

En $\xi = 0$

$$\left. \frac{du}{d\xi} \right|_{\xi=0} = A\lambda \text{Cosh}(\lambda(0)) + B\lambda \text{Senh}(\lambda(0)) = 0 \quad (2.36a)$$

de donde $A = 0$, y por lo tanto:

$$u = B \text{Cosh}(\lambda\xi) + 1 - \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \quad (2.36b)$$

En $\xi = 1$

$$u|_{\xi=1} = BCosh(\lambda) + 1 - \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 = 1 \quad (2.36c)$$

de donde:

$$B = \frac{1}{Cosh(\lambda)} \left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2 \quad (2.36d)$$

De esta forma, las soluciones generales para la *Ec. (2.25)*, sujeta a las condiciones de frontera expresadas por las *Ecs. (2.12)* y *(2.14)*, son las siguientes:

Para el caso:

- $\lambda^2 = -\beta\psi$ o' $-\beta\psi > 0$

$$u = -\frac{Cos(\lambda\xi)}{Cos(\lambda)} \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 + 1 \quad (2.37a)$$

o bien:

$$u = \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \left\{ 1 - \frac{Cos(\lambda\xi)}{Cos(\lambda)} \right\} + 1 \quad (2.37b)$$

Para el caso:

- $\lambda^2 = \beta\psi$ o' $-\beta\psi < 0$

$$u = \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \frac{Cosh(\lambda\xi)}{Cosh(\lambda)} + 1 - \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \quad (2.38a)$$

ó

$$u = \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \left\{ \frac{Cosh(\lambda\xi)}{Cosh(\lambda)} - 1 \right\} + 1 \quad (2.38b)$$

Las *Ecs.* (2.37b) y (2.38b) proporcionan el perfil adimensional de concentración (u) a lo largo de la pastilla catalítica; y la *Ec.* (2.20b), expresión que relaciona a la temperatura con la concentración, junto con las *Ecs.* (2.37b) y (2.38b), nos permite determinar los perfiles adimensionales de temperatura (θ).

A continuación se presentan gráficas que muestran el comportamiento del perfil de concentración (u), de acuerdo a las *Ecs.* (2.32) y (2.33). La primera figura corresponde a una reacción exotérmica ($-\beta\psi > 0$), y la segunda a una reacción endotérmica ($-\beta\psi < 0$). Ambas (**Fig. 1 y 2**) corresponden a una expresión de velocidad de reacción de primer orden respecto al reactante ($m = 1$), la pastilla catalítica es una placa ($\alpha = 0$) y en ambas el valor para el parámetro $\gamma = 10$.

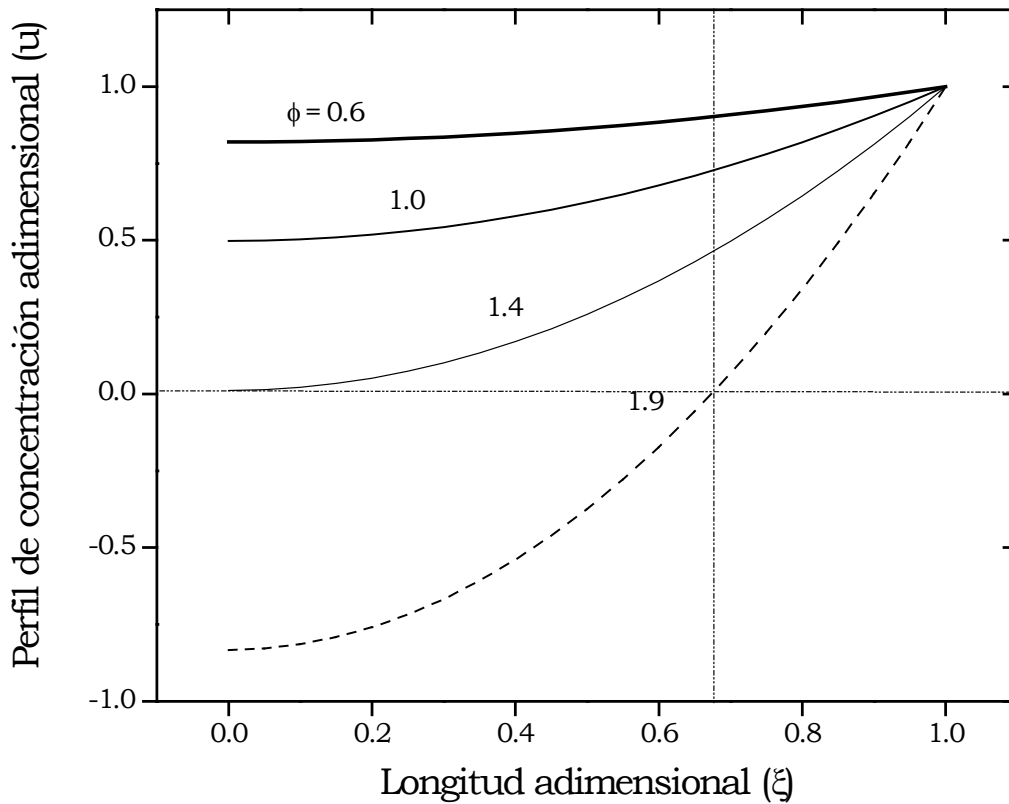


Figura: 1. Perfil de concentración adimensional (u) a lo largo de la mitad del espesor (ξ) de una placa catalítica porosa, donde tiene lugar una *reacción exotérmica* de primer orden ($m = 1$) y donde se tiene los siguientes valores de parámetros $\gamma = 10$ y $\beta = 0.101$.

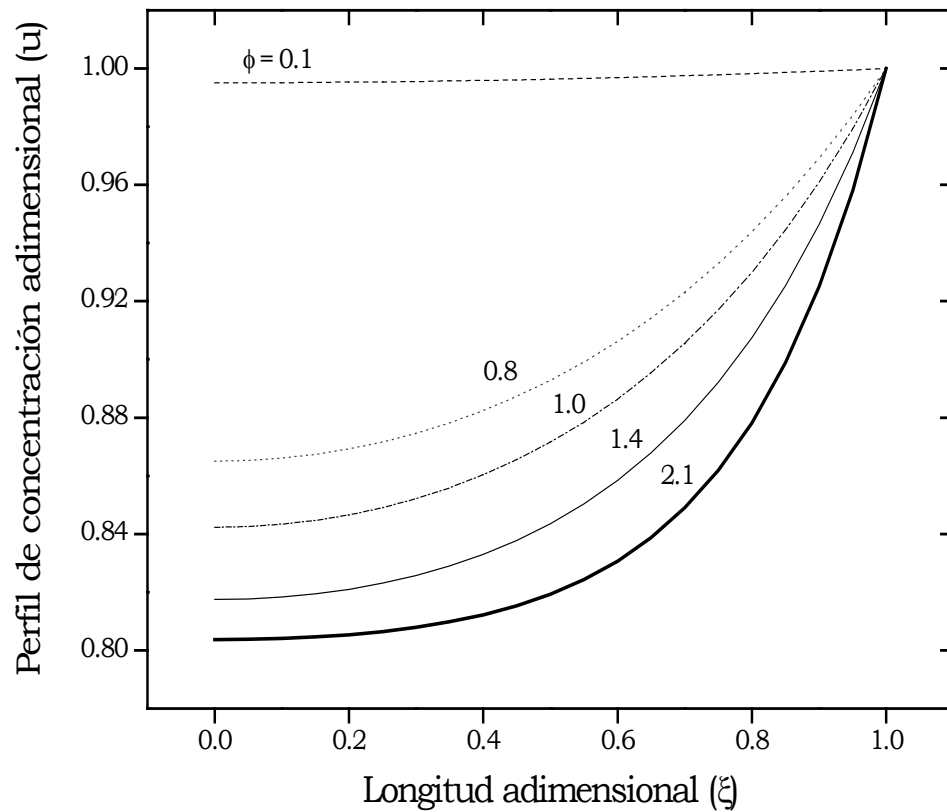


Figura: 2. Perfil de concentración adimensional (u) a lo largo de la mitad del espesor (ξ) de una placa catalítica porosa, donde tiene lugar una *reacción endotérmica* de primer orden $(m = 1)$ y donde se tiene los siguientes valores de parámetros: $\gamma = 10$ y $\beta = -0.4$

Como puede apreciarse en la *Fig. 1* para la *reacción exotérmica*, la concentración del compuesto reactante se consume más rápidamente que la concentración para la *reacción endotérmica* (*Fig. 2*). Este hecho es razonable, debido a que, la rapidez de reacción depende exponencialmente de la temperatura, y a que como consecuencia de ello la velocidad de reacción es mayor a medida que se incrementa la temperatura. Además este suceso está relacionado directamente con la liberación de energía que toma lugar en las reacciones exotérmicas, ya que si se libera energía de manera muy rápida (respecto al tiempo característico de conducción de calor intrapartícula), esta tiende a acumularse y a generar un incremento de temperatura. Cabe aclarar que cuando nos referimos a que se libera energía de manera muy rápida, nos referimos a que el tiempo característico de generación de calor mediante la reacción es menor al tiempo característico con el se difunde el calor a través de la partícula.

Sin embargo, como puede apreciarse en la *Fig. 1*, la concentración del reactante para la reacción (*Ec. 2.33*); en la serie con $\phi = 1.6$ llega a tomar valores negativos para ciertos valores del módulo de Thiele (ϕ) y este hecho carece de sentido físico (línea puntuada *Fig. (1)* en la serie donde $\phi = 1.9$).

Como ya fue mencionado anteriormente, es posible también obtener los perfiles adimensionales de temperatura, las *Figs. 3 y 4* muestran el comportamiento del perfil de temperatura en relación al parámetro denominado módulo de Thiele (ϕ), estas figuras corresponden a los mismos casos estudiados en la representación del perfil de concentración de *Figs. 1 y 2*.

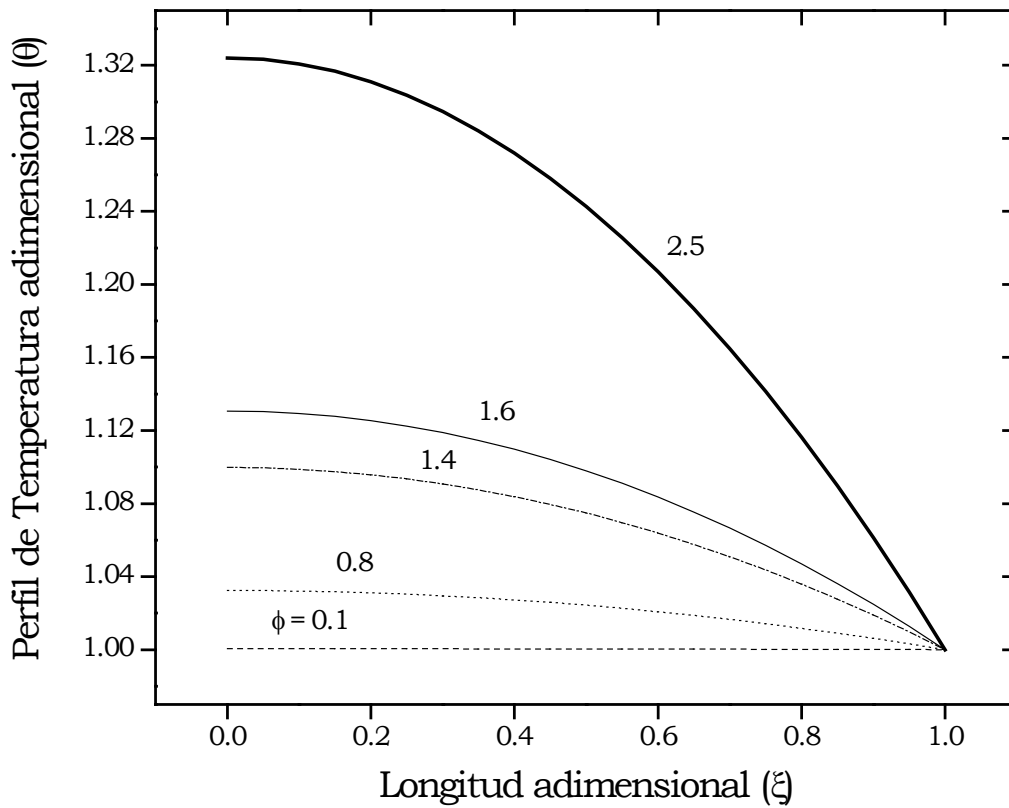


Figura: 3. Perfil de *temperatura adimensional* (θ) a lo largo del medio grosor (ξ) de una placa catalítica porosa, para una *reacción exotérmica* de primer orden ($m = 1$), donde se tiene los siguientes valores de parámetros: $\gamma = 10$ y $\beta = 0.101$.

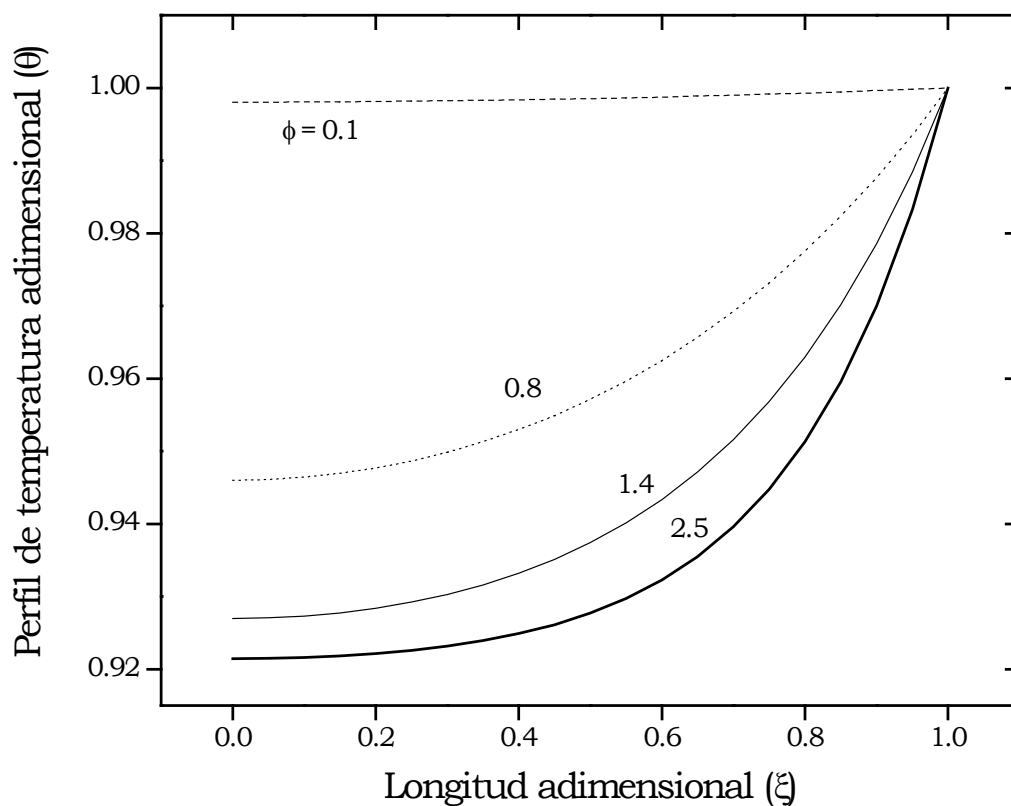


Figura: 4. Perfil de *temperatura adimensional* (θ) a lo largo del medio de grosor (ξ) de una placa catalítica porosa, para una *reacción endotérmica* de primer orden ($m = 1$), donde se tiene los siguientes valores de parámetros: $\gamma = 10$ y $\beta = -0.4$.

Es importante mencionar que valores para los parámetros $(\beta, \phi, \gamma$ y $m)$ tales que $-\beta\psi > 0$; representan una reacción exotérmica, mientras que valores tales que $-\beta\psi < 0$ una reacción endotérmica. Además es importante comentar que $\beta = 0.101$ es un valor relativamente cercano al estado de isothermicidad, el cual se ha encontrado en $\beta = 0.1$, para la combinación de parámetros que se ha manejando.

CAPÍTULO III

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

DEFINICIÓN DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD NO-ISOTÉRMICO.

Una vez obtenida la expresión adimensional para la concentración, proveniente de solucionar el problema definido por las *Ecs.* (2.25), (2.12) y (2.14), es posible estimar el Factor de efectividad No-isotérmico. El Factor de efectividad ha sido definido como sigue:

$$\eta = \frac{\int_{v_p} r_A(u) dV}{\int_{v_p} r_A(u)|_s dV} = \frac{1}{v_p} \int_{v_p} \frac{r_A(u)}{r_A(u)|_s} dV \quad \therefore \quad (3.1a)$$

que en términos de las variables adimensionales, toma la forma:

$$\eta = \frac{1}{v_p} \int_{v_p} \mathfrak{R}_A(u) dV \quad (3.1b)$$

OBTENCIÓN APROXIMADA DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD NO-ISOTÉRMICO.

Para evaluar de manera analítica el Factor de efectividad No-isotérmico, es necesario sustituir la expresión para la concentración adimensional (*Ecs.* (2.37b) ó (2.38b)) en la expresión adimensional linealizada para la velocidad de reacción (*Ec.* (2.22)) e integrar en el volumen la expresión resultante (*Ec.* 3.22). Existe otro camino para obtener el Factor de efectividad, que consiste expresar el Factor de efectividad en términos de derivadas de la expresión para la concentración, obtenida de solucionar el problema aproximado descrito por las *Ecs.* (2.25), (2.12) y (2.14).

$$\left\{ \frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{du}{d\xi} \right) \right\} = \phi^2 + \beta\psi(u-1) \quad (2.23)$$

Para llevar acabo lo mencionado anteriormente hay que observar que el término derecho de la ecuación anterior, es la velocidad de reacción adimensional lineal, y posteriormente integrar la ecuación diferencial *Ec. (2.25)* desde $\xi = 0$ hasta $\xi = 1$, esto es:

$$\int_{\xi=0}^{\xi=1} d \left(\xi^\alpha \frac{du}{d\xi} \right) = \int_{\xi=0}^{\xi=1} \Re_A \xi^\alpha d\xi \quad (3.2a)$$

Posteriormente se completa la integral de volumen y se multiplica por $(1/v_p)$ a la expresión resultante para obtener la definición del Factor de efectividad No-isotérmico expresada por la *Ec. (3.1b)*.

$$\frac{1}{v_p} \int_A \int_{\xi=0}^{\xi=1} \Re_A \xi^\alpha d\xi dA = \frac{1}{v_p} \int_A \left\{ \int_{\xi=0}^{\xi=1} d \left(\xi^\alpha \frac{du}{d\xi} \right) \right\} dA \quad (3.2b)$$

de esta forma se ha obtenido la expresión para evaluar el Factor de efectividad No-isotérmico en términos de derivadas de la concentración (el flujo en la superficie):

$$\frac{1}{v_p} \int_A \left\{ \int_{\xi=0}^{\xi=1} d \left(\xi^\alpha \frac{du}{d\xi} \right) \right\} dA = \left\{ \frac{1}{v_p} \left(\xi^\alpha \frac{du}{d\xi} \right)_{\xi=1} \right\} \int_A dA \quad (3.2c)$$

y comparando con la *Ec. (3.1b)*, se obtiene

$$\eta = \left\{ \frac{1}{v_p} \left(\frac{du}{d\xi} \right)_{\xi=1} \right\} \int_A dA \quad (3.3)$$

Para el caso particular de coordenadas cartesianas ($\alpha = 0$) la *Ec. (3.3)* toma la siguiente forma:

$$\eta = \left(\frac{du}{d\xi} \right)_{\xi=1} \quad (3.4)$$

Es posible obtener también las expresiones para las geometrías cilíndrica y esférica.

APARICIÓN DE UNA ZONA MUERTA EN LA PASTILLA CATALÍTICA.

Por otra parte, el perfil de concentración adimensional del compuesto reactante (u) expresado por las Ecs. (2.37b) y (2.38b), y cuya obtención proviene de solucionar el problema aproximado representado por las Ecs. (2.25), (2.12) y (2.14); ha presentado valores negativos para algunas combinaciones de los parámetros involucrados (ϕ, β, γ), tal y como se muestra en la Fig. (1). La existencia de valores negativos para la concentración del compuesto reactante carece de sentido físico, este hecho tiene una repercusión directa sobre la evaluación del Factor de efectividad No-isotérmico aproximado. Ahora bien, en la expresión utilizada para evaluar el Factor de efectividad aproximado Ec. (3.1b), no existe forma alguna de distinción entre los valores de concentración que tienen significado físico de los que no lo tienen.

RADIO CRÍTICO.

La existencia de valores negativos de la concentración del compuesto reactante han provocado la necesidad de obtener una expresión para el Factor de efectividad en la cual se tome en cuenta la posible existencia de una zona muerta ($u = 0$) al interior de la partícula, y en consecuencia la determinación del lugar preciso donde tiene lugar dicho fenómeno (ξ_c).

CORRECCIÓN DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD.

La evaluación del Factor de efectividad se realizará en la zona de la pastilla catalítica en la cual se tengan valores significativos de la concentración (valores

positivos). Para llevar a cabo lo anterior, se considera que la concentración del compuesto reactante se hace igual a cero desde el punto al que se ha denominado como radio crítico (ξ_c) y hasta el centro de la partícula ($\xi = 0$); lo que trae como consecuencia que la velocidad de reacción sea cero también en el mismo intervalo *Ec.* (2.21). Por consiguiente, no hay contribución de la integral que define a el Factor de efectividad *Ec.* (3.1b) en el intervalo antes mencionado. Es decir, solo es necesario integrar en el intervalo donde hay contribución de la velocidad de reacción esto es desde la superficie de la pastilla $\xi = 1$ y hasta el radio crítico $\xi = \xi_c$ (García-Ochoa, 1988).

En consecuencia, el Factor de efectividad se toma la forma:

$$\eta = \frac{1}{v_p} \int_A \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \hat{\mathfrak{R}}_A \xi^\alpha d\xi dA \quad (3.5)$$

de manera similar a lo ya realizado se integra la *Ec.* (2.25), solo que ahora, en el intervalo de integración $1 \leq \xi \leq \xi_c$.

$$\int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} d\left(\xi^\alpha \frac{du}{d\xi}\right) = \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \mathfrak{R}_A \xi^\alpha d\xi \quad (3.6a)$$

y completando la integral en el volumen y posteriormente multiplicando por $(1/v_p)$ se obtiene la expresión que nos permite evaluar el Factor de efectividad No-isotérmico:

$$\frac{1}{v_p} \int_A \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \hat{\mathfrak{R}}_A d\xi dA = \frac{1}{v_p} \int_A \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} d\left(\xi^\alpha \frac{du}{d\xi}\right) dA \quad (3.6a)$$

$$\eta = \frac{1}{v_p} \left\{ \left(\frac{du}{d\xi}\right)_{\xi=1} - \left(\xi^\alpha \frac{du}{d\xi}\right)_{\xi=\xi_c} \right\} \int_A dA \quad (3.7)$$

Para el caso particular de coordenadas cartesianas ($\alpha = 0$).

$$\eta = \left(\frac{du}{d\xi} \right)_{\xi=1} - \left(\frac{du}{d\xi} \right)_{\xi=\xi_c} \quad (3.8)$$

EXPRESIONES EXPLÍCITAS PARA EL FACTOR DE EFECTIVIDAD NO-ISOTÉRMICO.

El Factor de efectividad No-isotérmico en coordenadas cartesianas, se obtienen por la sustitución de las Ecs. (2.37b) y (2.38b) ó en la Ec. (3.8), por lo que:

- $\lambda^2 = -\beta\psi$ o $-\beta\psi > 0$

$$\eta = \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left[\text{Tan}(\lambda) - \frac{\text{Sen}(\lambda\xi_c)}{\text{Cos}(\lambda)} \right] \quad (3.9)$$

Cuando la concentración del compuesto reactante es tal que $u \geq 0$ a lo largo de toda la partícula, entonces $\xi_c = 0$; en este caso, la Ec. (3.9) toma la forma:

$$\eta = \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \text{Tan}(\lambda) \quad (3.10)$$

- $\lambda^2 = \beta\psi$ o $-\beta\psi < 0$

$$\eta = \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left[\text{Tanh}(\lambda) - \frac{\text{Senh}(\lambda\xi_c)}{\text{Cosh}(\lambda)} \right] \quad (3.11)$$

de la misma manera, sí $\xi_c = 0$, entonces la Ec. (3.9) toma la forma:

$$\eta = \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \text{Tanh}(\lambda) \quad (3.12)$$

Es posible obtener también expresiones explícitas para el Factor de efectividad en coordenadas cilíndricas y esféricas, a través de un procedimiento similar, sin embargo

como se mencionó anteriormente, sólo se presentarán resultados para coordenadas cartesianas ($\alpha = 0$).

A continuación se presenta en manera gráfica, una comparación entre los perfiles para la concentración adimensional con significado físico (*Fig. 5*), de aquellos que no lo tienen (*Fig. 6*).

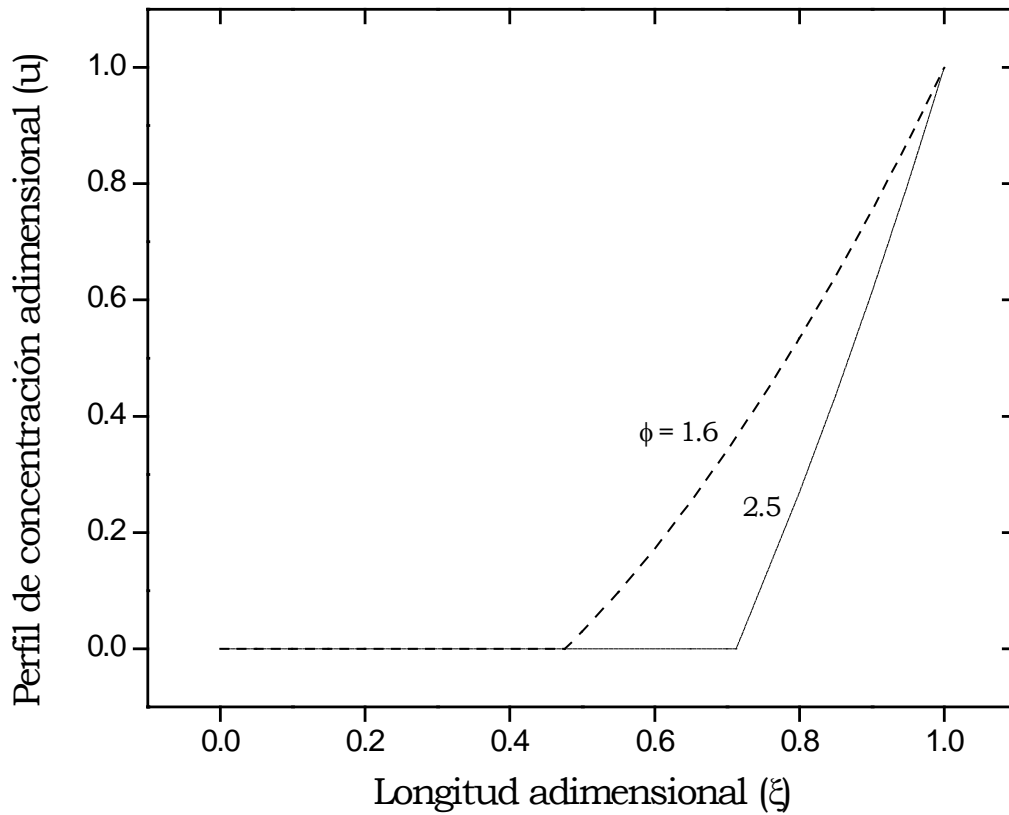


Figura: 5. Perfil de concentración adimensional (u) a lo largo de la mitad del grosor de (ξ) de una placa catalítica porosa, para una reacción exotérmica de primer orden ($m = 0$), donde se tiene los siguientes valores de parámetros: $\gamma = 10$ y $\beta = 0.101$.

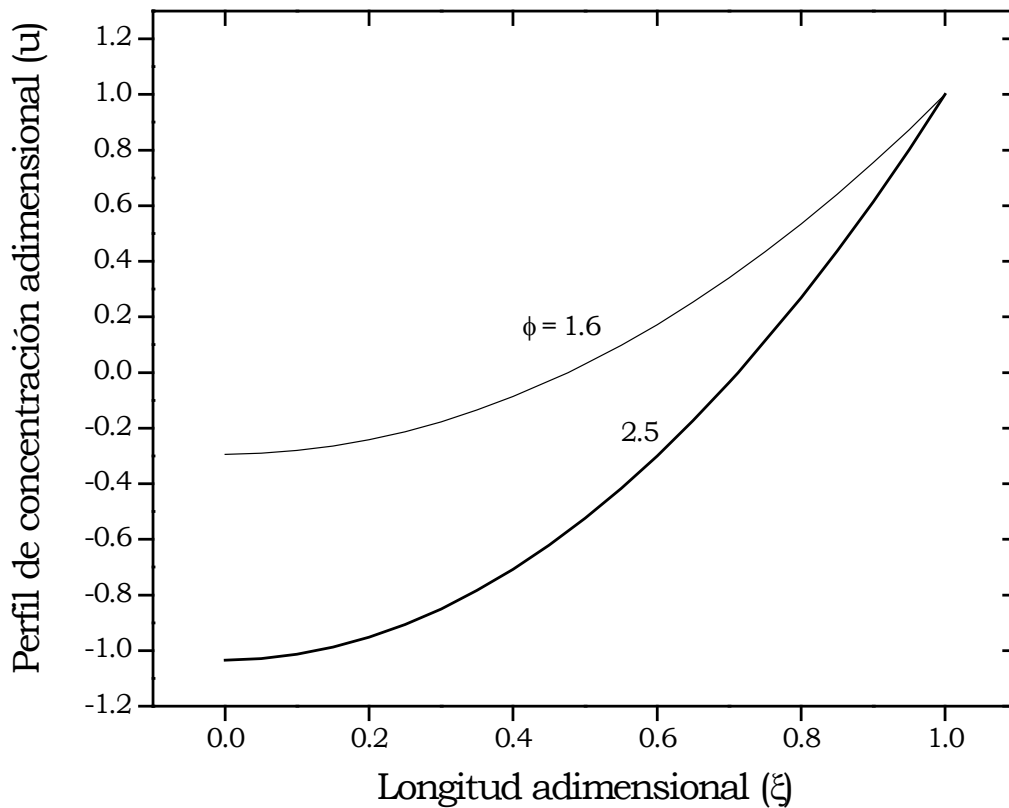


Figura: 6. Perfil de concentración adimensional (u) a lo largo de la mitad del grosor de (ξ) de una placa catalítica porosa, para una *reacción exotérmica* de primer orden ($m = 0$), donde se tiene los siguientes valores de parámetros: $\gamma = 10$ y $\beta = 0.101$.

DETERMINACIÓN DEL RADIO CRÍTICO.

El radio crítico (ξ_c) que aparece en las ecuaciones *Ecs. (3.9) y (3.11)* debe ser determinado con antelación para realizar la evaluación del Factor de Efectividad No-isotérmico. La determinación del radio crítico ξ_c puede realizarse considerando que en este punto la concentración del compuesto reactante se agota ($u=0$), por consiguiente los valores de ξ que hacen que las *Ecs. (2.37b) y (2.38b)* tomen el valor de cero, corresponden al radio crítico, esto es:

- $\lambda^2 = -\beta\psi$ ó $-\beta\psi > 0$

$$0 = \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \left\{ 1 - \frac{\text{Cos}(\lambda\xi)}{\text{Cos}(\lambda)} \right\} + 1 \quad (3.13)$$

- $\lambda^2 = \beta\psi$ ó $\beta\psi < 0$

$$0 = \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \left\{ \frac{\text{Cosh}(\lambda\xi)}{\text{Cosh}(\lambda)} - 1 \right\} + 1 \quad (3.14)$$

Como puede observarse de las *Ecs. (3.11) y (3.12)*, el valor del parámetro ξ_c está determinado por su relación de los valores que toman ϕ , γ y β , es decir, de los parámetros que describen las características del sistema en estudio.

La *Fig. (7)* representa el comportamiento típico del radio crítico (ξ_c) como función del módulo de Thiele (ϕ) para un determinado valor de los parámetros (β , γ , α y μ). La *Fig. (8)* muestra la dependencia que tiene el radio crítico (ξ_c) del parámetro que representa las características caloríficas del sistema (β).

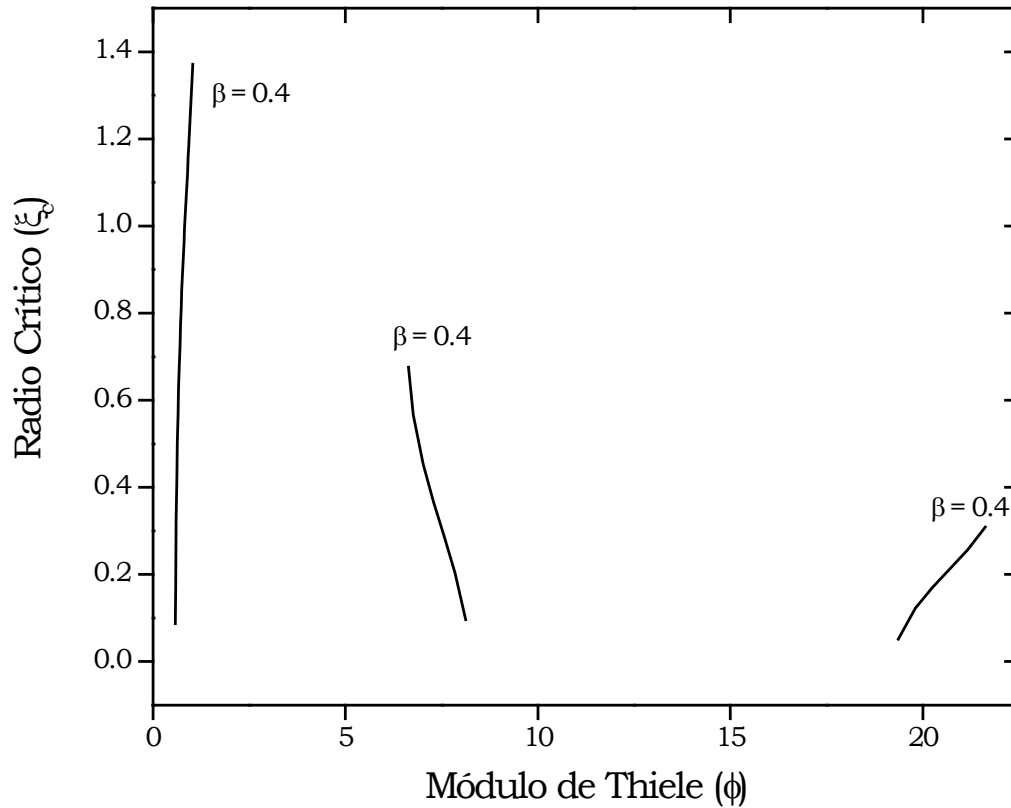


Figura: 7. Radio crítica (ξ_c) como función del módulo de Thiele (ϕ), para una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una *reacción exotérmica* de primer orden ($m = 0$), donde $\gamma = 10$ y β está indicado en la figura.

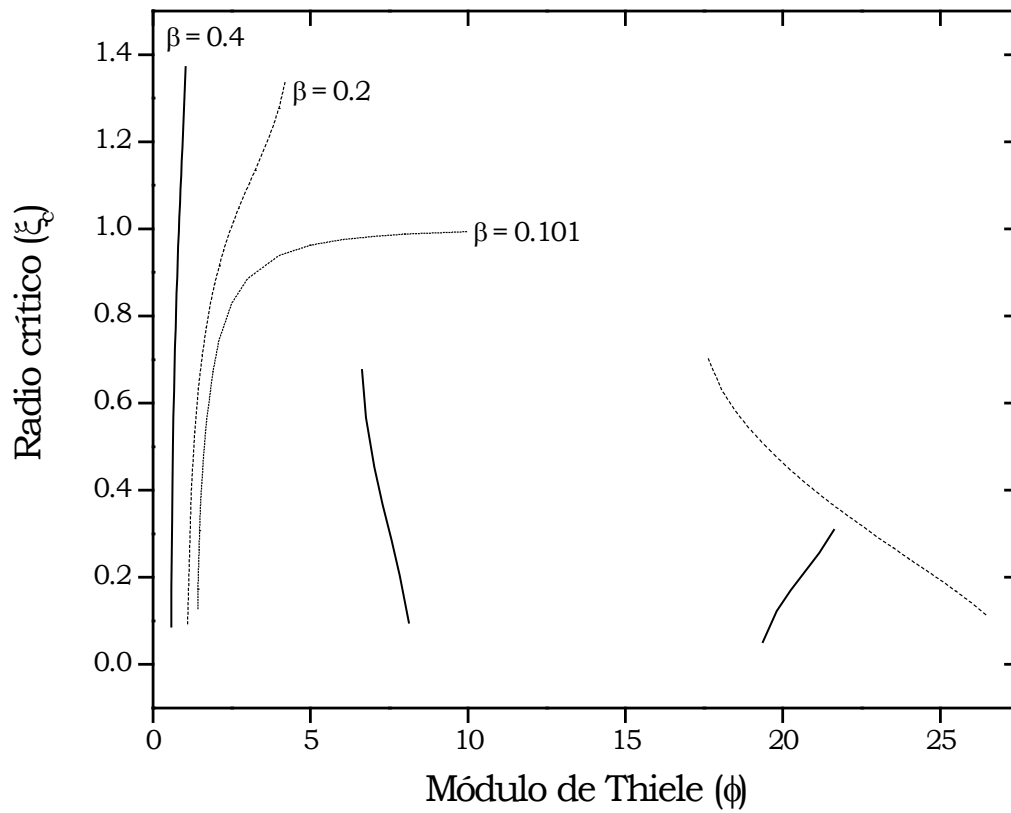


Figura: 8. Influencia del parámetro (β) sobre el comportamiento del *Radio crítico* (ξ_c), para una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una *reacción exotérmica* de primer orden ($m = 0$), donde $\gamma = 10$ y β indicada en la figura.

Como puede apreciarse de la *Fig. (7)*, los valores reales del radio crítico aparece en varios intervalos no continuos para los valores del módulo de Thiele (ϕ ; 0.58 - 1.015, 2.576 - 2.85, 4.4 - 4.65,...), en estos intervalos, la discontinuidad observada en la *Fig. (7)* implica raíces imaginarias de la *Ec. (3.13)*. Por otra parte el radio crítico sólo tiene significado físico en el primer intervalo, donde se encuentran los valores más bajos del módulo de Thiele, y es donde se presentan valores que tiene significado físico para el radio crítico; en consecuencia sólo en este intervalo se obtienen comportamientos que cumplen las restricciones físicas del problema para el perfil de concentración y temperatura.

Con el fin de detallar un poco mejor el comportamiento del radio crítico, centremos nuestra atención en la *Fig. (8)*, y en particular sobre la serie donde $\beta = 0.101$. Como puede apreciarse, la forma de esta curva, en general tiene el mismo comportamiento que la curva correspondiente al primer intervalo de valores de ϕ para las series donde $\beta = 2.0$ y 4.0 de la *Fig. (8)*; ahora bien, como puede apreciarse, hay un intervalo para ϕ ($\phi = 0.0 - 1.4$), tal que, sólo hay valores imaginarios del radio crítico, lo que implica que no se agota el compuesto reactante para esa combinación de parámetros. Para el intervalo de valores del Módulo de Thiele de ϕ ; 1.4 - 10.0 (valores reales para ξ_c) se puede observar que el valor del radio crítico se acerca de forma rápida hacia la superficie ($\xi = 1$) a medida que el módulo de Thiele se incrementa. Esta curva sigue creciendo hasta valores de ξ_c mayores a 1; lo que implicaría que la concentración del compuesto reactante es mayor en alguna parte al interior de la pastilla catalítica que la concentración en la superficie de la pastilla.

Otra observación importante sobre el radio crítico es precisamente su comportamiento con respecto a la variación del parámetro β , en este sentido, se puede decir que en tanto que se incrementa el valor de β , el radio crítico presenta valores reales en un intervalo cada vez más corto de valores del módulo de Thiele. Lo que implica que el compuesto reactante se agota más rápidamente a medida que la reacción es más exotérmica.

El comportamiento que presenta el radio crítico según lo muestra la *Fig. (7)* y *(8)*, indica que sólo para un rango acotado de valores para los parámetros que describen el sistema de estudio, existe solución con sentido físico para el problema linealizado de difusión reacción en una pastilla catalítica no isotérmica, además que dicho rango de valores para los parámetros se reduce a medida que la reacción es más exotérmica.

También el radio crítico ha presentado un comportamiento similar al aumento de la factibilidad de realización de la reacción, es decir al aumento de la energía de activación (γ), con respecto al de aumentar la exotermicidad de la reacción (β); es decir, a medida que γ es mayor es el mayor el acotamiento del rango de valores para los parámetros, que proporcionan valores con sentido físico para la solución al problema lineal de difusión reacción en la pastilla catalítica no isotérmica.

COMPORTAMIENTO DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD NO-ISOTÉRMICO APROXIMADO.

Una vez determinado el valor del radio crítico; de acuerdo a las *Ecs. (3.13)* y *(3.14)*, es posible determinar el Factor de efectividad No-isotérmico. La *Fig. (9)* muestra los resultados obtenidos de aplicar la metodología propuesta por Marroquín y col. (1998, 1999) a la obtención del Factor de efectividad No-isotérmico. Es importante mencionar que para la combinación de parámetros dados, el valor para $\beta = 0.1$ representa el caso isotérmico, valores de β mayores representan reacción exotérmica y valores menores representan reacción endotérmica.

La *Fig. (10)* muestra la influencias del radio crítico, sobre el comportamiento del Factor de Efectividad No-isotérmico, para el caso de una reacción *exotérmica* ($\beta\psi < 0$). Es importante mencionar que para las *reacciones endotérmicas* ($\beta\psi > 0$) estudiadas, no se encontró agotamiento del compuesto reactante en posiciones anteriores al centro de la partícula catalítica.

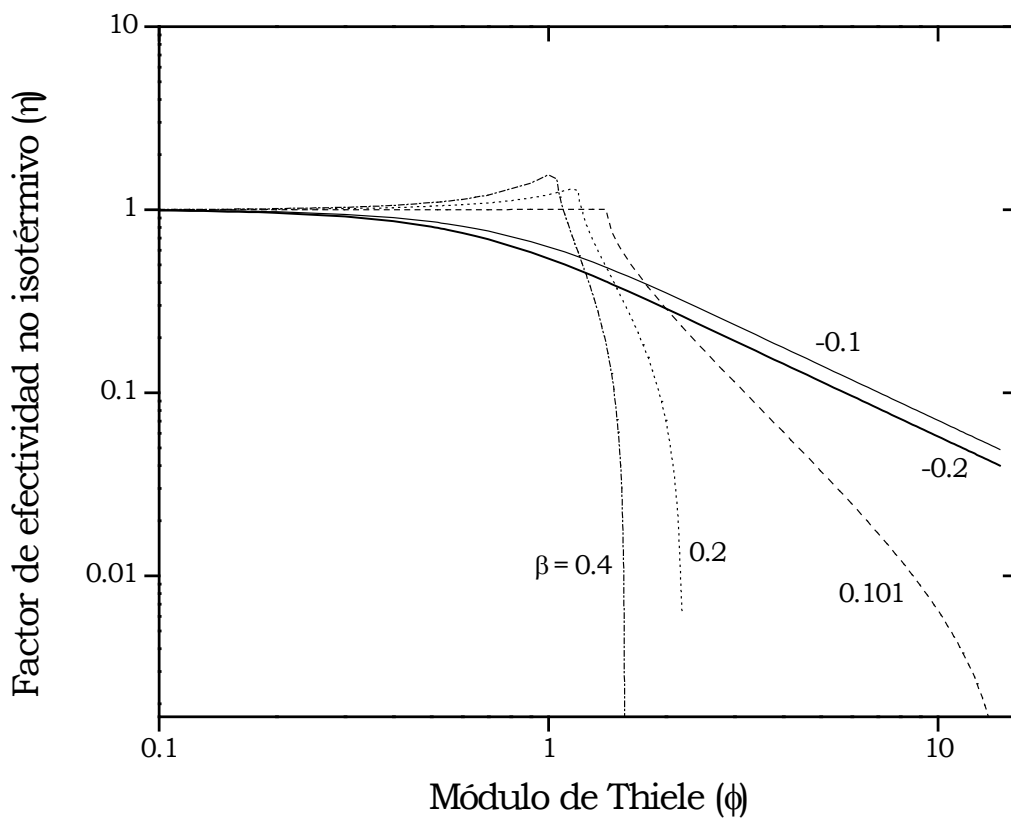


Figura: 9. Influencia del módulo de Thiele (ϕ) en el comportamiento del Factor de efectividad No-isotérmico (η), para una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una reacción de primer orden ($m = 0$), donde se tiene los siguientes valores de parámetros: $\gamma = 10$, con los valores de β indicados.

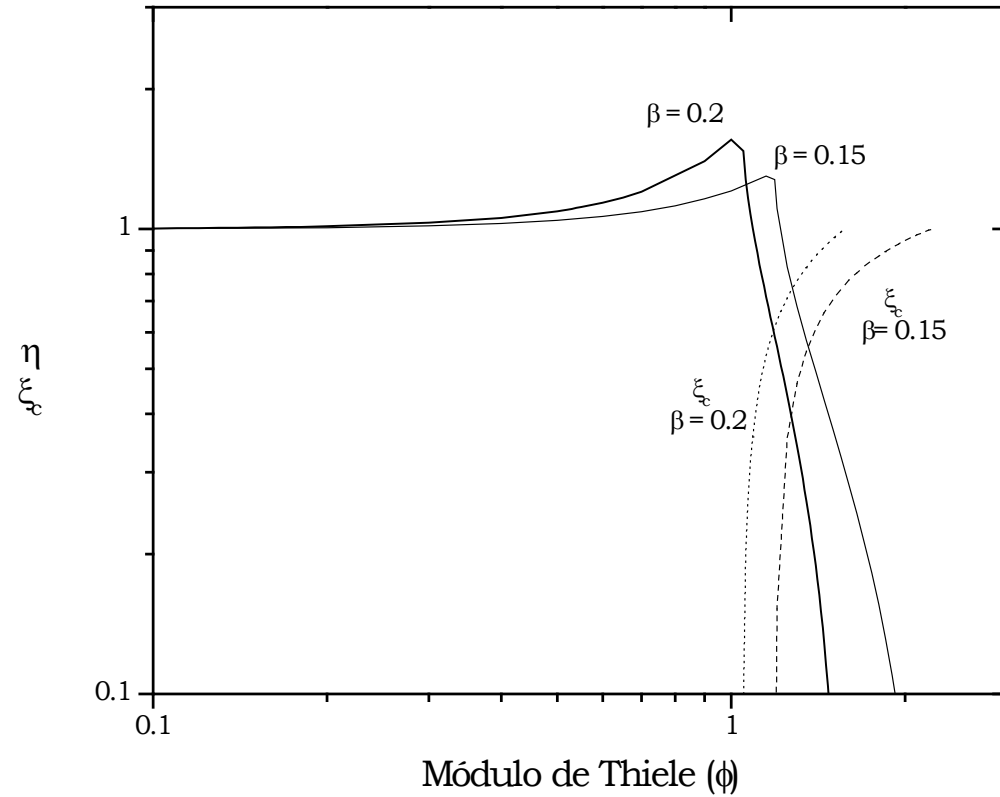


Figura: 10. Relación entre el radio crítico (ξ_c) y el comportamiento del *Factor de efectividad No-isotérmico* (η), a diferentes valores del Módulo de Thiele (ϕ) en una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una *reacción exotérmica* de primer orden ($m = 0$), donde se tiene los siguientes valores de parámetros: $\gamma = 10$, con los valores de β indicados.

Como se observa en la *Fig. (9)*, el Factor de efectividad No-isotérmico calculado con la linealización para el caso de una reacción endotérmica muestra la tendencia encontrada en la literatura (Froment, 1993 y Carberry, 1976); sin embargo, para el caso de reacciones exotérmicas, el Factor de efectividad calculado, no presenta una buena aproximación de acuerdo a lo observado en la literatura (Froment, 1993 y Carberry, 1976).

Es evidente que el agotamiento del compuesto reactante, de acuerdo al modelo linealizado, tiene influencia directa en el comportamiento del *Factor de efectividad* calculado. En la *Fig. (10)* se observa, para la combinación de parámetros indicada, que la zona donde la curva del Factor de efectividad disminuye rápidamente coincide con la aparición del radio crítico.

COMPARACIÓN ENTRE EL FACTOR DE EFECTIVIDAD NO-ISOTÉRMICO OBTENIDO DEL PROBLEMA LINEAL Y DEL NO LINEAL.

Las *Figs. (11)* y *(12)* muestran los resultados del Factor de efectividad obtenidos de solucionar el caso no lineal (*Ecs. 2.25*) y el linealizado (*Ecs. 2.10*) para el caso de una *Reacción exotérmica*; de la misma forma y la *Fig. (13)* muestra los resultados para el caso de una *Reacción endotérmica*; es importante mencionar que la solución del problema no lineal *Ecs. (2.10)*, se realizó mediante la técnica numérica de discretización de las ecuaciones diferenciales denominada diferencias finitas.

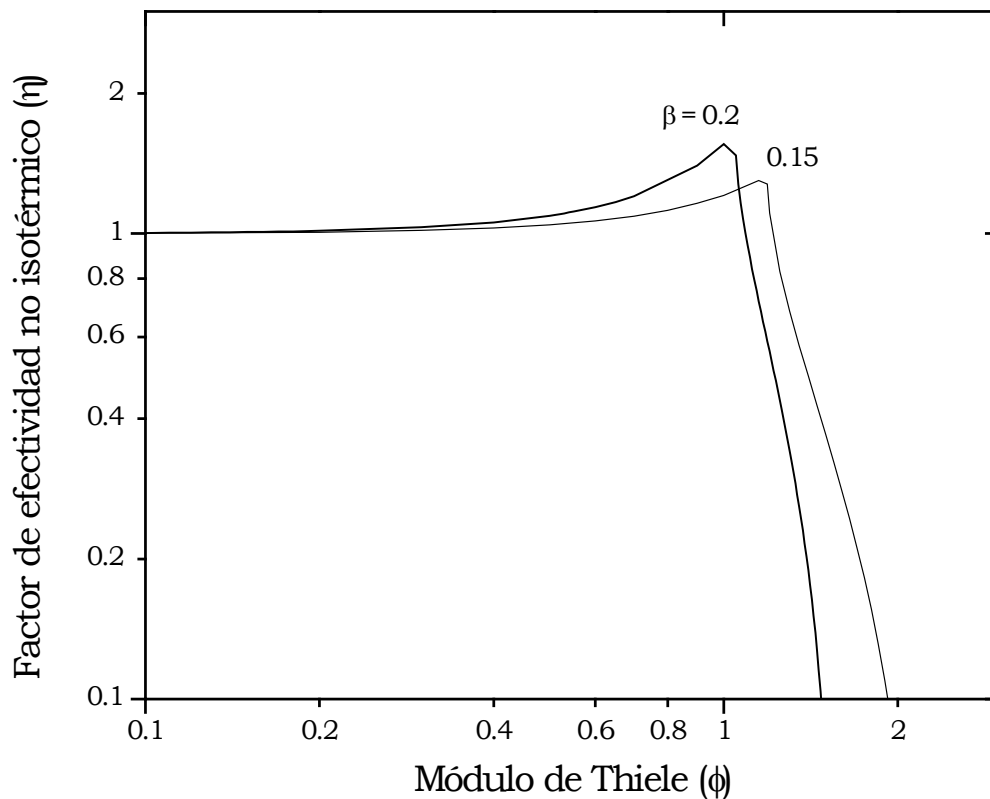


Figura: 11. *Factor de efectividad No-isotérmico (η)*, obtenido de solucionar el problema lineal (problema aproximado), a diferentes valores del Módulo de Thiele(ϕ), en una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una *reacción exotérmica* de primer orden ($m = 1$), donde se tiene los siguientes valores de parámetros: $\gamma = 10$, con los valores de β indicados.

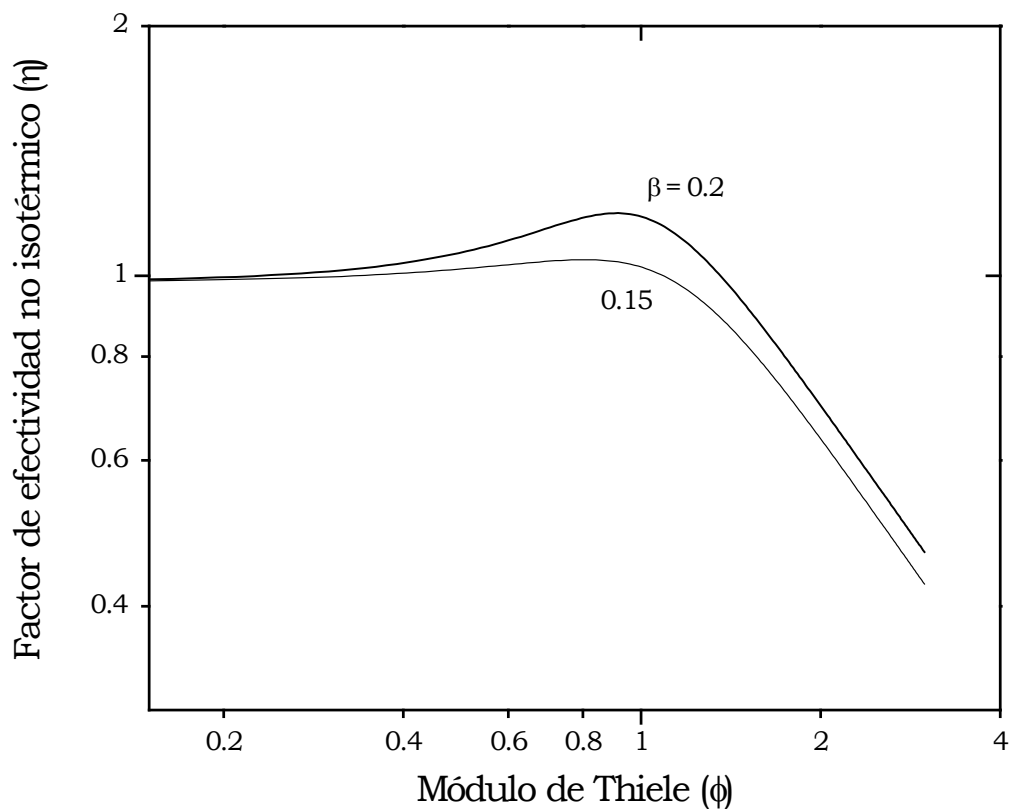


Figura: 12. Factor de efectividad No-isotérmico (η), obtenido de solucionar el problema no lineal (problema completo), a diferentes valores del Módulo de Thiele (ϕ), en una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una *reacción exotérmica* de primer orden ($m = 1$), donde se tiene los siguientes valores de parámetros: $\gamma = 10$, con los valores de β indicados.

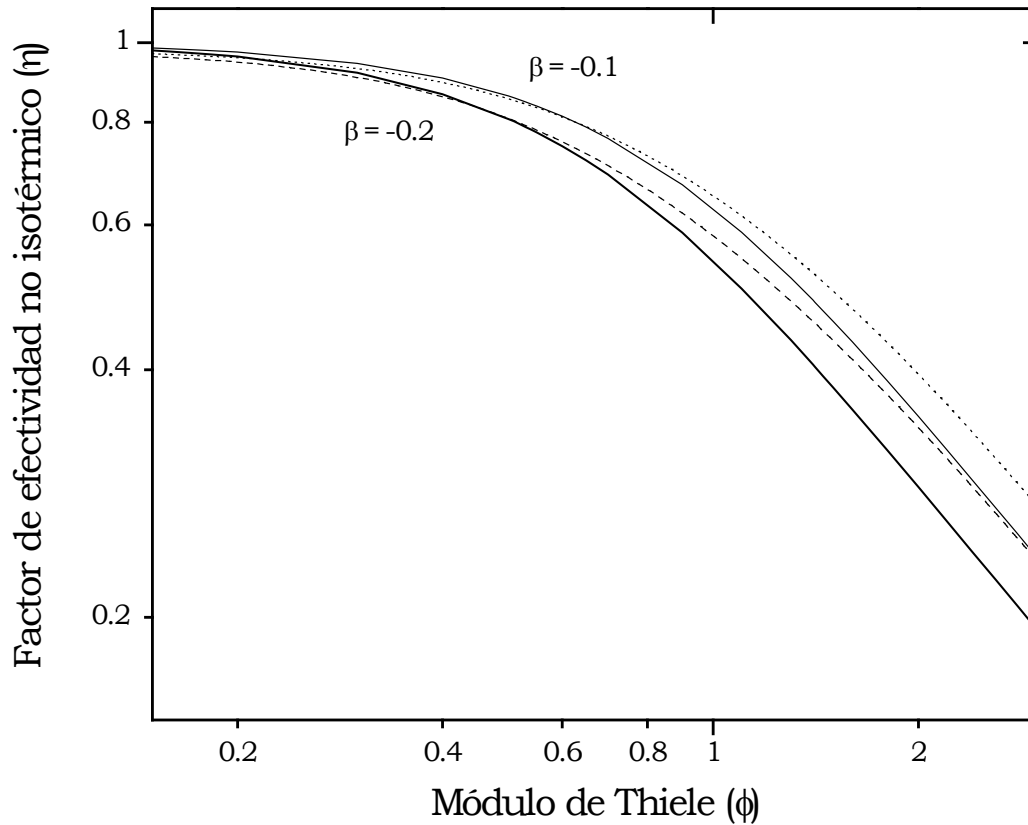


Figura: 13. Comparación entre el *Factor de efectividad No-isotérmico* (η), obtenido de solucionar el problema no lineal (líneas sólidas) y el problema lineal (líneas punteadas), a diferentes valores del Módulo de Thiele (ϕ), en una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una *reacción endotérmica* de primer orden ($m = 0$), donde se tiene los siguientes valores de parámetros: $\gamma = 10$, con los valores de β indicados.

Como se puede apreciar en las *Figs. (11) a (13)*, sólo el Factor de efectividad No-isotérmico para el caso de una reacción endotérmica obtenido de solucionar el problema linealizado, tiene un acuerdo aceptable a los valores obtenidos del problema exacto. A continuación se presentan unas gráficas que muestran el error absoluto entre el Factor de efectividad No-isotérmico, evaluado mediante los problemas linealizado y no linealizado, para una *reacción endotérmica* y una *reacción exotérmica*.

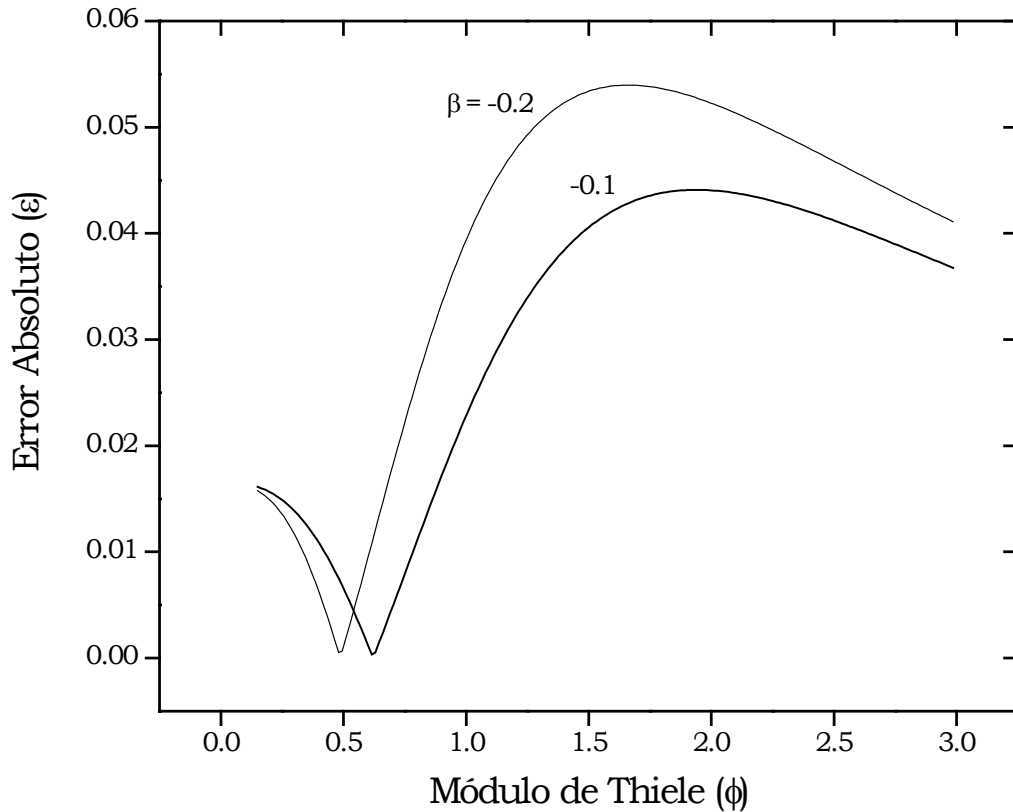


Figura: 14. Error absoluto entre el *Factor de efectividad No-isotérmico* (η), obtenido de solucionar el problema no lineal (problema completo) y de solucionar el problema linealizado, a diferentes valores del Módulo de Thiele (ϕ), en una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una *reacción endotérmica* de primer orden ($m = 0$), donde se tiene los siguientes valores de parámetros: $\gamma = 10$, con los valores de β indicados en la figura.

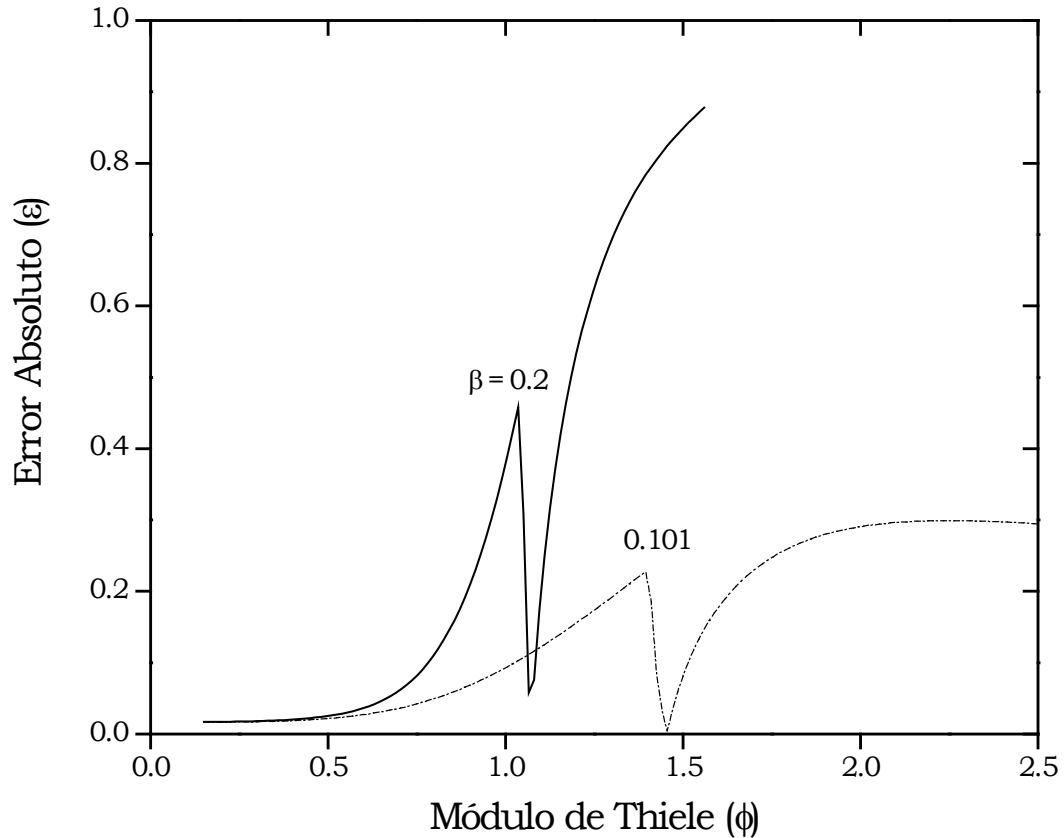


Figura: 15. Error absoluto entre el *Factor de efectividad No-isotérmico* (η), obtenido de solucionar el problema no lineal (problema completo) y de solucionar el problema linealizado, a diferentes valores del Módulo de Thiele (ϕ), en una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una *reacción exotérmica* de primer orden ($m = 0$), donde se tiene los siguientes valores de parámetros: $\gamma = 10$, con los valores de β indicados en la figura.

Los resultados obtenidos para el Factor de efectividad No-isotérmico, mediante la implementación de la técnica de linealización del término de reacción de Marroquín, no proveen resultados adecuados para el caso de una reacción exotérmica; y sin embargo para el caso de una reacción endotérmica, si proveen de resultados aceptables. Dicho comportamiento se debe a que en una reacción exotérmica, la no linealidad del término de reacción es más fuerte que en una reacción endotérmica. Los resultados mostrados en las *Figs. (11) y (12)*, que expresan, que a medida que la exotermicidad de la reacción aumenta, el Factor de efectividad No-isotérmico tiene un comportamiento menos adecuado.

Como se ha mencionado anteriormente, se puede obtener, de manera análoga, el mismo tipo de resultados para las geometrías cilíndrica y esférica; y sin embargo, por su simplicidad, sólo se han presentado los resultados para coordenadas cartesianas; lo anterior es debido a que, al sólo realizar el desarrollo de la obtención de los Factores de efectividad para una placa no produce la pérdida de generalidad respecto al procedimiento empleado para determinar, tanto los perfiles de concentración y temperatura, como el Factor de efectividad No-isotérmico para coordenadas esféricas y cilíndricas. Sin embargo, aunque no se describe el procedimiento para la determinación del Factor de efectividad, a continuación se presentan gráficas para el Factor de efectividad para coordenadas cilíndricas *Fig. (16)* y para coordenadas esféricas *Fig. (17)*.

Otra observación importante es el hecho que a medida que se aleja del punto de linealización, los perfiles de concentración y temperatura, difieren más de los obtenidos a través de solucionar el problema no lineal, tal y como lo muestra la siguiente gráfica (*Fig. (18)*).

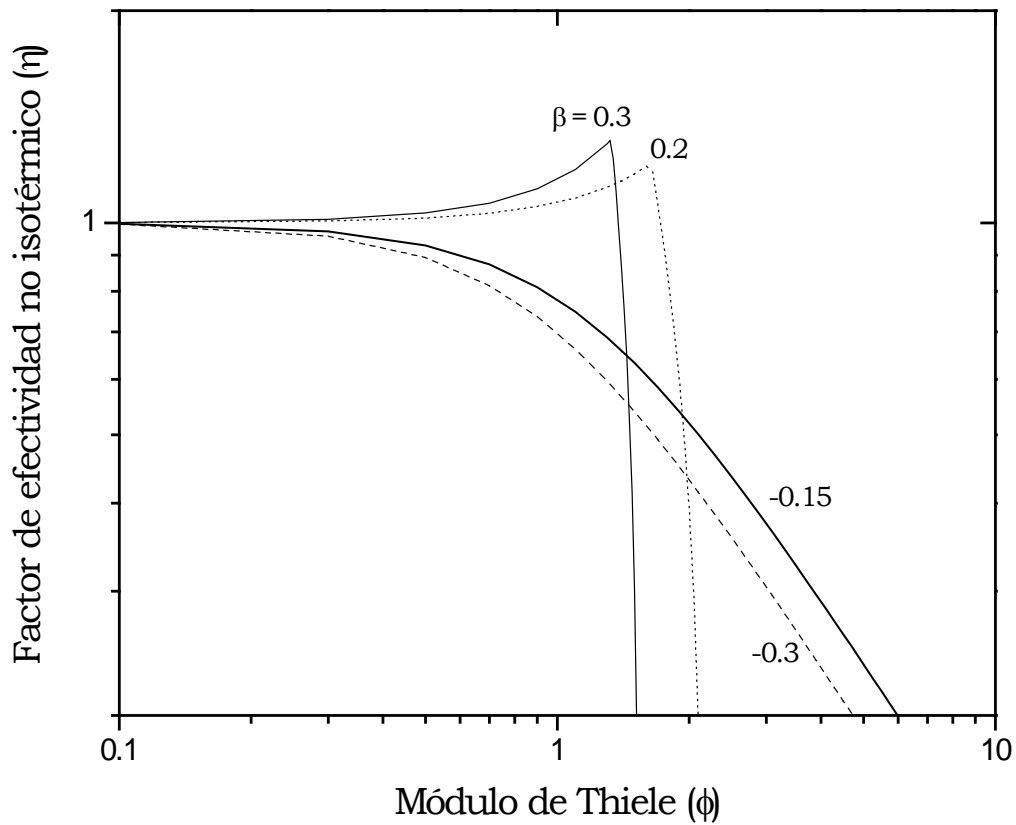


Figura: 16. Factor de efectividad No-isotérmico obtenido de solucionar el problema linealizado, a diferentes valores del Módulo de Thiele (ϕ), en una pastilla catalítica cilíndrica porosa, donde se lleva a cabo una de primer orden ($m = 0$), donde se tiene los siguientes valores de parámetros: $\gamma = 10.0$ y $\beta = 0.101$.

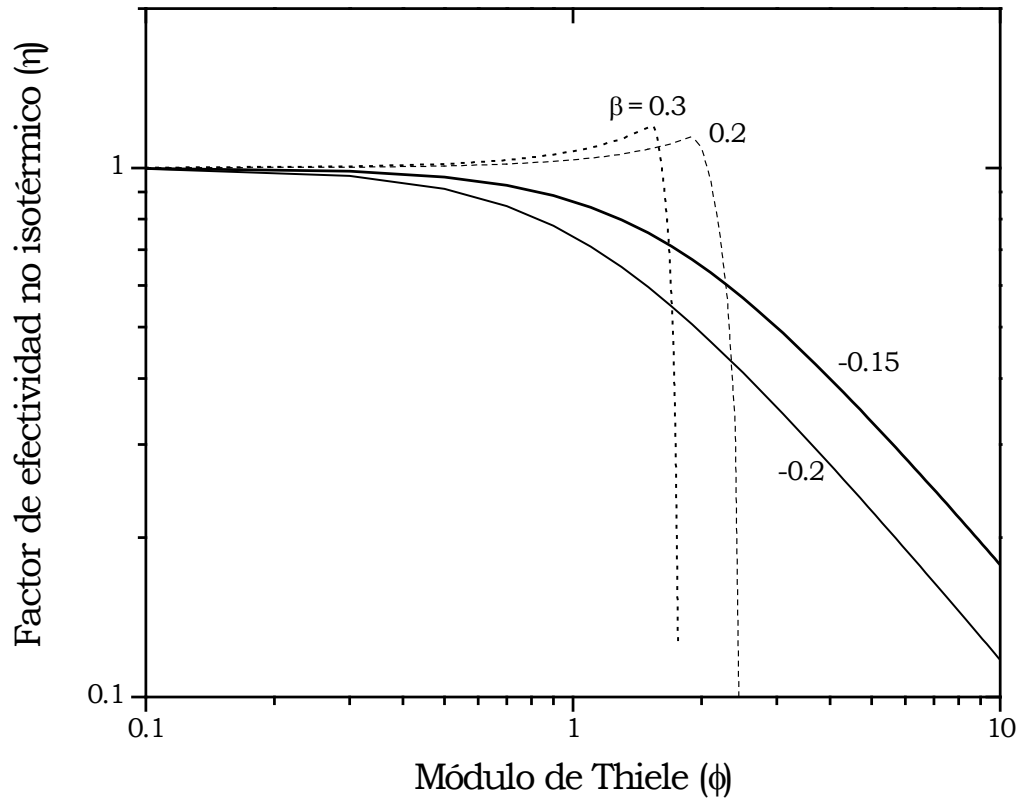


Figura: 17. Factor de efectividad No-isotérmico obtenido de solucionar el problema linealizado, a diferentes valores del Módulo de Thiele(ϕ), en una pastilla catalítica esférica porosa, donde se lleva a cabo una de primer orden ($m = 0$), donde se tiene los siguientes valores de parámetros: $\gamma = 10.0$ y $\beta = 0.101$.

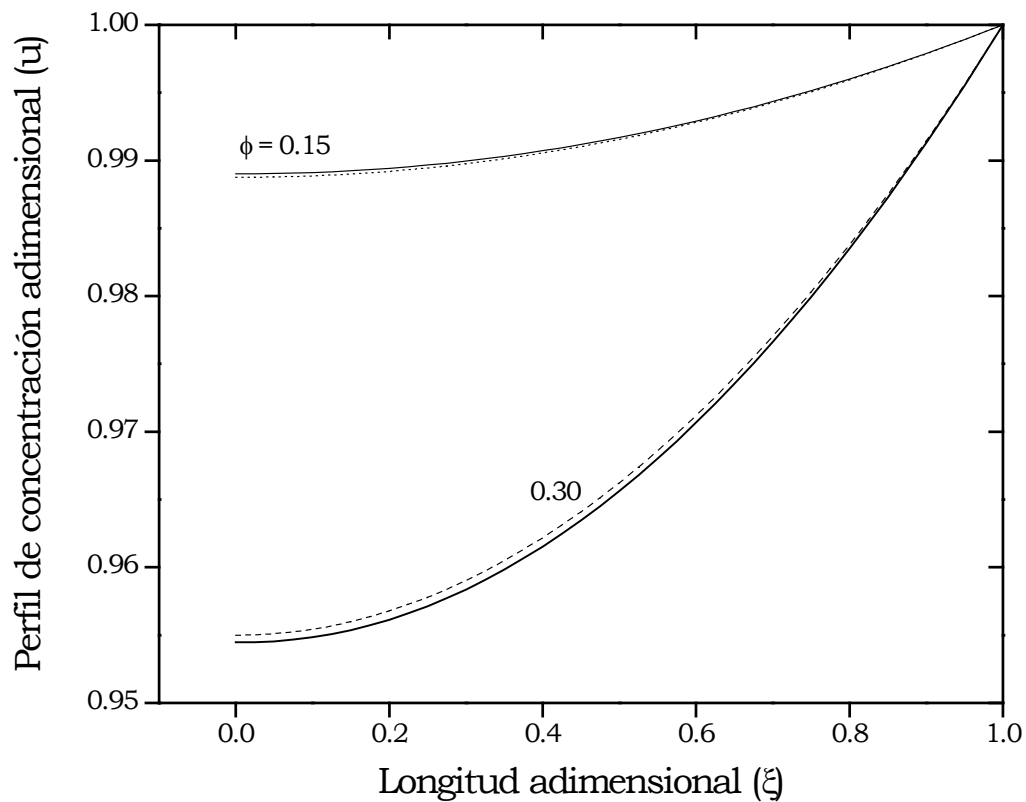


Figura: 18. Comparación del *perfil de concentración adimensional*, obtenido de solucionar el problema no lineal (problema completo) y de solucionar el problema linealizado, a diferentes valores del Módulo de Thiele (ϕ), en una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una *reacción endotérmica* de primer orden ($m = 0$), donde se tiene los siguientes valores de parámetros: $\gamma = 10.0$ y $\beta = 0.101$.

LINEALIZACIÓN DEL TÉRMINO DE REACCIÓN EN DOS PUNTOS.

En el trabajo de Morales y Col., (2000) en el que abordan la evaluación aproximada de Factores de mejora en membranas líquidas, mediante la técnica de linealización de Marroquín y Col.(1999), (1998); la evaluación precisa del flux es deseable. En este sentido Morales propone el manejo de dos secciones en la membrana líquida; lo que implicó tener las ecuaciones pertinentes para ambas secciones de la membrana. Lo anterior implica ocupar dos puntos de linealización del término de reacción.

Los resultados obtenidos por Morales en comparación de la solución numérica no arrojaron errores arriba del 7%. Además el comportamiento de la *Fig. (18)* indica que la predicción de las expresiones para el perfil de concentración adimensional $Ecs. (2.37b)$ y $(2.38b)$, difieren de los perfiles de concentración obtenidas de solucionar el problema no lineal, en mayor grado, a medida que se esta más alejado del punto de linealización. Dado lo anterior, existe la posibilidad de que si en vez de llevar a cabo la linealización del termino de reacción alrededor de un sólo punto, se linealiza alrededor de dos puntos, el comportamiento de los perfiles obtenidos del resolver el problema linealizado, es más adecuado.

El primero de los puntos de linealización puede ser el mismo que se usó para linealizar con un solo punto, y el segundo punto, al no tener mejor criterio para escogerlo, se ha decidido sea $\xi = \xi_c/2$. Una vez especificados los puntos de linealización, procedamos a efectuar la linealización del término de reacción en los dos puntos mencionados ($\xi = 1$ y $\xi = \left(\frac{\xi_c}{2}\right) = \xi_{1/2}$).

La forma linealizada del término de reacción en un punto cualquiera ξ_0 , se puede obtener mediante la siguiente expresión:

$$\mathfrak{R}_A^i = \mathfrak{R}_A \Big|_{\xi_0} + \left(\frac{d\mathfrak{R}_A}{du} \right)_{\xi_0} (u - u \Big|_{\xi_0}) \quad (3.15)$$

además

$$\left(\frac{d\mathfrak{R}_A}{du} \right) = \mathfrak{R}_A \left\{ \frac{m}{u} - \frac{\gamma\beta}{[1 - \beta(u-1)]^2} \right\} \quad (3.16)$$

De esta forma, la expresión para linealizar la velocidad de reacción en algún punto ξ_0 es:

$$\hat{\mathfrak{R}}_A^i = \mathfrak{R}_A \Big|_{\xi=\xi_0} \left\{ 1 + \frac{m}{u} - \frac{\gamma\beta}{[1 - \beta(u-1)]^2} \right\}_{\xi=\xi_0} (u - u_0) \quad (3.17)$$

donde $u_0 = u \Big|_{\xi=\xi_0}$.

En particular para el punto de linealización en $\xi = 1$ (*punto I*):

$$\hat{\mathfrak{R}}_A^I = 1 + (m - \gamma\beta)(u - 1) \quad (3.18)$$

Para el punto de linealización en $\xi = \xi_{1/2}$ (*punto II*):

$$\hat{\mathfrak{R}}_A^{II} = \mathfrak{R}_A \Big|_{\xi=\xi_{1/2}} \left\{ 1 + \frac{m}{u_{1/2}} - \frac{\gamma\beta}{[1 - \beta(u_{1/2} - 1)]^2} \right\} (u - u_{1/2}) \quad (3.19)$$

donde $u_{1/2} = u \Big|_{\xi=\xi_{1/2}}$.

De esta forma se generan dos problemas lineales de valor a la frontera acoplados a través de las condiciones de la frontera. Uno de ellos válido en la región $\xi_{1/2} < \xi \leq 1$ (*problema I*) y el otro válido en la región $\xi_c \leq \xi < \xi_{1/2}$ (*problema II*).

A continuación, se escriben los problemas formados al realizar la linealización en dos puntos:

Problema I:

$$\frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{du^I}{d\xi} \right) = \phi^2 \hat{\mathfrak{R}}_A^I \quad \xi_{1/2} < \xi \leq 1 \quad (3.20a)$$

Condiciones de frontera:

$$\text{En } \xi = 1 \quad u^I = 1 \quad (3.20b)$$

$$\text{En } \xi = \xi_{1/2} \quad u^I = u^{II} = u_{1/2} \quad (3.20c)$$

Con $\hat{\mathfrak{R}}_A^I$ dado por la Ec. (3.18).

Problema II:

$$\frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{du^{II}}{d\xi} \right) = \phi^2 \hat{\mathfrak{R}}_A^{II} \quad \xi_c \leq \xi < \xi_{1/2} \quad (3.21a)$$

Condiciones de frontera:

$$\text{En } \xi = \xi_{1/2} \quad \left(\frac{du^I}{d\xi} \right) \Big|_{\xi_{1/2}} = \left(\frac{du^{II}}{d\xi} \right) \Big|_{\xi_{1/2}} \quad (3.21b)$$

$$\text{En } \xi = \xi_c \quad u^{II} = 0 \quad (3.21c)$$

con $\hat{\mathfrak{R}}_A^{II}$ dado por la Ec. (3.19). Además si se define el siguiente parámetro:

DEFINICIÓN DE PARÁMETROS.

Módulo de Thiele para el punto i de linealización.

$$\psi_i = -\phi^2 \left(\frac{d\hat{\mathfrak{R}}_A^i}{d\theta} \right)_{\xi=\xi_i} \quad (3.22a)$$

y como

$$\theta = 1 + \beta(1 - u) \quad (3.22b)$$

$$d\theta = -\beta du \quad (3.22c)$$

$$\psi_i = \frac{\phi^2}{\beta} \left(\frac{d\hat{\mathfrak{R}}_A^i}{du} \right)_{\xi=\xi_i} \quad (3.23)$$

Parámetro λ para el punto i de linealización.

$$\lambda_i^2 = |-\beta\psi_i| \quad (3.24a)$$

tenemos:

$$\begin{aligned} \lambda_i^2 &= -\beta\psi_i \quad \text{sí } -\beta\psi_i > 0 \\ \lambda_i^2 &= \beta\psi_i \quad \text{sí } -\beta\psi_i < 0 \end{aligned} \quad (3.24b)$$

De acuerdo a la Ecs. (3.23) y (3.24), el primero de los dos problemas resultantes de la linealización en dos puntos, se pueden describir como sigue:

- $\lambda_i^2 = -\beta\psi_i$ ó $-\beta\psi_i > 0$

Problema I:

$$\frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{du^I}{d\xi} \right) + \lambda_1^2 u = \phi^2 + \lambda_1^2 \quad \xi_{1/2} < \xi \leq 1 \quad (3.25)$$

Con condiciones de frontera expresadas por las Ecs. (3.20b) y (3.20c).

SOLUCIÓN DEL PROBLEMA DE VALORES A LA FRONTERA LINEALIZADO EN DOS PUNTOS.

Para el caso en que se estudia una placa catalítica ($\alpha = 0$), el problema representado por las Ecs. (3.25), (3.20b) y (3.20c), como se ha visto con anterioridad, tiene como solución la siguiente expresión:

$$u^I = A_1 \text{Sen}(\lambda_1 \xi) + B_1 \text{Cos}(\lambda_1 \xi) + \left(\frac{\phi}{\lambda_1} \right)^2 + 1 \quad (3.26)$$

Aplicando las condiciones de frontera expresadas por las Ecs. (3.20b) y (3.20c), se llega a:

$$u^I = \left\{ \left(u_{1/2} - 1 \right) - \left(\frac{\phi}{\lambda_1} \right)^2 \left(1 - \frac{\text{Cos}(\lambda_1 \xi_{1/2})}{\text{Cos}(\lambda_1)} \right) \right\} \left\{ \frac{\text{Sen}(\lambda_1 \xi) - \text{Tan}(\lambda_1) \text{Cos}(\lambda_1 \xi)}{\text{Sen}(\lambda_1 \xi_{1/2}) - \text{Tan}(\lambda_1) \text{Cos}(\lambda_1 \xi_{1/2})} \right\} + \left(\frac{\phi}{\lambda_1} \right)^2 \left(1 - \frac{\text{Cos}(\lambda_1 \xi)}{\text{Cos}(\lambda_1)} \right) + 1 \quad (3.27)$$

De forma similar y de acuerdo a las Ecs. (3.23) y (3.24), el problema II se puede describir de la siguiente manera:

Problema II:

$$\frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{du^{II}}{d\xi} \right) + \lambda_1^2 u = \phi^2 \mathfrak{R}_A \Big|_{\xi_{1/2}} + \lambda_1^2 u_{1/2} \quad \xi_c \leq \xi < \xi_{1/2} \quad (3.28)$$

Las condiciones a la frontera, a las cuales se sujeta la *Ec.* (3.28), están expresadas por las *Ecs.* (3.21b) y (3.21c). Y la solución general para (3.28) está expresada por la siguiente ecuación:

$$u'' = A_2 \text{Sen}(\lambda_{II} \xi) + B_2 \text{Cos}(\lambda_{II} \xi) + \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \mathfrak{R}_A|_{\xi_{1/2}} + u_{1/2} \quad (3.29)$$

Aplicando las condiciones de frontera a la *Ec.* (3.29), se obtiene la siguiente expresión:

$$u'' = \left\{ \frac{u_{1/2} + \left[\left(\frac{\phi}{\lambda_{II}}\right)^2 \mathfrak{R}_A|_{\xi_{1/2}} + u_{1/2} \right] [1 - \text{Cos}(\lambda_{II} \xi_{1/2})]}{\text{Sen}(\lambda_{II} \xi_{1/2})} \right\} \text{Sen}(\lambda_{II} \xi) - \left[\left(\frac{\phi}{\lambda_{II}}\right)^2 \mathfrak{R}_A|_{\xi_{1/2}} + u_{1/2} \right] [1 - \text{Cos}(\lambda_{II} \xi)] \quad (3.30)$$

Donde $u_{1/2}$ es el valor de la concentración en la posición que escogimos para realizar el segundo punto de linealización. El valor de la concentración ($u_{1/2}$) en el segundo punto de linealización ($\xi_{1/2}$) es desconocido; sin embargo, es posible determinar una expresión algebraica para establecer dicho valor; esta expresión algebraica es obtenida como resultado de la aplicación de las condiciones de frontera que acoplan al *problema I* y el *problema II*. La expresión para determinar el valor de la concentración en el segundo punto de linealización es la siguiente:

$$\begin{aligned}
 & (\lambda_I) u_{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{\text{Cos}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}}) + \text{Tan}(\lambda_I) \text{Sen}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}})}{\text{Sen}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}}) - \text{Tan}(\lambda_I) \text{Cos}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}})} \right\} - \\
 & \lambda_{II} u_{\frac{1}{2}} \left\{ \text{Cot}(\lambda_{II} \xi_{\frac{1}{2}}) \left\{ 1 + [1 - \text{Cos}(\lambda_{II} \xi_{\frac{1}{2}})] \right\} + \text{Sen}(\lambda_{II} \xi_{\frac{1}{2}}) + \frac{1}{\lambda_{II}} \right\} = \\
 & \Re_A \Big|_{\xi_{\frac{1}{2}}} \left\{ \lambda_{II} \left(\frac{\phi}{\lambda_{II}} \right)^2 \right\} \left\{ [1 - \text{Cos}(\lambda_{II} \xi_{\frac{1}{2}})] [\text{Cot}(\lambda_{II} \xi_{\frac{1}{2}})] + \text{Sen}(\lambda_{II} \xi_{\frac{1}{2}}) + \frac{1}{\lambda_{II}} \right\} + \quad (3.31) \\
 & (\lambda_I) \left\{ \frac{\text{Cos}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}}) + \text{Tan}(\lambda_I) \text{Sen}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}})}{\text{Sen}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}}) - \text{Tan}(\lambda_I) \text{Cos}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}})} \right\} \left\{ 1 + \left(\frac{\phi}{\lambda_I} \right)^2 \left[1 - \left(\frac{\text{Cos}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}})}{\text{Cos}(\lambda_I)} \right) \right] \right\} - \\
 & \left\{ \left(\frac{\phi}{\lambda_I} \right)^2 \left\{ \frac{\lambda_I \text{Sen}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}})}{\text{Cos}(\lambda_I)} + 1 \right\} + 1 \right\}
 \end{aligned}$$

En la linealización en dos puntos, se genera, como parte de la solución, una expresión no lineal para determinar el valor de la concentración en el segundo punto de linealización, tal como lo muestra la *Ec. (3.31)*; y en principio podría tener más de una raíz con valor de significancia física. Lo anterior podría significar la posibilidad de predecir la multiplicidad de estados estacionarios.

FACTOR DE EFECTIVIDAD NO-ISOTÉRMICO MEDIANTE LA LINEALIZACIÓN EN DOS PUNTOS DEL TÉRMINO DE REACCIÓN.

Una vez obtenidas las expresiones explícitas para el perfil de concentración (*Ecs. (3.27)* y *(3.30)*) y determinada la ecuación que nos permite evaluar el valor de la concentración en el segundo punto de linealización (*Ec. (3.31)*), estamos en posibilidad de determinar expresiones para el Factor de efectividad No-isotérmico resultantes del modelo de linealización en dos puntos.

En el caso en que el término de reacción se ha linealizado en dos puntos, la *Ec. (3.5)*, que define al Factor de efectividad No-isotérmico, se convierte en:

$$\eta = \frac{1}{v_p} \int_A \left(\int_{\xi=\xi_c}^{\xi=\xi_{2/2}} \hat{\mathfrak{R}}_A' \xi^\alpha d\xi + \int_{\xi=\xi_{2/2}}^{\xi=1} \hat{\mathfrak{R}}_A' \xi^\alpha d\xi \right) dA \quad (3.32)$$

Para el caso de coordenadas cartesianas ($\alpha = 0$), la ecuación anterior se puede escribir como:

$$\eta = \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=\xi_{2/2}} \hat{\mathfrak{R}}_A' \xi d\xi + \int_{\xi=\xi_{2/2}}^{\xi=1} \hat{\mathfrak{R}}_A' \xi d\xi \quad (3.33)$$

Efectuando la operaciones indicadas en la expresión anterior y de acuerdo a las Ecs. (3.18) y (3.19), se tiene:

$$\begin{aligned} \eta &= \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=\xi_{2/2}} \left[1 + (m - \gamma\beta)(u' - 1) \right] \xi d\xi + \\ &\int_{\xi=\xi_{2/2}}^{\xi=1} \left[\mathfrak{R}_A \Big|_{\xi=\xi_{2/2}} \left\{ 1 + \frac{m}{u_{1/2}} - \frac{\gamma\beta}{[1 - \beta(u_{1/2} - 1)]^2} \right\} (u'' - u_{1/2}) \right] \xi d\xi \quad (3.34) \\ \eta &= \{ 1 + (m - \gamma\beta) \} \left\{ A_1 \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=\xi_{2/2}} \text{Sen}(\lambda_I \xi) \xi d\xi + B_1 \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=\xi_{2/2}} \text{Cos}(\lambda_I \xi) \xi d\xi + \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{\phi}{\lambda_I} \right)^2 (\xi_{2/2}^2 - \xi_c^2) \right\} + \\ &\mathfrak{R}_A \Big|_{\xi=\xi_{2/2}} \left\{ 1 + \frac{m}{u_{1/2}} - \frac{\gamma\beta}{[1 - \beta(u_{1/2} - 1)]^2} \right\} \left\{ A_2 \int_{\xi=\xi_{2/2}}^{\xi=1} \text{Sen}(\lambda_{II} \xi) \xi d\xi + B_2 \int_{\xi=\xi_{2/2}}^{\xi=1} \text{Cos}(\lambda_{II} \xi) \xi d\xi + \right. \\ &\left. \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{\phi}{\lambda_{II}} \right)^2 \mathfrak{R}_A \Big|_{\xi_{2/2}} (1 - \xi_{2/2}^2) \right\} \end{aligned}$$

De esta forma, el Factor de efectividad No-isotérmico, obtenido de solucionar el problema linealizado en dos puntos:

$$\eta = \left\{ 1 + (m - \gamma\beta) \right\} \left\{ A_1 \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=\xi_{1/2}} \text{Sen}(\lambda_I \xi) \xi d\xi + B_1 \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=\xi_{1/2}} \text{Cos}(\lambda_I \xi) \xi d\xi + \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{\phi}{\lambda_I} \right)^2 (\xi_{1/2}^2 - \xi_c^2) \right\} +$$

$$\Re_A \Big|_{\xi=\xi_{1/2}} \left\{ 1 + \frac{m}{u_{1/2}} - \frac{\gamma\beta}{[1 - \beta(u_{1/2} - 1)]^2} \right\} \left\{ A_2 \int_{\xi=\xi_{1/2}}^{\xi=1} \text{Sen}(\lambda_{II} \xi) \xi d\xi + B_2 \int_{\xi=\xi_{1/2}}^{\xi=1} \text{Cos}(\lambda_{II} \xi) \xi d\xi + \right.$$

$$\left. \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{\phi}{\lambda_{II}} \right)^2 \Re_A \Big|_{\xi_{1/2}} (1 - \xi_{1/2}^2) \right\} \quad (3.34)$$

donde:

$$A_1 = \frac{(u_{1/2} - 1) - \left(\frac{\phi}{\lambda_I} \right)^2 \left[1 - \left(\frac{\text{Cos}(\lambda_I \xi_{1/2})}{\text{Cos}(\lambda_I)} \right) \right]}{\text{Sen}(\lambda_I \xi_{1/2}) - \text{Tan}(\lambda_I) \text{Cos}(\lambda_I \xi_{1/2})} \quad (3.35a)$$

$$B_1 = - \left\{ \left(\frac{\phi}{\lambda_I} \right)^2 \frac{1}{\text{Sen}(\lambda_I)} + \frac{(u_{1/2} - 1) - \left(\frac{\phi}{\lambda_I} \right)^2 \left[1 - \left(\frac{\text{Cos}(\lambda_I \xi_{1/2})}{\text{Cos}(\lambda_I)} \right) \right]}{\text{Sen}(\lambda_I \xi_{1/2}) - \text{Tan}(\lambda_I) \text{Cos}(\lambda_I \xi_{1/2})} \right\} \text{Tan}(\lambda_I) \quad (3.35b)$$

$$A_2 = \left\{ \frac{u_{1/2} + \left[\left(\frac{\phi}{\lambda_{II}} \right)^2 \Re_A \Big|_{\xi_{1/2}} + u_{1/2} \right] [1 - \text{Cos}(\lambda_{II} \xi_{1/2})]}{\text{Sen}(\lambda_{II} \xi_{1/2})} \right\} \quad (3.35c)$$

y

$$B_2 = - \left\{ \left(\frac{\phi}{\lambda_{II}} \right)^2 \Re_A \Big|_{\xi_{1/2}} + u_{1/2} \right\} \quad (3.35d)$$

En esencia el Factor de efectividad No-isotérmico obtenido mediante la linealización en dos puntos, no cambia significativamente respecto al obtenido mediante

un solo punto; y sin embargo, la complejidad de resolver el problema linealizado en dos puntos, respecto al linealizado en un solo punto, es considerablemente mayor. Lo anterior indica, de acuerdo a los resultados obtenidos, que no se justifica la introducción de dos puntos de linealización.

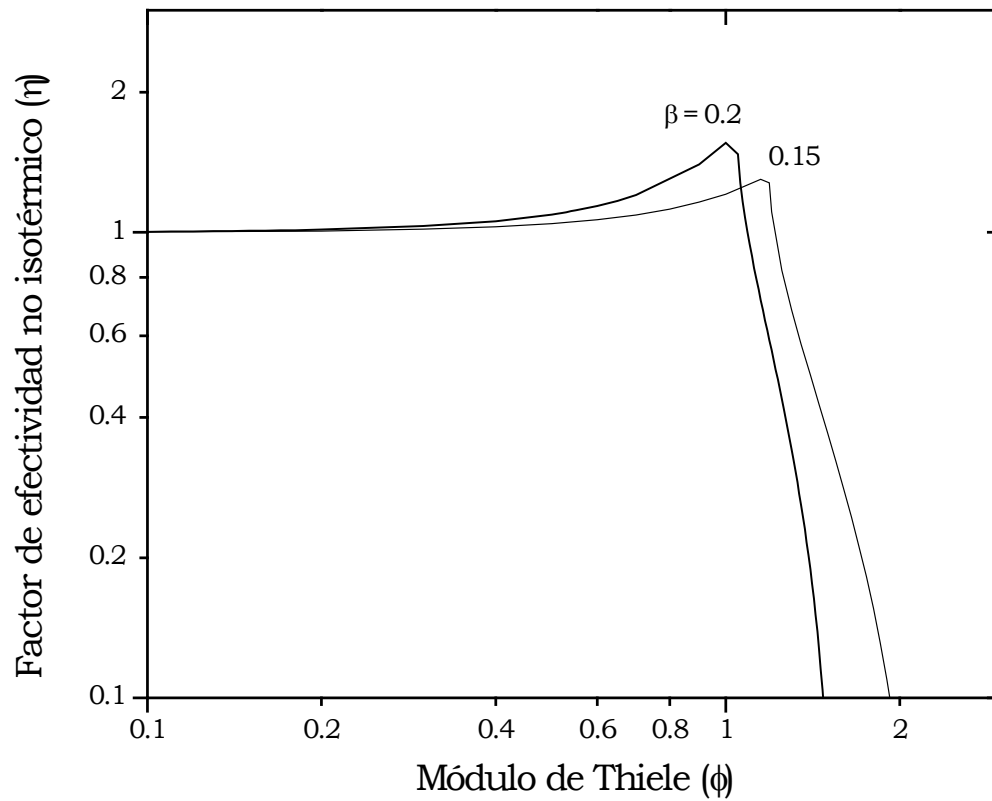


Figura: 19. Factor de efectividad No-isotérmico (η), obtenido de solucionar el problema linealizado en dos puntos (problema aproximado), a diferentes valores del Módulo de Thiele (ϕ), en una placa catalítica porosa, donde se lleva a cabo una *reacción exotérmica* de primer orden ($m = 1$), donde se tiene los siguientes valores de parámetros: $\gamma = 10$, con los valores de β indicados.

LIMITACIONES DE LA METODOLOGÍA DE LINEALIZACIÓN DEL TÉRMINO DE REACCIÓN.

La metodología de Marroquín implementada a la obtención de Factores de efectividad No-isotérmicos (η), sólo predice adecuadamente los Factores de efectividad para el caso de reacciones endotérmicas; y para reacciones exotérmicas solo se obtienen aproximaciones aceptables en cierto rango de valores del módulos de Thiele (ϕ). Además es incapaz de predecir valores del Factor de efectividad para la zona de valore para el módulo de Thiele (ϕ) donde típicamente se encuentran la multiplicidad de estados estacionarios (Valores del módulo relativamente altos).

La siguiente

figura que muestra los resultados del análisis realizado a la metodología de linealización de Marroquín, respecto a en que condiciones predice de manera adecuada los valores del Factor de efectividad No-isotérmico (η). Para la obtención de la mencionada figura se tomo como criterio el hecho de que las curvas del Factor de efectividad caén más abruptamente de lo deseable, en términos de una buena predicción, desde que se presenta el máximo en la curva del Factor de efectividad como función del Módulo de Thiele (ϕ), el cual coincide con la aparición del radio crítico (ξ_c). En este sentido, la obtención de las condiciones en las que el método predice aceptablemente los valores del Factor de efectividad, estan dados por la determinación de los valores de los parámetros (β , ϕ) a los que se presenta el agotamiento del compuesto reactante y por lo tanto donde las curvas del Factor de efectividad caén abruptamente.

La Fig. (20) muestra un mapa de parámetros, tales que su combinación permiten que el modelo pueda predecir aceptablemente los valores de efectividad (combinación de parámetros que se encuentran en el área bajo la curva).

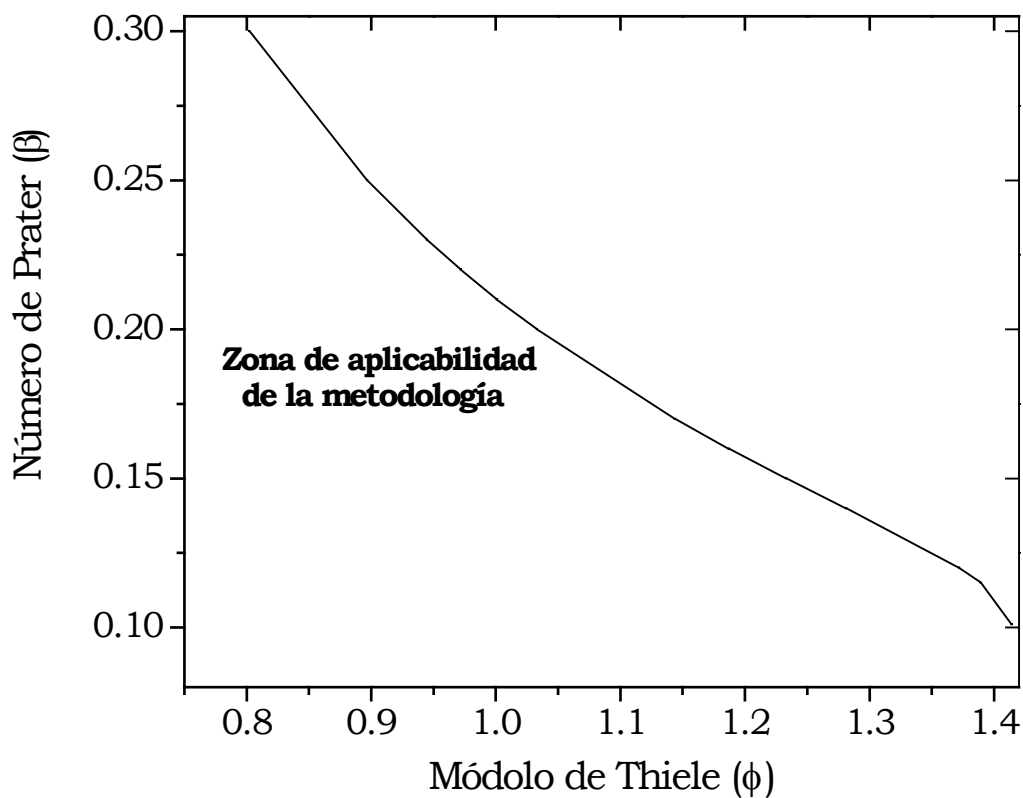


Figura: 20. Mapa de combinaciones para los parámetros módulo de Thiele (ϕ) y el número de Prater (β) cuyos valores permiten la aplicabilidad de la metodología de linealización de Marroquín; en la figura, se muestran los resultados para una placa catalítica ($\alpha = 0$).

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

PERFILES DE CONCENTRACIÓN Y TEMPERATURA.

Se ha aplicado la metodología de linealización del término de reacción desarrollada por Marroquín y col. a la obtención de Factores de efectividad en partículas catalíticas no isotérmicas. La implementación de dicha metodología nos permite pasar de un problema de valores a la frontera no lineal a un problema de valores a la frontera lineal, el cual es posible solucionar de forma totalmente analítica. La solución de dicho problema nos proporcionó expresiones explícitas para la concentración. Además, a través de la relación entre temperatura y concentración, también se obtuvieron expresiones explícitas para la temperatura.

Las expresiones para la concentración y temperatura tienen como argumento al módulo de Thiele modificado (ψ), dicho parámetro aparece como consecuencia del proceso de linealización del término de reacción y es él, el que captura la información de la no linealidad del término de reacción que se conserva tras la aplicación de la técnica de linealización al problema estudiado.

Los perfiles de concentración para una reacción endotérmica obtenidos mediante la solución del problema lineal, presentan buen acuerdo respecto a los obtenidos mediante la solución del problema no lineal. Sin embargo, no sucede lo mismo para los perfiles de concentración obtenidos para una reacción exotérmica, los perfiles obtenidos para este caso presentan desviaciones mayores, y en algunos casos dichas desviaciones son de considerable significancia. Además, el acuerdo entre los perfiles de concentración obtenidos del problema lineal y el no lineal, en ambas reacciones (exotérmica y endotérmica), muestran mayor desviación a medida de que se está más retirado del punto de linealización.

FACTOR DE EFECTIVIDAD NO-ISOTÉRMICO.

También se obtuvieron expresiones explícitas para el Factor de efectividad No-isotérmico, para partículas con geometrías de placas, cilindros y esferas. Dichas expresiones se pueden obtener a través de la definición para el Factor de efectividad, es decir, en términos de integrales de la velocidad de reacción o en términos de derivadas de la concentración, a partir de la expresión que representa el balance de masa o calor. Además es posible aplicar dicha metodología, de manera relativamente sencilla, a otro tipo de expresión cinéticas más complejas (tal como lo demostraron Marroquín y col. con anterioridad).

APARICIÓN DE UNA ZONA MUERTA EN LA PASTILLA CATALÍTICA Y RADIO CRÍTICO.

Por otra parte, el perfil de concentración adimensional del compuesto reactante (u), proveniente de solucionar el problema aproximado, ha presentado valores negativos para algunas combinaciones de los parámetros involucrados en la descripción física del problema (ϕ, β, γ). La aparición de dicha zona muerta, tiene su justificación en el hecho de que en el proceso de linealización del término de reacción, aparecen la ecuación diferencial, además de un término lineal, otro término que es de orden cero, el cual sigue contribuyendo en la ecuación diferencial aún cuando el compuesto reactante se agote.

Debido a que la existencia de valores negativos para la concentración del compuesto reactante carece de sentido físico, su consideración tiene una repercusión directa sobre la evaluación del Factor de efectividad No-isotérmico aproximado. En este sentido y con el fin de evitar que en la evaluación del Factor de efectividad se consideren valores negativos de la concentración del compuesto reactante, fue necesario que la evaluación del Factor de efectividad se realizara de tal forma que se despreciara la zona de la partícula catalítica en donde se presentan concentraciones negativas; es decir se integró desde la superficie de la pastilla $\xi = 1$ hasta el radio crítico $\xi = \xi_c$, que es el valor

de la posición axial adimensional donde se presenta el agotamiento del compuesto reactante.

Como resultado de la consideración física de que la concentración del reactante sea a lo menos cero, las expresiones explícitas para el Factor de efectividad No-isotérmico incluyen como argumento además de los parámetros que caracterizan el sistema, también, al denominado radio crítico (ξ_c).

DETERMINACIÓN DEL RADIO CRÍTICO.

De lo anterior, es necesario determinar el valor del radio crítico para poder realizar la evaluación del Factor de efectividad No-isotérmico. La determinación del radio crítico (ξ_c), se realiza haciendo uso del hecho de que (ξ_c) es la posición a lo ancho de la placa catalítica, donde el compuesto reactante se agota ($u = 0$).

Se encontró que para el caso de una reacción exotérmica ($-\beta\psi$), el denominado radio crítico tiene valores reales en varios intervalos no continuos para los valores del módulo de Thiele, entre dichos intervalos, sólo se encuentran raíces imaginarias para el radio crítico (las que carecen de sentido físico). Además, de los diferentes intervalos sólo el primero de los intervalos, el que se presenta a los valores más bajos del módulo de Thiele, presenta valores para el radio crítico, que cumplen las restricciones físicas del problema.

En cuanto al incremento de la exotermicidad de la reacción, los rangos para el Módulo de Thiele para los cuales se obtienen valores reales y con significancia física para el radio crítico, se acotan a medida que el parámetro β se incrementa. Lo que implica que el compuesto reactante se agota más rápidamente a medida que la reacción es más exotérmica.

El comportamiento que presenta el radio crítico para una reacción exotérmica, indicó que existe solución con sentido físico para el problema linealizado de difusión-reacción en la partícula catalítica, sólo en un rango acotado de valores para los parámetros que describen el sistema de estudio; además que dicho rango de valores para los parámetros se reduce a medida que la reacción es más exotérmica.

El radio crítico también, ha presentado un comportamiento similar respecto al incremento de la energía de activación (γ); es decir, a medida que γ aumenta, existe un mayor acotamiento de los valores del Módulo de Thiele para los cuales hay valores reales y con significancia física del radio crítico.

FACTIBILIDAD DE IMPLMETAR LA METODOLOGÍA DE LINEALIZACIÓN A LA EVALUACIÓN DE FACTORES DE EFECTIVIDAD NO ISOTÉRMICA.

Los valores para el Factores de efectividad, que el problema linealizado predice para el caso de una reacción endotérmica, presentan la tendencia encontrada en la literatura; sin embargo, para el caso de reacciones exotérmicas, el Factor de efectividad que el problema linealizado predice, no tiene buen acuerdo con la tendencia encontrada. Además, es evidente que el agotamiento del compuesto reactante y en consecuencia la aparición del radio crítico tienen influencia directa en el comportamiento del *Factor de efectividad* predicho. La aparición del radio crítico y por lo tanto, también el mal comportamiento del Factor de efectividad, es debido a que en una reacción exotérmica, la no-linealidad del término de reacción es más fuerte que en una reacción endotérmica, con lo anterior nos referimos a que, al aplicar la metodología de linealización, la pérdida de información, en cuanto a la no linealidad del término de reacción, es menor en una reacción endotérmica y en una reacción levemente exotérmica que en una reacción altamente exotérmica. Lo anterior lo sustenta, el que en los resultados se aprecie que a medida que la velocidad de reacción aumenta, el Factor de efectividad No-isotérmico tiene un comportamiento menos adecuado respecto a lo esperado.

De lo anterior, se puede decir que en una reacción exotérmica, la aparición de valores negativos de concentración y en consecuencia del radio crítico, condiciona y provoca la caída abrupta del Factor de efectividad. La aseveración anterior se puede avalar, también, en el comportamiento de los perfiles de concentración y el Factor de efectividad que se presenta en una reacción endotérmica; En el sentido de que, en dicho caso no hay de agotamiento del reactivo y por lo tanto no existen valores reales del radio crítico y en cambio, sí hay un acuerdo aceptable entre los Factores de efectividad.

Por otra parte, la metodología presenta problemas debido a que la velocidad con la que ocurren los cambios en la concentración del reactivo de acuerdo a las predicciones del modelo linealizado, en una reacción exotérmica; son más rápidas que las que predice el modelo no linealizado (agotamiento prematuro del compuesto reactante), sobre todo en la zona donde se dan las condiciones en que el control del proceso de difusión reacción está dado tanto por los efectos de la reacción como por los efectos de difusión dentro de la partícula difusionales. Lo anterior también implica la imposibilidad de la metodología para la predicción de la multiplicidad de estados estacionario, esto debido, a que los mencionados estados estacionarios, típicamente se encuentran en la zona, donde la metodología tiene problemas para dar una buena predicción de los perfiles adimensionales de concentración y temperatura.

LINEALIZACIÓN EN DOS PUNTOS DEL TÉRMINO DE REACCIÓN.

La predicción de las expresiones para el perfil de concentración adimensional obtenidos de solucionar el problema linealizado, difieren de los perfiles de concentración obtenidas de solucionar el problema no lineal, en mayor grado a medida que se está más alejado del punto de linealización. Lo anterior y la muy buena experiencia de Morales y col. (2000), respecto a la empleación de dos puntos de linealización en la obtención de Factores de facilitación, motivaron a que en vez de llevar a cabo la linealización del término de reacción alrededor de un sólo punto, se linealiza alrededor de dos puntos. Lo

anterior con la finalidad de que el comportamiento de los perfiles obtenidos del resolver el problema linealizado, es más adecuado.

La implementación de la metodología de linealización en dos puntos al término de velocidad de reacción, provoca el establecimiento de dos problemas lineales de valor a la frontera; dichos problemas están acoplados por una de las condiciones a la frontera, por lo que tienen que resolverse simultáneamente.

Mediante la solución simultánea de ambos problemas de valor a la frontera, es posible obtener expresiones explícitas para el perfil de concentración y de temperatura. En las expresiones explícitas para el perfil de concentración, aparecen parámetros análogos a los obtenidos mediante la linealización en un solo punto, solo que para el caso de la linealización en dos puntos, dichos parámetros tienen diferente definición de acuerdo al dominio en donde es válido cada uno de los dos diferentes problemas de valor a la frontera resultantes de la linealización.

Además de la aparición de parámetros análogos a los que aparecen en la linealización en un solo punto, aparece otro parámetro como consecuencia de linealizar en dos puntos. Dicho parámetro es el valor de la concentración en el punto interior de linealización.

Para la determinación de dicho parámetro, es posible obtener una expresión para determinar la magnitud de la concentración en el punto interior de linealización, a partir de la aplicación de las condiciones de frontera.

COMPORTAMIENTO DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD PROVENIENTE DE LA LINEALIZACIÓN EN DOS PUNTOS DEL TÉRMINO DE REACCIÓN.

Es posible obtener expresiones explícitas para el Factor de efectividad No-isotérmico, provenientes de la linealización en dos puntos del término de reacción, de acuerdo a la técnica de Marroquín.

El Factor de efectividad No-isotérmico, obtenido mediante la linealización en dos puntos de la expresión de velocidad de reacción, tiene un comportamiento semejante al presentado al Factor de efectividad obtenido de linealizar la expresión cinética en un solo punto. Sin embargo, la complejidad de resolver el problema linealizado en dos puntos es mayor. De acuerdo a los resultados observados, dicha complejidad al resolver el problema linealizado en dos puntos, no se justifica, debido a la insuficiente mejora de la predicción del Factor de efectividad No-isotérmico.

APÉNDICE A

PROCESO DE ADIMENSIONALIZACIÓN

VARIABLES ADIMENSIONALES.

Se proponen las siguientes variables adimensionales

$$u = \frac{C_A}{C_{As}}; \quad \theta = \frac{T}{T_s}; \quad \xi = \frac{r}{R}; \quad \mathfrak{R}_A = \frac{r_A}{r_A|_s} \quad (A-1)$$

De donde:

$$C_A = C_{As}u; \quad T = T_s\theta; \quad r = R\xi; \quad r_A = \mathfrak{R}_A r_A|_s \quad (A-2)$$

Sustituyendo las variables adimensionales tenemos:

$$\left\{ \frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{du}{d\xi} \right) \right\} = \frac{R^2 \mathfrak{R}_A r_A|_s}{D_{eA} C_{As}} \rho_s \quad (A-3)$$

$$\left\{ \frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{d\theta}{d\xi} \right) \right\} = - \frac{(-\Delta H) R^2 \mathfrak{R}_A r_A|_s}{\lambda_e T_s} \rho_s \quad (A-4)$$

PARÁMETROS ADIMENSIONALES.

Si definimos el siguiente parámetro adimensional:

Módulo de Thiele

$$\phi^2 = \frac{R^2 r_A|_s \rho_s}{D_{eA} C_{As}} \quad (A-5)$$

Sustituyendo la Ec. (A-5) en las Ecs. (A-1) y (A-2), se tiene:

$$\left\{ \frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{du}{d\xi} \right) \right\} = \phi^2 \mathfrak{R}_A \quad (A-6)$$

$$\left\{ \frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{d\theta}{d\xi} \right) \right\} = - \frac{(-\Delta H) C_{As} D_{eA}}{\lambda_e T_s} \phi^2 \mathfrak{R}_A \quad (A-7)$$

Además si Definimos el siguiente parámetro adimensional:

Incremento adimensional adiabático de temperatura

$$\beta = \frac{(-\Delta H) D_{eA} C_{As}}{\lambda_e T_s} \quad (A-8)$$

FORMA ADIMENSIONAL DEL PROBLEMA NO LINEAL DE VALOR A LA FRONTERA.

Sustituyendo la Ec. (A-8) en las Ecs. (A-6) y (A-7), se puede obtener la forma adimensional de las Ecs. (A-1) y (A-2), esto es:

$$\left\{ \frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{du}{d\xi} \right) \right\} = \phi^2 \mathfrak{R}_A \quad (A-9)$$

$$\left\{ \frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{d\theta}{d\xi} \right) \right\} = -\beta \phi^2 \mathfrak{R}_A \quad (A-10)$$

FORMA ADIMENSIONAL DEL TÉRMINO DE VELOCIDAD DE REACCIÓN.

En las expresiones anteriores Ecs. (A-9) y (A-10), \mathfrak{R}_A representa a la velocidad de reacción adimensional, la cual se obtiene al dividir la velocidad de reacción entre la velocidad de reacción evaluada en la superficie, esto es:

$$\mathfrak{R}_A = \frac{r_A}{r_A|_s} = \frac{kC_A^m}{kC_A^m|_s} = \frac{k}{k_s} u^m = \frac{A_0 e^{-\frac{E_a}{R_g T}}}{A_0 e^{-\frac{E_a}{R_g T_s}}} u^m = \frac{e^{-\frac{E_a}{R_g T}}}{e^{-\frac{E_a}{R_g T_s}}} u^m \quad (A-11)$$

$$\mathfrak{R}_A = e^{-\frac{E_a}{R_g T} + \frac{E_a}{R_g T_s}} u^m = e^{-\frac{E_a}{R_g T_s} \left(\frac{1}{\theta} \right) + \frac{E_a}{R_g T_s}} u^m = e^{\frac{E_a}{R_g T_s} \left[1 - \frac{1}{\theta} \right]} u^m$$

Además, si se define el siguiente parámetro adimensional:

Número de Arrhenius

$$\gamma = \frac{E_a}{R_g T_s} \quad (A-12)$$

se puede llegar fácilmente a la expresión adimensional del término de velocidad de reacción.

$$\mathfrak{R}_A = e^{\gamma \left(\frac{\theta-1}{\theta} \right)} u^m \quad (A-13)$$

APÉNDICE B

OBTENCIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN ADIMENSIONALES

Para obtener una expresión que relacione a la concentración y a la temperatura, partimos de la Ec. (2.10), a la que multiplicamos por $1/\beta$, por lo que se obtiene:

$$\left\{ \frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{d\left(\frac{\theta}{\beta}\right)}{d\xi} \right) \right\} = -\phi_0^2 \mathfrak{R}_A \quad (B-1)$$

Sumando las Ecs. (2.11) y (B-1), se obtiene:

$$\left\{ \frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{d\left(u + \left(\frac{\theta}{\beta}\right)\right)}{d\xi} \right) \right\} = 0 \quad (B-1a)$$

Integrando la ecuación anterior:

$$\frac{d\left(u + \left(\frac{\theta}{\beta}\right)\right)}{d\xi} = 0 \quad (B-1b)$$

Tras una nueva integración desde la superficie a cualquier otra posición en la pastilla, se obtiene:

$$\left[u + \frac{\theta}{\beta} \right]_{\xi=\xi}^{\xi=1} = 0 \quad (B-1d)$$

RELACIÓN ENTRE TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN.

De donde se obtiene la relación entre u y θ :

$$\begin{aligned}(1-u) + \frac{1}{\beta}(1-\theta) &= 0 \\ \theta &= 1 + \beta(1-u)\end{aligned}\tag{B-2}$$

TÉRMINO DE VELOCIDAD DE REACCIÓN EN TÉRMINOS DE UNA SOLA VARIABLE.

Con la expresión anterior *Ec. (B-2)*, se puede describir el término de velocidad de reacción, es decir:

$$\mathfrak{R}_A = e^{\gamma \left(\frac{-\beta(u-1)}{1-\beta(u-1)} \right)} u^m\tag{B-3}$$

APÉNDICE C

LINEALIZACIÓN DEL TÉRMINO DE REACCIÓN.

La metodología de linealización está basado en una expansión en series de Taylor alrededor de las condiciones de la superficie, esto es:

$$\mathfrak{R}_A = \mathfrak{R}_A|_s + \left(\frac{d\mathfrak{R}_A}{du} \right)_s (u - u_s) + \left(\frac{d^2\mathfrak{R}_A}{du^2} \right)_s (u - u_s)^2 + \dots \quad (C-1)$$

donde el subíndice s representa el valor en la superficie de la pastilla catalítica.

Sí la serie es truncada hasta su segundo término, y se utiliza una expresión cinética como la expresada en la *Ec. (2.2)*, entonces se tiene:

$$\begin{aligned} \mathfrak{R}_A|_s &= e^{\gamma \left(\frac{-\beta(u_s-1)}{1-\beta(u_s-1)} \right)} u_s^m = 1 & (C-1a) \\ \left[\frac{d\mathfrak{R}_A}{du} \right]_s &= \left\{ -\gamma\beta u^m \left[\frac{1}{[1-\beta(u-1)]^2} \right] e^{\gamma \left[\frac{-\beta(u-1)}{1-\beta(u-1)} \right]} + m u^{m-1} e^{\gamma \left[\frac{-\beta(u-1)}{1-\beta(u-1)} \right]} \right\}_s \\ \left[\frac{d\mathfrak{R}_A}{du} \right]_s &= m - \gamma\beta \end{aligned}$$

Por lo tanto el término ve velocidad de reacción linealizada es:

$$\mathfrak{R}_A = 1 - \frac{1}{\beta} (\gamma - m\beta)(u - 1) \quad (C-2)$$

ECUACIÓN DIFERENCIAL LINEAL.

Sustituyendo la *Ec. (C-2)* en la *Ec. (2.10)* se obtiene:

$$\left\{ \frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{du}{d\xi} \right) \right\} = \phi_0^2 (1 + (m - \gamma\beta)(u - 1)) \quad (C-3)$$

que junto con las condiciones de frontera *Ecs.* (2.12) y (2.14), forman un problema lineal de valores a la frontera.

APÉNDICE D

SOLUCIÓN DEL PROBLEMA LINEAL DE VALORES A LA FRONTERA EN COORDENADAS CILÍNDRICAS ($\alpha = 1$).

SOLUCIÓN HOMOGÉNEA.

Aquí la ecuación diferencial homogénea a resolver es:

Caso en que $\lambda^2 = -\beta\psi$ o' $-\beta\psi > 0$

$$\left\{ \xi^2 \frac{d^2 u}{d\xi^2} + \xi \frac{du}{d\xi} + \xi^2 \lambda^2 u \right\} = 0 \quad (D-1)$$

Cuya solución⁵ es:

$$u_c = AJ_0(\lambda\xi) + BY_0(\lambda\xi) \quad (D-1)$$

Caso en que $\lambda^2 = \beta\psi$ o' $-\beta\psi < 0$

La ecuación diferencial a resolver es:

$$\left\{ \xi^2 \frac{d^2 u}{d\xi^2} + \xi \frac{du}{d\xi} - \xi^2 \lambda^2 u \right\} = 0 \quad (D-3)$$

Cuya solución⁶ es:

$$u_c = AI_0(\lambda\xi) + BK_0(\lambda\xi) \quad (D-4)$$

SOLUCIÓN PARTICULAR.

⁵ Métodos Matemáticos aplicados a la Ingeniería Química (2001), J. A. Ochoa.

⁶ Ob.cit.

A través de la observación de la ecuación diferencial, se puede apreciar que $u = cte.$ es una solución a la ecuación diferencial *Ec. (2.23)*.

Caso en que $\lambda^2 = -\beta\psi$ o' $-\beta\psi > 0$

$$\xi^2 \frac{d^2c}{d\xi^2} + \xi \frac{dc}{d\xi} + \lambda^2 \xi^2 c = \xi^2 [\phi^2 + \lambda^2] \quad (D-5)$$

$$u_p = c = \left(\frac{\phi_0}{\lambda} \right)^2 + 1$$

Caso en que $\lambda^2 = \beta\psi$ o' $-\beta\psi < 0$

$$\xi^2 \frac{d^2c}{d\xi^2} + \xi \frac{dc}{d\xi} - \lambda^2 \xi^2 c = \xi^2 (\phi^2 - \lambda^2) \quad (D-6)$$

$$u_p = c = 1 - \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2$$

SOLUCIÓN GENERAL.

De esta forma, la solución general al problema de valores a la frontera descrito por las *Ecs. (2.23), (2.12) y (2.14)*, es:

Caso en que $\lambda^2 = -\beta\psi$ o' $-\beta\psi > 0$

$$u = AJ_0(\lambda\xi) + BY_0(\lambda\xi) + \left(\frac{\phi_0}{\lambda} \right)^2 + 1 \quad (D-7)$$

Caso en que $\lambda^2 = \beta\psi$ o' $-\beta\psi < 0$

$$u = AI_0(\lambda\xi) + BK_0(\lambda\xi) + 1 - \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \quad (D-8)$$

CUMPLIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE FRONTERA.

Caso en que $\lambda^2 = -\beta\psi$ ó $-\beta\psi > 0$

Aplicando condiciones de frontera:

En $\xi = 0$

$$\text{Definido} = AJ_0(0) + BY_0(0) + \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 + 1$$

De donde $B = 0$, por lo tanto:

$$u = AJ_0(\lambda\xi) + \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 + 1$$

En $\xi = 1$

$$1 = AJ_0(\lambda) + \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 + 1$$

$$A = -\frac{1}{J_0(\lambda)} \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2$$

Por lo tanto:

$$u = -\left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2 \frac{J_0(\lambda\xi)}{J_0(\lambda)} + \left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2 + 1$$

$$u = \left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2 \left\{ 1 - \frac{J_0(\lambda\xi)}{J_0(\lambda)} \right\} + 1 \quad (D-9)$$

Caso en que $\lambda^2 = \beta\psi$ ó $-\beta\psi < 0$

Aplicando condiciones de frontera:

En $\xi = 0$

$$\text{Definido} = AI_0(0) + BK_0(0) - \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 + 1$$

De donde $B = 0 \therefore$

$$u = AI_0(\lambda\xi) + 1 - \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2$$

En $\xi = 1$

$$1 = AI_0(\lambda\xi) + 1 - \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2$$

$$A = \frac{1}{I_0(\lambda)} \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2$$

Por lo tanto:

$$u = \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \frac{I_0(\lambda\xi)}{I_0(\lambda)} + 1 - \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2$$

$$u = \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \left\{ \frac{I_0(\lambda\xi)}{I_0(\lambda)} - 1 \right\} + 1 \quad (D-10)$$

SOLUCIÓN DEL PROBLEMA LINEAL DE VALORES A LA FRONTERA EN COORDENADAS ESFÉRICAS ($\alpha = 2$).

SOLUCIÓN HOMOGÉNEA.

Cuando $\alpha = 2$, por tanto la Ec. (2.24) toma la forma:

$$\left\{ \xi^2 \frac{d^2 u}{d\xi^2} + 2\xi \frac{du}{d\xi} - \xi^2 \beta \psi u \right\} = 0 \quad (D-11)$$

Si los siguientes parámetros toman los siguientes valores⁷:

$$q = 1; \quad b = 0; \quad a = 2; \quad c = 0; \quad d = -\beta\psi$$

Entonces:

$$\zeta = -\frac{1}{2}; \quad B = 0; \quad \lambda = \sqrt{|-\beta\psi|}; \quad \nu = \frac{1}{2}$$

Y la solución es:

$$u_c = \xi^{-\frac{1}{2}} Z_{\frac{1}{2}}(\lambda\xi) \quad (D-12)$$

Con:

$$Z_{\frac{1}{2}}(\lambda\xi) = C_1 J_{\frac{1}{2}}(\lambda\xi) + C_2 J_{-\frac{1}{2}}(\lambda\xi); \quad \text{cuando } -\beta\psi > 0 \quad (D-13)$$

$$Z_{\frac{1}{2}}(\lambda\xi) = C_1 I_{\frac{1}{2}}(\lambda\xi) + C_2 I_{-\frac{1}{2}}(\lambda\xi); \quad \text{cuando } -\beta\psi < 0$$

De esta forma también tenemos dos casos:

Caso en que $\lambda^2 = -\beta\psi$ o' $-\beta\psi > 0$

$$u_c = C_1 \xi^{-\frac{1}{2}} J_{\frac{1}{2}}(\lambda\xi) + C_2 \xi^{-\frac{1}{2}} J_{-\frac{1}{2}}(\lambda\xi) \quad (D-14)$$

Caso en que $\lambda^2 = \beta\psi$ o' $-\beta\psi < 0$

$$u_c = C_1 \xi^{-\frac{1}{2}} I_{\frac{1}{2}}(\lambda\xi) + C_2 \xi^{-\frac{1}{2}} I_{-\frac{1}{2}}(\lambda\xi) \quad (D-15)$$

Para rescribir las Ecs. (D-14) y (D-15) en términos de funciones trigonométricas, hacemos uso de las identidades:

⁷ Notas de Ecuaciones Diferenciales Parciales, J. A. Ochoa, p.138.

$$\begin{aligned}
 J_{\frac{1}{2}}(\lambda\xi) &= \sqrt{\frac{2}{\pi\lambda\xi}} \text{Sen}(\lambda\xi) \\
 J_{-\frac{1}{2}}(\lambda\xi) &= \sqrt{\frac{2}{\pi\lambda\xi}} \text{Cos}(\lambda\xi) \\
 I_{\frac{1}{2}}(\lambda\xi) &= \sqrt{\frac{2}{\pi\lambda\xi}} \text{Senh}(\lambda\xi) \\
 I_{-\frac{1}{2}}(\lambda\xi) &= \sqrt{\frac{2}{\pi\lambda\xi}} \text{Cosh}(\lambda\xi)
 \end{aligned}
 \tag{D-16}$$

Caso en que $\lambda^2 = -\beta\psi$ o' $-\beta\psi > 0$

$$u_c = A_1 \frac{\text{Sen}(\lambda\xi)}{\xi} + A_2 \frac{\text{Cos}(\lambda\xi)}{\xi}
 \tag{D-17}$$

Caso en que $\lambda^2 = \beta\psi$ o' $-\beta\psi < 0$

$$u_c = A_1 \frac{\text{Senh}(\lambda\xi)}{\xi} + A_2 \frac{\text{Cosh}(\lambda\xi)}{\xi}
 \tag{D-18}$$

SOLUCIÓN PARTICULAR.

A través de la observación de la ecuación diferencial, se puede apreciar que $u = cte.$ es una solución a la ecuación diferencial Ec. (2.23).

Caso en que $\lambda^2 = -\beta\psi$ o' $-\beta\psi > 0$

$$\begin{aligned}
 \xi^2 \frac{d^2c}{d\xi^2} + 2\xi \frac{dc}{d\xi} + \lambda^2 \xi^2 c &= \xi^2 (\phi^2 + \lambda^2) \\
 u_p = c &= \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 + 1
 \end{aligned}
 \tag{D-19}$$

Caso en que $\lambda^2 = \beta\psi$ o' $-\beta\psi < 0$

$$\begin{aligned}
 \xi^2 \frac{d^2c}{d\xi^2} + 2\xi \frac{dc}{d\xi} - \lambda^2 \xi^2 c &= \xi^2 (\phi^2 - \lambda^2) \\
 u_p = c &= -\left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 + 1
 \end{aligned}
 \tag{D-20}$$

SOLUCIÓN GENERAL.

De esta forma, la solución general al problema de valores a la frontera descrito por las Ecs. (2.23), (2.12) y (2.14), es:

Caso en que $\lambda^2 = -\beta\psi$ o' $-\beta\psi > 0$

$$u = A \frac{\text{Sen}(\lambda\xi)}{\xi} + B \frac{\text{Cos}(\lambda\xi)}{\xi} + \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 + 1 \quad (D-21)$$

Caso en que $\lambda^2 = \beta\psi$ o' $-\beta\psi < 0$

$$u = A \frac{\text{Senh}(\lambda\xi)}{\xi} + B \frac{\text{Cosh}(\lambda\xi)}{\xi} + 1 - \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \quad (D-22)$$

CUMPLIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE FRONTERA.

Caso en que $\lambda^2 = -\beta\psi$ o' $-\beta\psi > 0$

Aplicando condiciones de frontera:

En $\xi = 0$

$$\text{Definido} = A \frac{\text{Sen}(0)}{0} + B \frac{\text{Cos}(0)}{0} + \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 + 1$$

De donde $B = 0$ ∴

$$u = A \frac{\text{Sen}(\lambda\xi)}{\xi} + \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 + 1$$

En $\xi = 1$

$$1 = A \operatorname{Sen}(\lambda) + \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 + 1$$

entonces:

$$A = -\frac{1}{\operatorname{Sen}(\lambda)} \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} u &= -\left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \frac{\operatorname{Sen}(\lambda\xi)}{\operatorname{Sen}(\lambda)\xi} + \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 + 1 \\ u &= \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \left\{ 1 - \frac{\operatorname{Sen}(\lambda\xi)}{\operatorname{Sen}(\lambda)\xi} \right\} + 1 \end{aligned} \quad (D-23)$$

Caso en que $\lambda^2 = \beta\psi$ o' $-\beta\psi < 0$

Aplicando condiciones de frontera:

En $\xi = 0$

$$\text{Definido} = A \frac{\operatorname{Senh}(0)}{0} + B \frac{\operatorname{Cosh}(0)}{0} + 1 - \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2$$

De donde $B = 0 \quad \therefore$

$$u = A \frac{\operatorname{Senh}(\lambda\xi)}{\xi} + 1 - \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2$$

En $\xi = 1$

$$1 = A \operatorname{Senh}(\lambda) + 1 - \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2$$

entonces:

$$A = \frac{1}{\operatorname{Senh}(\lambda)} \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2$$

Por lo tanto:

$$u = \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \frac{\text{Senh}(\lambda\xi)}{\text{Senh}(\lambda)\xi} + 1 - \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2$$
$$u = 1 + \left(\frac{\phi^2}{\psi}\right) \left\{ \frac{\text{Senh}(\lambda\xi)}{\text{Senh}(\lambda)\xi} - 1 \right\} \quad (D-24)$$

APÉNDICE E

FACTOR DE EFECTIVIDAD PARA GEOMETRÍAS CILÍNDRICA Y ESFÉRICA.

FACTOR DE EFECTIVIDAD PARA UNA PASTILLA CATALÍTICA CILÍNDRICA ($\alpha = 1$).

$$\eta = \frac{1}{v_p} \int_A \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \hat{\mathfrak{R}}_A \xi^\alpha d\xi dA \quad (E-1)$$

$$\eta = \frac{1}{v_p} \int_A \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \hat{\mathfrak{R}}_A \xi d\xi dA = \frac{1}{v_p} \int_0^1 \int_0^\pi \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \hat{\mathfrak{R}}_A \xi d\xi dz d\theta \quad (E-2)$$

$$\eta = \frac{1}{v_p} \int_0^\pi d\theta \int_0^1 dz \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \hat{\mathfrak{R}}_A \xi d\xi = \pi \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \hat{\mathfrak{R}}_A \xi d\xi \quad (E-3)$$

donde :

$$v_p = \int_0^\pi \int_0^1 \int_0^1 \xi d\xi dz d\theta = \frac{\pi}{2}$$

Como $\tilde{\mathfrak{R}}_A$ en su forma linealizada es:

$$\tilde{\mathfrak{R}}_A = 1 + (m - \gamma\beta)(u - 1) \quad (E-4)$$

$$\eta = 2 \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \{1 + (m - \gamma\beta)(u - 1)\} \xi d\xi \quad (E-5)$$

$$\eta = 2 \left\{ \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \xi d\xi + (m - \gamma\beta) \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} (u - 1) \xi d\xi \right\} \quad (E-6)$$

Como la expresión explícita para el perfil de concentración para una pastilla catalítica cilíndrica es:

Caso en que $\lambda^2 = -\beta\psi$ o' $-\beta\psi > 0$

$$u = \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \left\{ 1 - \frac{J_0(\lambda\xi)}{J_0(\lambda)} \right\} + 1$$

$$(u-1) = \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \left\{ 1 - \frac{J_0(\lambda\xi)}{J_0(\lambda)} \right\}$$
(E-7)

Caso en que $\lambda^2 = \beta\psi$ o' $-\beta\psi < 0$

$$u = \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \left\{ \frac{I_0(\lambda\xi)}{I_0(\lambda)} - 1 \right\} + 1$$

$$(u-1) = \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \left\{ \frac{I_0(\lambda\xi)}{I_0(\lambda)} - 1 \right\}$$
(E-8)

de esta forma:

Caso en que $\lambda^2 = -\beta\psi$ o' $-\beta\psi > 0$

$$\eta = 2 \left\{ \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \xi d\xi + (m-\gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \left\{ 1 - \frac{J_0(\lambda\xi)}{J_0(\lambda)} \right\} \xi d\xi \right\}$$

$$\eta = 2 \left\{ \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \xi d\xi + (m-\gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \left[\int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \xi d\xi - \left(\frac{1}{J_0(\lambda)}\right) \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} J_0(\lambda\xi) \xi d\xi \right] \right\}$$

$$\eta = 2 \left\{ \frac{1}{2} \xi^2 \Big|_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} + (m-\gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \left[\frac{1}{2} \xi^2 \Big|_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} - \left(\frac{1}{J_0(\lambda)}\right) \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} J_0(\lambda\xi) \xi d\xi \right] \right\}$$

$$\eta = 2 \left\{ \frac{1}{2} (1-\xi_c^2) + (m-\gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda}\right)^2 \left[\frac{1}{2} (1-\xi_c^2) - \left(\frac{1}{J_0(\lambda)}\right) \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} J_0(\lambda\xi) \xi d\xi \right] \right\}$$

$$\eta = 2 \left\{ \frac{1}{2}(1 - \xi_c^2) + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left[\frac{1}{2}(1 - \xi_c^2) - \left(\frac{1}{\lambda J_0(\lambda)} \right) (J_1(\lambda\xi)\xi)_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \right] \right\}$$

$$\eta = 2 \left\{ \left(\frac{1}{2} \right) (1 - \xi_c^2) + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left[\left(\frac{1}{2} \right) (1 - \xi_c^2) - \left(\frac{J_1(\lambda) - J_1(\lambda\xi_c)\xi_c}{\lambda J_0(\lambda)} \right) \right] \right\}$$

$$\eta = 1 - \xi_c^2 + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left[1 - \xi_c^2 - 2 \left(\frac{J_1(\lambda) - J_1(\lambda\xi_c)\xi_c}{\lambda J_0(\lambda)} \right) \right]$$

Si el radio crítico se encuentra en el centro de la pastilla catalítica, entonces:

$$\eta = 1 + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left[1 - 2 \left(\frac{J_1(\lambda)}{\lambda J_0(\lambda)} \right) \right] \quad (E-9)$$

Caso en que $\lambda^2 = \beta\psi$ o' $-\beta\psi < 0$

$$\eta = 2 \left\{ \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \xi d\xi + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \left\{ \frac{I_0(\lambda\xi)}{I_0(\lambda)} - 1 \right\} \xi d\xi \right\}$$

$$\eta = 2 \left\{ \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \xi d\xi + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left[\left(\frac{1}{I_0(\lambda)} \right) \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} I_0(\lambda\xi)\xi d\xi - \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \xi d\xi + \right] \right\}$$

$$\eta = 2 \left\{ \frac{1}{2} \xi^2 \Big|_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left[\left(\frac{1}{I_0(\lambda)} \right) \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} I_0(\lambda\xi)\xi d\xi - \frac{1}{2} \xi^2 \Big|_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \right] \right\}$$

$$\eta = 2 \left\{ \frac{1}{2}(1 - \xi_c^2) + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left[\left(\frac{1}{I_0(\lambda)} \right) \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} I_0(\lambda\xi)\xi d\xi - \frac{1}{2}(1 - \xi_c^2) \right] \right\}$$

$$\eta = 2 \left\{ \frac{1}{2}(1 - \xi_c^2) + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left[\left(\frac{1}{\lambda J_0(\lambda)} \right) (I_1(\lambda\xi)\xi)_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} - \frac{1}{2}(1 - \xi_c^2) \right] \right\}$$

$$\eta = 2 \left\{ \frac{1}{2}(1 - \xi_c^2) + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left[\left(\frac{I_1(\lambda) - I_1(\lambda \xi_c) \xi_c}{\lambda I_0(\lambda)} \right) - \frac{1}{2}(1 - \xi_c^2) \right] \right\}$$

$$\eta = 1 - \xi_c^2 + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left[2 \left(\frac{I_1(\lambda) - I_1(\lambda \xi_c) \xi_c}{\lambda I_0(\lambda)} \right) - (1 - \xi_c^2) \right]$$

Si el radio crítico se encuentra en el centro de la pastilla catalítica, entonces:

$$\eta = \left\{ 1 + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left[\left(\frac{2}{\lambda} \right) \left(\frac{I_1(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right) - 1 \right] \right\} \quad (E-10)$$

FACTOR DE EFECTIVIDAD PARA UNA PASTILLA CATALÍTICA ESFÉRICA ($\alpha = 2$)

$$\eta = \frac{1}{v_p} \int_A \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \hat{\mathfrak{R}}_A \xi^\alpha d\xi dA$$

$$\eta = \frac{1}{v_p} \int_A \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \hat{\mathfrak{R}}_A \xi^2 d\xi dA = \frac{1}{v_p} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \hat{\mathfrak{R}}_A \xi^2 \text{Sen}(\theta) d\xi d\phi d\theta \quad (E-11)$$

$$\eta = \frac{1}{v_p} \int_0^\pi \text{Sen}(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \hat{\mathfrak{R}}_A \xi^2 d\xi \quad (E-12)$$

donde :

$$v = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^1 \xi d\xi \text{Sen}(\theta) d\theta d\phi = \frac{4\pi}{3}$$

Como $\tilde{\mathfrak{R}}_A$ en su forma linealizada es:

$$\tilde{\mathfrak{R}}_A = 1 + (m - \gamma\beta)(u - 1)$$

$$\eta = 3 \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \{1 + (m - \gamma\beta)(u - 1)\} \xi^2 d\xi \quad (E-13)$$

$$\eta = 3 \left\{ \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \xi d\xi + (m - \gamma\beta) \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} (u-1) \xi d\xi \right\} \quad (E-14)$$

Como la expresión explícita para el perfil de concentración para una pastilla catalítica cilíndrica es:

Caso en que $\lambda^2 = -\beta\psi$ o' $-\beta\psi > 0$

$$(u-1) = \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left\{ 1 - \frac{\text{Sen}(\lambda\xi)}{\xi \text{Sen}(\lambda)} \right\} \quad (E-15)$$

Caso en que $\lambda^2 = \beta\psi$ o' $-\beta\psi < 0$

$$(u-1) = \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left\{ \frac{\text{Senh}(\lambda\xi)}{\xi \text{Senh}(\lambda)} - 1 \right\} \quad (E-16)$$

de esta forma:

Caso en que $\lambda^2 = -\beta\psi$ o' $-\beta\psi > 0$

$$\eta = 3 \left\{ \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \xi^2 d\xi + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \left\{ 1 - \frac{\text{Sen}(\lambda\xi)}{\xi \text{Sen}(\lambda)} \right\} \xi^2 d\xi \right\}$$

$$\eta = 3 \left\{ \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \xi^2 d\xi + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left\{ \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \xi^2 d\xi - \left(\frac{1}{\text{Sen}(\lambda)} \right) \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \text{Sen}(\lambda\xi) \xi d\xi \right\} \right\}$$

$$\eta = 3 \left\{ \frac{1}{3} \xi^3 \Big|_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left\{ \frac{1}{3} \xi^3 \Big|_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} - \left(\frac{1}{\text{Sen}(\lambda)} \right) \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \text{Sen}(\lambda\xi) \xi d\xi \right\} \right\}$$

$$\eta = 3 \left\{ \frac{1}{3} (1 - \xi_c^3) + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left\{ \frac{1}{3} (1 - \xi_c^3) - \left(\frac{1}{\text{Sen}(\lambda)} \right) \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \text{Sen}(\lambda\xi) \xi d\xi \right\} \right\}$$

$$\eta = 1 - \xi_c^3 + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left\{ 1 - \xi_c^3 + \left(\frac{3}{\lambda^2} \right) \left[\frac{\lambda}{\text{Tan}(\lambda)} - \left(\frac{\xi_c \lambda \text{Cos}(\lambda \xi_c) - \text{Sen}(\lambda \xi_c)}{\text{Sen}(\lambda)} \right) - 1 \right] \right\}$$

Si el radio crítico se encuentra en el centro de la pastilla catalítica, entonces:

$$\eta = 1 + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left\{ 1 + \left(\frac{3}{\lambda^2} \right) \left(\frac{\lambda}{\text{Tan}(\lambda)} - 1 \right) \right\}$$

Caso en que $\lambda^2 = \beta\psi$ o' $-\beta\psi < 0$

$$\eta = 3 \left\{ \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \xi^2 d\xi + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \left\{ \frac{\text{Senh}(\lambda \xi)}{\xi \text{Senh}(\lambda)} - 1 \right\} \xi^2 d\xi \right\}$$

$$\eta = 3 \left\{ \frac{1}{3} \xi^3 \Big|_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left\{ \left(\frac{1}{\text{Senh}(\lambda)} \right) \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \text{Senh}(\lambda \xi) \xi d\xi - \frac{1}{3} \xi^3 \Big|_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \right\} \right\}$$

$$\eta = 3 \left\{ \frac{1}{3} (1 - \xi_c^3) + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left\{ \left(\frac{1}{\text{Senh}(\lambda)} \right) \int_{\xi=\xi_c}^{\xi=1} \text{Senh}(\lambda \xi) \xi d\xi - \frac{1}{3} (1 - \xi_c^3) \right\} \right\}$$

$$\eta = 1 - \xi_c^3 + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left\{ \left(\frac{3}{\lambda^2} \right) \left[\frac{\lambda}{\text{Tanh}(\lambda)} + \left(\frac{\text{Senh}(\lambda \xi_c) - \xi_c \lambda \text{Cosh}(\lambda \xi_c)}{\text{Senh}(\lambda)} \right) - 1 \right] \right\} + \xi_c^3 - 1$$

Si el radio crítico se encuentra en el centro de la pastilla catalítica, entonces:

$$\eta = 1 + (m - \gamma\beta) \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \left\{ \left(\frac{3}{\lambda^2} \right) \left[\frac{\lambda}{\text{Tanh}(\lambda)} - 1 \right] - 1 \right\}$$

APÉNDICE F

LINEALIZACIÓN EN DOS PUNTOS DEL TÉRMINO DE REACCIÓN.

Partiendo de:

$$\frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{du}{d\xi} \right) = \phi^2 \mathfrak{R}_A \quad (F-1)$$

Condiciones de frontera:

En $\xi = 0$

$$\frac{du}{d\xi} = 0 \text{ o } u \text{ es finita} \quad (F-2)$$

En $\xi = 1$

$$u = 1 \quad (F-3)$$

donde:

$$\mathfrak{R}_A = e^{\gamma \left[\frac{-\beta(u-1)}{1-\beta(u-1)} \right]} u^m$$

la linealización en los dos puntos ($\xi = 1$ y $\xi = \left(\frac{\xi_c}{2} \right) = \xi_{1/2}$), es como sigue:

Linealización en el punto $\xi = 1$.

$$\hat{\mathfrak{R}}'_A = \hat{\mathfrak{R}}_A \Big|_{\xi=1} + \left(\frac{d\mathfrak{R}_A}{du} \right)_{\xi=1} (u - u \Big|_{\xi=1}) \quad (F-4)$$

Linealización en el punto $\xi = \xi_{1/2}$.

$$\hat{\mathfrak{R}}_A'' = \hat{\mathfrak{R}}_A \Big|_{\xi=\xi_{1/2}} + \left(\frac{d\mathfrak{R}_A}{du} \right)_{\xi=\xi_{1/2}} \left(u - u \Big|_{\xi=\xi_{1/2}} \right) \quad (F-5)$$

donde:

$$\left(\frac{d\mathfrak{R}_A}{du} \right) = \mathfrak{R}_A \left\{ \frac{m}{u} - \frac{\gamma\beta}{[1-\beta(u-1)]^2} \right\} \quad (F-6)$$

De esta forma, la expresión general para linealizar la velocidad de reacción en algún punto ξ_0 es:

$$\hat{\mathfrak{R}}_A^i = \mathfrak{R}_A \Big|_{\xi=\xi_0} \left\{ 1 + \frac{m}{u} - \frac{\gamma\beta}{[1-\beta(u-1)]^2} \right\}_{\xi=\xi_0} (u - u_0) \quad (F-7)$$

donde $u_0 = u \Big|_{\xi=\xi_0}$.

En particular para el punto de linealización en $\xi = 1$ (*punto I*):

$$\hat{\mathfrak{R}}_A^I = 1 + (m - \gamma\beta)(u - 1) \quad (F-8)$$

Para el punto de linealización en $\xi = \xi_{1/2}$ (*punto II*):

$$\hat{\mathfrak{R}}_A^{II} = \mathfrak{R}_A \Big|_{\xi=\xi_{1/2}} \left\{ 1 + \frac{m}{u_{1/2}} - \frac{\gamma\beta}{[1-\beta(u-1)]^2} \right\} (u - u_{1/2}) \quad (F-9)$$

donde $u_{1/2} = u \Big|_{\xi=\xi_{1/2}}$.

De esta forma se generan dos problemas lineales de valor a la frontera. Uno de ellos válido en la región $\xi_{1/2} < \xi \leq 1$ (*problema I*) y el otro válido en la región $\xi_c \leq \xi < \xi_{1/2}$ (*problema II*).

Problema I:

$$\frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{du^I}{d\xi} \right) = \phi^2 \hat{\mathfrak{R}}_A^I \quad \xi_{1/2} < \xi \leq 1 \quad (F-10a)$$

condiciones de frontera:

$$\text{En } \xi = 1 \quad u' = 1 \quad (F-10b)$$

$$\text{En } \xi = \xi_{1/2} \quad u' = u'' \text{ y } u' = u_{1/2}$$

Con $\hat{\mathcal{R}}'_A$ dado por la Ec. (F- 8).

Problema II:

$$\frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{du''}{d\xi} \right) = \phi^2 \hat{\mathcal{R}}''_A \quad \xi_c \leq \xi < \xi_{1/2} \quad (F-11a)$$

condiciones de frontera:

$$\text{En } \xi = \xi_{1/2} \quad \left(\frac{du'}{d\xi} \right) \Big|_{\xi_{1/2}} = \left(\frac{du''}{d\xi} \right) \Big|_{\xi_{1/2}} \text{ y } u' = u_{1/2} \quad (F-11b)$$

$$\text{En } \xi = \xi_c \quad u'' = 0$$

con $\hat{\mathcal{R}}''_A$ dado por la Ec. (F- 9). Además si se define el siguiente parámetro:

$$\psi_i = -\phi^2 \left(\frac{d\hat{\mathcal{R}}_A^i}{d\theta} \right) \Big|_{\xi=\xi_i} \quad (F-12a)$$

como:

$$\theta = 1 + \beta(1 - u)$$

$$d\theta = -\beta du$$

$$\psi_i = \frac{\phi^2}{\beta} \left(\frac{d\hat{\mathcal{R}}_A^i}{du} \right) \Big|_{\xi=\xi_i} \quad (F-12b)$$

además sí se define el siguiente parámetro:

$$\lambda_i^2 = |-\beta\psi_i| \quad (F-13)$$

tenemos:

$$\lambda_i^2 = -\beta\psi_i \text{ sí } -\beta\psi_i > 0$$

$$\lambda_i^2 = \beta\psi_i \text{ sí } -\beta\psi_i < 0$$

De acuerdo a la Ecs. (F- 8) y (F- 12b), el primero de los dos problemas resultantes de la linealización en dos puntos, se pueden describir como sigue:

$$\lambda_i^2 = -\beta\psi_i \text{ ó } -\beta\psi_i > 0$$

Problema I:

$$\frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{du^I}{d\xi} \right) + \lambda_i^2 u = \phi^2 + \lambda_i^2 \quad \xi_{1/2} < \xi \leq 1 \quad (F-14a)$$

condiciones de frontera:

$$\text{En } \xi = 1 \quad u^I = 1 \quad (F-14b)$$

$$\text{En } \xi = \xi_{1/2} \quad u^I = u^{II} \text{ y } u^I = u_{1/2}$$

Se ha visto con anterioridad que el problema de valores a la frontera tiene como solución la siguiente expresión:

$$u^I = A_1 \text{Sen}(\lambda_i \xi) + B_1 \text{Cos}(\lambda_i \xi) + \left(\frac{\phi}{\lambda_i} \right)^2 + 1$$

Aplicando las condiciones de frontera, se llega a:

$$u' = \left\{ \left(u_{\frac{1}{2}} - 1 \right) - \left(\frac{\phi}{\lambda_I} \right)^2 \left(1 - \frac{\text{Cos}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}})}{\text{Cos}(\lambda_I)} \right) \right\} \left\{ \frac{\text{Sen}(\lambda_I \xi) - \text{Tan}(\lambda_I) \text{Cos}(\lambda_I \xi)}{\text{Sen}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}}) - \text{Tan}(\lambda_I) \text{Cos}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}})} \right\} + \left(\frac{\phi}{\lambda_I} \right)^2 \left(1 - \frac{\text{Cos}(\lambda_I \xi)}{\text{Cos}(\lambda_I)} \right) + 1 \quad (F-15)$$

Problema II:

$$\frac{1}{\xi^\alpha} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^\alpha \frac{du''}{d\xi} \right) + \lambda_{II}^2 u = \phi^2 \mathfrak{R}_A \Big|_{\xi_{\frac{1}{2}}} + \lambda_{II}^2 u_{\frac{1}{2}} \quad \xi_c \leq \xi < \xi_{\frac{1}{2}} \quad (F-16a)$$

La solución para (F- 16a) es:

$$u'' = A_2 \text{Sen}(\lambda_{II} \xi) + B_2 \text{Cos}(\lambda_{II} \xi) + \left(\frac{\phi}{\lambda} \right)^2 \mathfrak{R}_A \Big|_{\xi_{\frac{1}{2}}} + u_{\frac{1}{2}}$$

Aplicando las condiciones de frontera, se tiene:

$$u'' = \left\{ \frac{u_{\frac{1}{2}} + \left[\left(\frac{\phi}{\lambda_{II}} \right)^2 \mathfrak{R}_A \Big|_{\xi_{\frac{1}{2}}} + u_{\frac{1}{2}} \right] [1 - \text{Cos}(\lambda_{II} \xi_{\frac{1}{2}})]}{\text{Sen}(\lambda_{II} \xi_{\frac{1}{2}})} \right\} \text{Sen}(\lambda_{II} \xi) - \left[\left(\frac{\phi}{\lambda_{II}} \right)^2 \mathfrak{R}_A \Big|_{\xi_{\frac{1}{2}}} + u_{\frac{1}{2}} \right] [1 - \text{Cos}(\lambda_{II} \xi)] \quad (F-17)$$

donde $u_{\frac{1}{2}}$ es el valor de la concentración, en la posición que escogimos para realizar el segundo punto de linealización y se encuentra resolviendo la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
 & (\lambda_I) u_{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{\text{Cos}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}}) + \text{Tan}(\lambda_I) \text{Sen}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}})}{\text{Sen}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}}) - \text{Tan}(\lambda_I) \text{Cos}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}})} \right\} - \\
 & \lambda_{II} u_{\frac{1}{2}} \left\{ \text{Cot}(\lambda_{II} \xi_{\frac{1}{2}}) \left\{ 1 + [1 - \text{Cos}(\lambda_{II} \xi_{\frac{1}{2}})] \right\} + \text{Sen}(\lambda_{II} \xi_{\frac{1}{2}}) + \frac{1}{\lambda_{II}} \right\} = \\
 & \Re_A |_{\xi_{\frac{1}{2}}} \left\{ \lambda_{II} \left(\frac{\phi}{\lambda_{II}} \right)^2 \right\} \left\{ [1 - \text{Cos}(\lambda_{II} \xi_{\frac{1}{2}})] [\text{Cot}(\lambda_{II} \xi_{\frac{1}{2}})] + \text{Sen}(\lambda_{II} \xi_{\frac{1}{2}}) + \frac{1}{\lambda_{II}} \right\} + \\
 & (\lambda_I) \left\{ \frac{\text{Cos}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}}) + \text{Tan}(\lambda_I) \text{Sen}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}})}{\text{Sen}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}}) - \text{Tan}(\lambda_I) \text{Cos}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}})} \right\} \left\{ 1 + \left(\frac{\phi}{\lambda_I} \right)^2 \left[1 - \left(\frac{\text{Cos}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}})}{\text{Cos}(\lambda_I)} \right) \right] \right\} - \\
 & \left\{ \left(\frac{\phi}{\lambda_I} \right)^2 \left\{ \frac{\lambda_I \text{Sen}(\lambda_I \xi_{\frac{1}{2}})}{\text{Cos}(\lambda_I)} + 1 \right\} + 1 \right\}
 \end{aligned} \tag{F-18}$$

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bishoff K. B., Effectiveness Factor for General Reaction Rate Forms, A. I. Ch. E. J., No. 11, pp. 351-355 (1965).
- [2] Burhardt Andrzej and Kubaczka Andrzej, Generalization of the effectiveness Factor for any shapes of a catalyst pellet, Chem. Eng. and Pross., Vol. 35, No. 65, pp. 65-74, (1996).
- [3] Carberry J. James, Chemical and Catalytic Reaction Engineering, Ed. Mc Graw Hill (1976).
- [4] Churchill Stuart W., A generalized expression for effectiveness Factor of porous catalyst pellets, A. I. Ch. E. J., Vol. 23, No. 2, pp. 208-210 (March 1977).
- [5] Froment G. F. and Bischoff K. B., Chemical Reactor Analysis and Design, Ed. Willey, (1979).
- [6] Garcia-Ochoa F. and Romero A., The Dead Zone in a Catalyst Particle for Fractional-Order Reactions, A. I. Ch. E. J., Vol. 34, No. 11, pp. 1916-1918 (1988).
- [7] Gottifredi J. C., Gonzo E. E. and Quiroga O. D., Analytical expression for single reaction whit arbitrary kinetics, slab geometry, Chem. Eng. Sci., Vol. 7, pp. 705-713, (1981).
- [8] Gottifredi J. C., Gonzo E. E. and Lemcoff N., Effectiveness Factor and Selectivity estimation for a parallel reaction system, Chem. Eng. Sci., Vol. 21, No. 6, pp. 149-154, (1983).

- [9] Gottifredi J. C., Gonzo E. E. and Romero L. C., Effectiveness Factor and selectivity for parallel catalytic reactions whit Langmuir-Hinshelwood kinetics, Chem. Eng. Sci., Vol. 4, No. 6, pp. 1410- 1413, (1988).
- [10] Goto S. and Ito H., Approximate solutions of effectiveness Factor based on bulk conditions, The Canadian J. of Chem. Eng., Vol. 68, (1990).
- [11] Marroquín de la Rosa J. O., Viveros García T, y Ochoa Tapia J. A., Evaluation of Isothermal Effectiveness Factor for Nonlinear kinetics Using an Approximate Method , Ind. Eng. Chem. Res, No. 37, pp. 3780-3781 (1998).
- [12] Marroquín de la Rosa J. O., Ochoa Tapia J. A., Viveros García T, , Método de Estimación del Factor de Efectividad Isotérmico aplicable a cualquier cinética, Avances en Ing. Quím., Vol. 8, No. 1, pp. 37-43 (1998).
- [13] Marroquín de la Rosa J. O., Viveros García T, y Ochoa Tapia J. A., A linear Approximation Method to evaluate Isothermal Effectiveness Factors, Chem. Eng. Comm., Vol. 174, pp. 53-60 (1999).
- [14] Morales Cabrera M. A., Ochoa Tapia J. A., T, Pérez Cisneros E. S., Factores de Mejora en Membranas Líquidas, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, Mexico D.F., (2000).
- [15] Morales Cabrera M. A., Viveros García Tomas y Ochoa Tapia J. A., Difusión y reacción por deposición de coque, Congreso Iberoamericano de Catalisis, (2002)
- [16] Ochoa Tapia J. A., Métodos Matemáticos Aplicados a la Ingeniería Química, (Septiembre 2001).
- [17] Peterson W. R., Cresswell D. L., A Simple method for the calculation of Effectiveness Factor, Chem. Engng Sci., Vol. 26, pp. 605-616, (1971).

- [18] Petersen E. E., A General Criterion for Diffusion Influence in Chemical Reactions in Porous Solids, Chem. Eng. Sci., No. 20, p. 587 (1965).
- [19] Quixiang Yin and Shaofen Li, Approximate analytical solutions of Effectiveness Factor for parallel catalytic reactions, The Chem. Eng. J., No. 59, pp. 161-167, (1995).
- [20] Quixiang Yin and Shaofen Li, Rational Approximation of the Overall Effectiveness Factor for the Gas- Liquid-Solid Phase Catalytic Reaction, Ind. Eng. Chem., No.34, 3771-3776, (1995) .
- [22] Ross S. L., Introducción a las Ecuaciones diferenciales, Ed. Latinoamericana, (1980).
- [23] Villadsen J. V. y Stewart W. E., Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation, Chem. Engng Sci., Vol. 23, p.1483, (1967).
- [24] Hlaváček V. y Marek M., Modelling of chemical reactor, Non-isothermal zero-order within a porous catalyst particle, Chem. Engng Sci., Vol. 23, pp. 865-880, (1968).
- [25] Petersen E. E., Non-isothermal chemical reaction in porous catalysts, Chem. Engng Sci., Vol. 23, pp. 865-880, (1968).