

**Desarrollo de un modelo matemático para describir la operación
dinámica de la oxidación total de tolueno en un reactor catalítico
de lecho empacado**

Tesis de Maestría

Tristán Esparza Isunza

Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa
Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina
México 09340, D.F. MEXICO
e-mail: tris@xanum.uam.mx

Asesor: Dr. Felipe López Isunza

Junio 16 de 2010



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Desarrollo de un Modelo Matemático
para describir la operación dinámica
de la oxidación total de Tolueno en un
Reactor Catalítico de Lecho Empacado.

Tesis que presenta:
Tristán Esparza Isunza

Para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Asesor: Dr. Felipe López Isunza

México, D .F. Septiembre 2010

RESUMEN

La contaminación Atmosférica, es la presencia de cualquier sustancia en la atmósfera a una concentración lo suficientemente alta, como para producir un efecto indeseable o alterar significativamente el balance natural de cualquier ecosistema. En particular, y debido a que son un subproducto de diversos procesos industriales, los Compuestos Orgánicos Volátiles (VOC) son los principales contaminantes aéreos. Dado que estos son muy abundantes en la atmósfera, existe una imperiosa necesidad de reducir su producción y su presencia, eliminándolos de las diversas corrientes gaseosas que los producen, lo cual ha llevado al desarrollo de varios tipos de procesos, entre los que se encuentra uno, que se describe en este trabajo. El proceso consiste en una secuencia de adsorción-reacción para eliminar los VOC llevándolos hasta su oxidación total. Sin embargo, en este proceso, el reactor opera con una alta sensibilidad paramétrica, por lo que es necesario conocer su comportamiento dinámico para implementar sistemas de control seguros y eficientes, dado que las altas temperaturas dentro del reactor podrían dañar de manera irreversible, tanto a este, como al catalizador.

Una parte de la solución a este problema, consiste en la elaboración de modelos matemáticos adecuados que nos permitan, a través de la simulación del proceso, determinar : las dimensiones del equipo, las condiciones óptimas de operación y que además sugieran el diseño del sistema de control a partir de simulaciones dinámicas a lazo abierto. Con este propósito, en este trabajo se presenta un modelo matemático para estudiar el comportamiento dinámico de un reactor catalítico heterogéneo durante la oxidación total de Tolueno, excluyendo la etapa de adsorción del mismo que es, sin embargo, la que genera el proceso transitorio durante la operación del reactor. El estudio de caso que nos interesa resulta de la operación en estado no estacionario debido a cambios en la concentración y temperatura de alimentación al reactor que provienen de la sección de adsorción. El desarrollo de este modelo considera la naturaleza heterogénea del reactor, es decir, la presencia de dos fases diferentes, las cuales interactúan a través de la interfase que las separa. De esta forma, los transportes de masa y calor (por convección y dispersiones axial y radial) que describen a la fase fluida externa al soporte sólido (inter-partícula), están acoplados, vía el transporte en la interfase gas-sólido, a las reacciones de oxidación en la superficie del catalizador. El modelo

utiliza la cinética redox de Mars y van Krevelen [31] y los parámetros cinéticos obtenidos para esta reacción por Ordóñez et al [32]. La simulación del comportamiento dinámico se lleva a cabo considerando cambios, en forma de escalón, en la concentración y la temperatura de alimentación al reactor. El modelo dinámico se resuelve numéricamente utilizando los métodos de colocación ortogonal en elementos finitos y de Runge-Kutta de 4° orden.

Las simulaciones realizadas con el modelo han permitido la determinación de: dimensiones del reactor y partícula catalítica, flujos, temperaturas y concentraciones de la alimentación, temperatura del medio de enfriamiento (es decir, la temperatura de ignición), para variaciones drásticas de las condiciones de operación, las cuales, sin embargo, deberán ser validadas, posteriormente, en un reactor de escala piloto. Para ciertas condiciones de operación y de la magnitud de la perturbación, cuando T_0 varía drásticamente, es posible obtener dos estados estacionarios para las mismas condiciones de operación.

ÍNDICE GENERAL	
RESUMEN	iii
ÍNDICE GENERAL	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABLAS	vii
NOTACIÓN	viii
INTRODUCCIÓN	1
ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN	3
OBJETIVOS	6
I. EMISIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES	7
I.1 Técnicas de Recuperación de VOC	9
I.2 Técnicas de Adsorción-Combustión para la Eliminación de VOC en baja concentración	11
I.2.1 Sistemas de un Reactor de Lecho Empacado	12
I.2.2 Sistemas de dos Reactores de Lecho Empacado	13
I.3 La Adsorción de Gases en Soportes Sólidos	14
I.3.1 El Carbón Activado comparado con las Zeolitas	16
I.3.1.1 Adsorción basada en Carbón Activado (CA)	16
I.3.1.2 Adsorción basada en Zeolitas	17
II. LOS REACTORES CATALÍTICOS DE LECHO EMPACADO PARA REACCIONES ALTAMENTE EXOTÉRMICAS	19
II.1 La Relevancia del Problema a Resolver	19
II.2 Los Reactores Catalíticos de Lecho Empacado para reacciones altamente exotérmicas	20
II.2.1 Descripción del Sistema Adsorción-Desorción-Reacción	21
II.3 Modelos de Reactores Catalíticos de Lecho Empacado	22
II.4 La Cinética de Oxidación Total del Tolueno	26
II.4.1 Los Modelos Cinéticos	26
II.4.2 El Modelo Dinámico del Reactor Catalítico de Lecho Empacado	29
II. 4.2.1 Los Balances de Masa y Calor en la Superficie del Catalizador	29
II.4.2.2 Los Balances de Masa y Calor Interpartícula en el Reactor	30

III. LA SOLUCIÓN NUMÉRICA DEL MODELO DEL REACTOR	34
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
IV.1 Los Resultados de la Simulación de la Dinámica del Reactor de Oxidación de VOC	35
IV.2 La Sensibilidad Paramétrica del Reactor a Perturbaciones en las condiciones de Alimentación	42
IV.3 La Respuesta Dinámica del Reactor a Perturbaciones en la Temperatura y Concentración de Alimentación (T_0 y C_0)	44
V. CONCLUSIONES	51
ANEXO A	52
BIBLIOGRAFÍA	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I1	Tendencia de emisiones de VOC 1940-1998 en U.S.A.	8
Figura I2	Clasificación de Tecnicas de Control de VOC	10
Figura I2.1	Adsorbedor rotatorio acoplado con combustión catalítica	14
Figura I3.1	Correlación entre tamaño de poro efectivo de Zeolitas industrialmente importantes y el diámetro cinético molecular de algunos compuestos seleccionados	18
Figura II1	Sistema Adsorción –Reacción para la eliminación de VOC _s	21
Figura 1a.	Perfil temporal de la concentración adimensional (X_{AO}) en la fase gas de alimentación, que simula a dos ciclos de la corriente proveniente de la sección de adsorción de tolueno, considerando que la temperatura de alimentación se mantiene constante en todo el tiempo	37
Figura 1b.	Respuesta transitoria de la concentración y temperatura en la fase gas a la salida del reactor a la dinámica de concentración de alimentación al reactor	38
Figura 2.	Respuesta transitoria de la concentración y temperatura en la fase gas	38
Figura 3.	Dinámica a los 19.5 segundos	39
Figura 4.	Dinámica a los 49 segundos	39
Figura 5.	Dinámica a los 120 segundos	40
Figura 6.	Dinámica a los 149.5 segundos	40
Figura 7.	Dinámica a los 169.5 segundos	41
Figura 8.	Evolución de los perfiles de temperatura a la dinámica de la concentración de alimentación.	41
Figura 9.	Evolución de los perfiles de temperatura durante el arranque del reactor a las condiciones indicadas de la tabla 3	43
Figura 10.	Perturbaciones en la temperatura adimensional de alimentación de la fase gas.	45

Figura 11. Perturbaciones en la concentración adimensional de alimentación de la fase gas.	45
Figura 12. Respuesta transitoria de la concentración y temperatura en la fase gas a la salida del reactor para perturbaciones en la temperatura de alimentación al reactor	46
Figura 13. Evolución de los perfiles de temperatura para perturbaciones en la temperatura de alimentación	46
Figura 14. Respuesta transitoria de la concentración y temperatura en la fase gas a la salida del reactor para perturbaciones en la concentración de alimentación al reactor	47
Figura 15. Evolución de los perfiles de temperatura para perturbaciones en la concentración de alimentación	47
Figura 16. Los tres estados estacionarios de perfiles axiales de concentración para los tres valores de temperatura de alimentación, de acuerdo con la tabla III.3	49
Figura 17. Los tres estados estacionarios de perfiles axiales de temperatura para los tres valores de temperatura de alimentación, de acuerdo con la tabla III.3	49
Figura 18. Evolución de los perfiles axiales de temperatura correspondientes a la simulación del comportamiento dinámico del reactor de acuerdo con los datos de la tabla III.3	50

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla. II.4.1 Parámetros Cinéticos para la oxidación de Tolueno	28
Tabla. IV.1 Características del Reactor y Condiciones de Operación	35
Tabla IV.2 Características del Reactor y Condiciones de Operación para la mitad de la Concentración de Alimentación	42
Tabla IV.3 Características del Reactor, Condiciones de Operación y Tiempos para los Cambios Transitorios en la Temperatura de Alimentación	48

Notación

a_v	Área por unidad de volumen de catalizador	cm^{-1}
C_{A0}	Concentración de VOC de alimentación al reactor	$\text{gmol} \cdot \text{cm}^{-3}$
C_{ng}	Concentración de hidrocarburo en el fluido	$\text{gmol} \cdot \text{cm}^{-3}$
C_{ngo}	Concentración inicial de hidrocarburo en el fluido	$\text{gmol} \cdot \text{cm}^{-3}$
C_{ns}	Concentración de hidrocarburo en la superficie del catalizador	$\text{gmol} \cdot \text{cm}^{-3}$
C_p	Capacidad calorífica del gas	$\text{Kj} (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$
C_{PS}	Capacidad calorífica del sólido	$\text{Kj} (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$
D_A	Dispersión efectiva axial	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_R	Dispersión efectiva radial	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
E_o	Energía de activación para la adsorción	$\text{Kj} \cdot \text{gmol}^{-1}$
E_r	Energía de activación para la reacción	$\text{Kj} \cdot \text{gmol}^{-1}$
F_O	Corriente de aire con VOC alimentada al sistema CA1 y CA2	$\text{gmol} \cdot \text{s}^{-1}$
F_1	Corriente alimentada al intercambiador de calor CA1	$\text{gmol} \cdot \text{s}^{-1}$
F_2	Gases de combustión que salen del reactor de oxidación	$\text{gmol} \cdot \text{s}^{-1}$
F_3	Corriente de aire con VOC que sale de la CA2	$\text{gmol} \cdot \text{s}^{-1}$
h	Coefficiente de transporte de calor en la interfase sólido gas	$\text{j} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
h_W	Coefficiente de transporte de calor en la paredes del reactor	$\text{j} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
K_{efR}	Conductividad térmica efectiva radial	$\text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
K_{efS}	Conductividad térmica efectiva axial	$\text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
K_g	Coefficiente de transporte de masa entre la partícula y el fluido	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
K_o	Constante cinética para la adsorción disociativa de O_2	
K_{oo}	Factor preexponencial de adsorción	$9.18 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{p}_a^{-1})$
K_r	Constante cinética de reacción	$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
K_{or}	Factor preexponencial de reacción	$3.722 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{p}_a^{-1})$
L	Longitud del reactor	cm
P_n	Presión parcial del hidrocarburo	P_a
P_{O_2}	Presión parcial del oxígeno	P_a
R	Radio del reactor	cm
R_n	Tasa de reacción del hidrocarburo	$\text{kmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
R_g	Constante de los gases	$8.31 \text{ Kj} \cdot \text{Kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
r	Posición radial	cm
S_g	Area específica	cm^2/g
t	Tiempo	s
T	Temperatura	K
T_{A0}	Temperatura de alimentación al reactor	K
T_G	Temperatura de la fase gas	K
T_S	Temperatura de la superficie del catalizador	K
T_{S0}	Temperatura inicial de la superficie del catalizador	K
T_W	Temperatura de la pared del reactor	K
u	Velocidad de flujo del gas	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
Z	Posición axial	cm

Letras griegas

ϵ	Fracción volumétrica
ρ	Densidad del gas $\text{g}_{\text{gas}}\text{-cm}^{-3}$
ρ_b	Densidad del lecho $\text{g}_{\text{cat}}\text{-cm}^{-3}$
ν	Coefficiente estequiométrico para la reacción de oxidación total $\text{mol O}_2/\text{mol hid.}$
ΔH_i	Entalpía de reacción de la especie i kcal-mol
ΔH_r	Calor de combustión del tolueno $339842\text{kcal-kgmol}^{-1}$

Abreviaturas

AL	Sistema Algebraico Lineal
CA1	Columna de Adsorción 1
CA2	Columna de Adsorción 2
CCA	Comisión para la Cooperación Ambiental
CC	Intercambiador de Calor
EDO-NL	Ecuaciones Diferenciales Ordinarias No Lineales
EDPL-1D	Ecuaciones Diferenciales Parciales Lineales de una Dimensión
EDPL-2D	Ecuaciones Diferenciales Parciales Lineales de dos Dimensiones
EDPNL-1D	Ecuaciones Diferenciales Parciales No Lineales de una Dimensión
EDPNL-2D	Ecuaciones Diferenciales Parciales No Lineales de dos Dimensiones
EE	Estado Estacionario
EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
E.U.A.	Estados Unidos de América
FDA	Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos
FEM	Fondo Económico Mundial
OMS	Organización Mundial de la Salud
ONU	Organización de las Naciones Unidas
ppm _v	Partes por millón
VOC	Compuesto Orgánico Volátil

INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica, es la presencia de cualquier sustancia en la atmósfera a una concentración lo suficientemente alta, como para producir un efecto indeseable o alterar significativamente el balance natural de cualquier ecosistema.

Los efectos sobre la salud, asociados con la exposición crónica a un ambiente aéreo contaminado, se han convertido en un problema muy grave a nivel mundial. La organización mundial de la salud (OMS) ha estimado que alrededor de 2.7 millones de muertes anuales son atribuibles a la contaminación atmosférica; además, los costos económicos y laborales por enfermedades asociadas con este problema de salud pública son tan grandes, que prácticamente todos los países del mundo están muy interesados en resolverlo.

Entre los contaminantes del aire más usuales se encuentran : el Ozono (O_3), Dióxido de Nitrógeno (NO_2), Dióxido de Azufre (SO_2), los Óxidos de Carbono (CO y CO_2) y las partículas suspendidas, entre otros tóxicos. Sin embargo, de estos contaminantes el Ozono es uno de los más prevalentes en las grandes ciudades, y ha sido asociado con el incremento de las enfermedades respiratorias y los daños pulmonares, particularmente en niños [1].

La contaminación fotoquímica es una mezcla compleja de constituyentes que son emitidos directamente a la atmósfera (contaminantes primarios), y constituyentes que son formados por transformaciones químicas y físicas que ocurren en la atmósfera (contaminantes secundarios). El Ozono es la especie que con mayor frecuencia se produce por la contaminación fotoquímica. Muchos estudios han mostrado que el O_3 es tanto un irritante pulmonar como una fititoxina. Es, además, responsable de los daños a las cosechas y de la declinación forestal en Europa y en los E.U.A. [1]. El Ozono es un contaminante secundario formado por las reacciones entre hidrocarburos, incluyendo a los Compuestos Orgánicos Volátiles (VOC) y los Óxidos de Nitrógeno (NO_x).

Debido a que los VOC son muy abundantes en la atmósfera, existe una imperiosa necesidad de eliminarlos de las corrientes gaseosas de desecho, lo cual ha llevado al desarrollo de diversos tipos de procesos, siendo uno de estos el que utiliza, en forma secuencial, la adsorción y la reacción oxidativa total. El VOC o una mezcla de ellos en estas corrientes se encuentra normalmente muy diluido (<1000 ppmv), y es necesario primero

concentrarlo para después eliminarlo por oxidación total. Así, en la primera etapa la corriente original pasa por una columna de adsorción, hasta saturar la capacidad del adsorbente. En la segunda etapa el VOC se desorbe utilizando un flujo de aire menor que el de la corriente original, a mayor temperatura, y que alimenta al reactor catalítico, y es solamente esta etapa la que se considera en este trabajo. Por lo anterior, uno de los criterios de diseño del sistema de reacción consiste en determinar el intervalo de variación de la concentración y temperatura de alimentación de VOC (C_{AO} y T_o), proveniente de la sección de adsorción, así como de la temperatura del medio de enfriamiento del reactor (T_w), durante la operación no adiabática, para lograr que el reactor “se encienda” y se oxide totalmente el o la mezcla de VOC. Una parte de la solución a este problema de diseño es la construcción de un modelo matemático que describa el comportamiento dinámico del reactor cuando se sujeta a cambios en las condiciones de operación (variaciones en la concentración y temperatura de alimentación), dentro de cierto intervalo; dichos cambios son debidos a la naturaleza transitoria de la operación del sistema de adsorción, y se producen durante la desorción del VOC. Por esta razón, la solución numérica de estos modelos se ve complicada por estas variaciones transitoria en C_{AO} y T_o , y por el hecho de que el reactor opera en un estado de alta sensibilidad paramétrica, el cual es muy suseptible a cambios drásticos, como sucede con las reacciones altamente exotérmicas de oxidación total. Durante la operación existen perfiles apreciables de temperatura en direcciones axial y radial en el reactor, así como su desplazamiento a lo largo del mismo, Young, Gatica [2,5], por lo que es necesario usar un esquema numérico robusto, para la solución de las ecuaciones que constituyen el modelo, como el que se presenta en este trabajo.

ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN

Si bien hoy en día el deterioro del medio ambiente se ha convertido en un asunto de seguridad mundial, y a pesar de que este tiene su origen en la Revolución Industrial (segunda mitad del siglo XVIII y principios del siglo XIX) y su explosión en la segunda mitad del siglo pasado, no fue sino hasta la década de los 80's que este fenómeno fue reconocido por casi todas las naciones del mundo, en el tristemente célebre encuentro en Kyoto (Japón). En aquella ocasión, todos los ahí presentes reconocieron que la causa principal del calentamiento global es la combustión de hidrocarburos como fuente principal de energía; esto dió como resultado la elaboración de un protocolo en el que todos los países industrializados se comprometerían a disminuir, paulatinamente, las emisiones de CO₂ a la atmósfera. No obstante su importancia, los Estados Unidos de América (E.U.A) se negaron a firmar dicho acuerdo (a pesar de que en aquel entonces esa nación consumía cerca del 50% de los hidrocarburos a nivel global) alegando razones económicas y políticas que le impedían firmar su compromiso.

Como consecuencia de esto, el planeta vive hoy una catástrofe ambiental que se manifiesta en: la pérdida de glaciares en el mundo, el derretimiento de las nieves polares, el aumento en el tamaño del agujero en la capa de Ozono de la Antártida, la alteración sistemática del clima, la lluvia ácida, la contaminación de todo el ambiente natural y el deterioro de la salud de una buena parte de los habitantes del planeta. En este sentido, las cifras, reportadas por la Comisión para la Cooperación Ambiental (CCA) creada por Canadá, E.U.A y México para el 2005 (último año de que se tiene registro), son elocuentes para nuestro continente.

El sector petrolero Norteamericano (Canadá, E.U.A y México) generó el 25% de todos los contaminantes tóxicos del continente y, además, el 10% de la contaminación del aire y la lluvia ácida. El negocio del petróleo reportó cerca de un millón 500 mil toneladas de contaminantes tóxicos, además del 25% de los 5.5 millones de toneladas generados por todos los sectores industriales en 2005. Este sector también es responsable del 10% de los 32

mil millones de toneladas de los contaminantes aéreos, el tipo de contaminantes que contribuye al smog, la lluvia ácida, el calentamiento global y muchas enfermedades respiratorias [6].

Con respecto al sector turismo, este contribuye de manera importante a la contaminación del aire en el mundo. Según el Fondo Económico Mundial (FEM), dicho sector genera actualmente el 3% de la emisión de gases de efecto invernadero, mientras que, por su parte, la aviación contribuye con otro 2% a nivel global [6].

En la actualidad existe un consenso en todo el mundo para disminuir las emisiones contaminantes y, casi en todas las naciones, se han impuesto normas ambientales para resolver este problema. Las medidas impulsadas por el FEM (Organismo Autónomo de la ONU) se están aplicando en muchos países, incluido México; entre dichas medidas destacan: normas estrictas para la emisión industrial y automotriz, promoción del transporte masivo por encima del auto particular, uso eficiente y ahorro de energía, conversión a fuentes renovables de energía y medidas importantes para la prevención de la salud pública. De esta manera, el FEM ha constituido un fondo verde para financiar proyectos de esta naturaleza hasta por un millón de dólares [6].

En resumen, la problemática ambiental se podría describir de la siguiente manera

“La humanidad ha consumido, en apenas 200 años, una gran cantidad de los recursos energéticos fósiles que la naturaleza tardó millones de años en producir y almacenar”.

La dinámica de la liberación térmica instantánea que esto supone (200 años solo son un instante en la historia de la tierra) ha creado un desequilibrio planetario de dimensiones catastróficas (sobretudo para la especie humana) de muy difícil solución.

Sin embargo, aún con todo esto, se podría pensar en condiciones para la solución al problema de la catástrofe ambiental, en dos niveles:

1.- Nivel político-económico, en el cual se tendría que actuar contra los intereses económicos creados y en favor del medio ambiente.

2.- Nivel técnico, el cual estaría subordinado al nivel anterior y abordaría el problema desde la perspectiva científico-tecnológica.

Debido a que la contaminación ambiental provoca pérdidas en sentido absoluto a la salud social y a la naturaleza, hasta el más mínimo esfuerzo estaría justificado si se actúa en este nivel técnico; no obstante, esto sólo ayudaría a aminorar los efectos nocivos que las acciones humanas han generado sobre el ambiente planetario. Ya que el primer nivel de este problema está realmente fuera de nuestro alcance, en este trabajo se presenta una posible solución a nivel técnico para resolver el problema de la eliminación de VOC proveniente de una diversidad de procesos industriales. Lo anterior no implica una solución total al problema, ya que solo se sustituye un tipo de contaminante (VOC) por otro (CO_2) que resulta de la eliminación del primero, y que solo tiene un menor impacto en términos de contaminación.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL: estudio del proceso de adsorción-reacción para la eliminación de Compuestos Orgánicos Volátiles, provenientes de ciertos procesos industriales, como un medio para coadyuvar al grave problema de la contaminación atmosférica que hoy aqueja al mundo.

OBJETIVO PARTICULAR: el desarrollo de un modelo matemático robusto de un reactor de oxidación total de Compuestos Orgánicos Volátiles, para conocer, tanto su comportamiento transitorio, como su diseño (determinación de las dimensiones del equipo, el volumen del catalizador, y modo y control de la operación).

I. EMISION DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

De acuerdo con la definición más ampliamente aceptada, los compuestos orgánicos volátiles (VOC) comprenden todos los compuestos orgánicos de naturaleza antropogénica, diferentes del metano, que pueden producir oxidantes fotoquímicos por reacción con los óxidos de Nitrógeno (NO_x) en presencia de la luz solar, así, los VOC comprenden cualquier compuesto orgánico que exista en el medio ambiente. Las fuentes de VOC pueden ser todo proceso o actividad que utilice solventes orgánicos, recubrimientos o combustibles. La emisión de VOC constituye un problema muy serio, merced a que muchos de ellos son tóxicos y algunos más son precursores del Ozono y otras especies asociadas con la contaminación fotoquímica. Debido a su peligrosidad, en algunos países se han impuesto normas estrictas para la emisión de VOC y, al menos en los E.U.A, su emisión ha declinado considerablemente. Por desgracia, en México, la norma de emisiones no es tan estricta y las grandes ciudades todavía cuentan con altas concentraciones de VOC en su ambiente aéreo. La Fig. 1.1 muestra la estimación de VOC para los E.U.A para un período de 58 años y, como se aprecia con toda claridad, ha habido una disminución de 40% desde los años 70's hasta fines del siglo pasado. Es pertinente recordar que las principales fuentes de emisión de VOC siguen siendo : los procesos industriales en general, el uso de solventes (pinturas y barnices), combustibles vehiculares y, en suma, todo proceso que utilice hidrocarburos.

Es de esperarse que, en el contexto de la actual crisis económica mundial y como resultado de la disminución de la actividad productiva internacional, las emisiones de VOC disminuyan aún más y proporcionen con esto un respiro a todas las zonas urbanas del mundo.

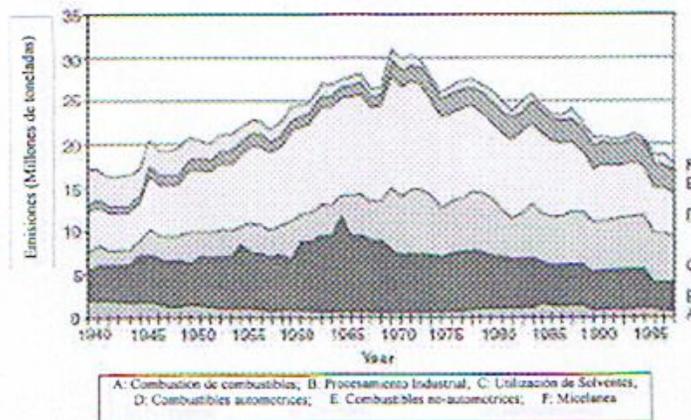


Figura II Tendencias en la emisión de VOC 1940 - 1998 en U.S.A. (1)

Un problema adicional lo constituye la calidad del aire en los espacios interiores, que se ha venido deteriorando en los últimos 20 años. La contradicción entre salud y confort se ha agudizado al interior de los edificios de oficinas, escuelas, residencias y espacios no industriales [7]. Desde los años 80_s se ha deteriorado la calidad del aire de los espacios interiores y, hoy en día, se pueden medir cientos de Compuestos Orgánicos y partículas suspendidas flotando en estos lugares. La investigación del ambiente en oficinas, casas, escuelas, etc, muestra que esta contaminación se genera dentro del espacio mismo, y que proviene de fuentes tan diversas como: aire acondicionado, nuevos materiales de construcción, productos de limpieza, máquinas de oficina, computadoras, impresoras y áreas húmedas favorables para el crecimiento microbiano; cualquiera de estas sustancias puede tener un gran impacto sobre la salud en un momento dado, y el efecto puede ir desde una leve molestia hasta la producción de un síntoma crónico.

En realidad este es un problema que ha tenido muy poca atención en todo el mundo, debido a que atañe al estilo de vida actual; sin embargo, por lo menos en los EUA sí se han impuesto medidas regulatorias para combatir esta situación. La Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos (Food and Drug Administration: FDA) ha impuesto límites para las fuentes interiores de O₃ de 100 mg / m³ [8], y la Agencia de Protección Ambiental (Environmental Protection Agency: EPA) ha impuesto un máximo de 4 pci/ lt (pico curies

por litro) para el elemento Radón [9]. Sería deseable que nuestro país siguiera el ejemplo de los E.U.A en este terreno, y se impusieran normas ambientales para mejorar la calidad del aire de los espacios interiores y, de esta manera, coadyuvar a la solución de un tema de salud pública que, en la actualidad, ya es un problema muy profundo.

I.1. TÉCNICAS DE RECUPERACIÓN DE VOC

Por ser un problema muy grave, en la actualidad existen varias técnicas para remover o recuperar los VOC. La figura I2 muestra una clasificación de las técnicas actuales para remover estos de las corrientes gaseosas de procesos. En general, las técnicas se pueden dividir en dos grandes grupos :

- a).- Modificación de procesos y equipos de proceso : estas técnicas logran el control de las emisiones de VOC a través de modificaciones al equipo de proceso, al proceso mismo, o a los materiales usados en el proceso

- b).- Técnicas de control por adición : el control de las emisiones de VOC se logra adicionando un equipo al final de la línea de proceso .

Las técnicas descritas en este último punto, a su vez, se pueden dividir en dos subgrupos, a saber: técnicas de recuperación y técnicas de destrucción de VOC. En los métodos no destructivos, los VOC de una corriente de proceso son retenidos sin transformación química. La adsorción, la absorción y la condensación son ejemplo de ellos. Los métodos destructivos transforman los VOC en otros compuestos un poco menos peligrosos, como los Óxidos de Carbono (CO y CO₂) mediante una reacción química.

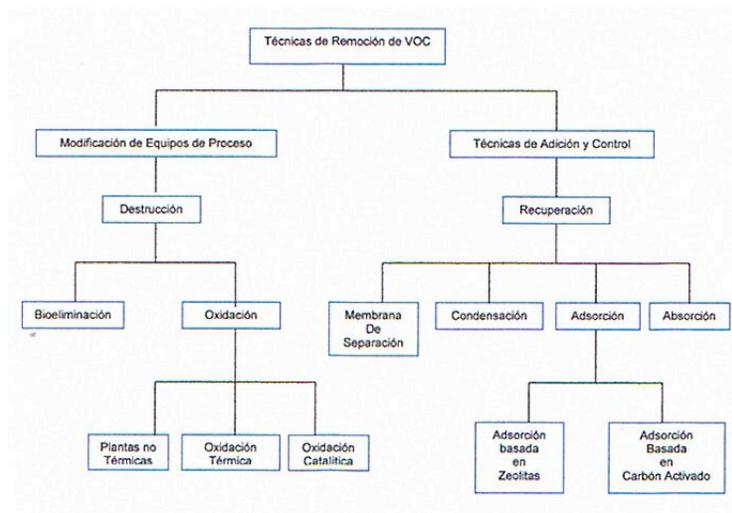


Figura I2 Clasificación de técnicas de control de VOC, adaptada de [10].

La selección de una técnica de control de emisiones depende del tipo, valor y concentración de VOC. La oxidación térmica, por ejemplo, requiere de una gran cantidad de energía para poder llevarse a cabo, pues esto se realiza a una temperatura de entre 700 y 1000 °C. Además, a estas temperaturas se generan NO_x (por el nitrógeno del aire), lo cual requeriría de un tratamiento adicional del gas de salida para eliminarlo.

Por otro lado, un tratamiento con oxidantes catalíticos disminuiría los requerimientos energéticos (temperaturas en el intervalo de 300 a 500 °C) y, por lo tanto, también decrecerían los niveles de NO_x; el problema con esta técnica es que los catalizadores oxidantes son muy costosos y pueden ser envenenados por algunos compuestos presentes en el gas, tales como los halógenos, Azufre, Fósforo y metales pesados. Además, la concentración de VOC en la corriente debe estar sobre 1000 ppmv para que el proceso funcione autotérmicamente [11].

La oxidación catalítica sería el método de elección si la concentración de VOC permite la operación adiabática del reactor. Sin embargo, también lo es para una operación no adiabática con bajas concentraciones de VOC. Cuando este es el caso (concentraciones menores a 1000 ppmv), se puede usar un proceso de dos pasos secuenciales de adsorción—reacción. En este proceso, los VOC se concentran primero por adsorción a baja temperatura hasta que se logra la saturación de la columna de adsorción. En seguida, usando un gas inerte o el mismo aire contaminado con VOC, se

regenera el adsorbedor por calentamiento y purga. Así, los VOC concentrados son después enviados a un reactor y convertidos en CO₂ y agua por oxidación catalítica. Adicionalmente se puede usar el calor generado por la combustión para llevar a cabo la desorción en el siguiente ciclo, lo cual producirá un importante ahorro de energía.

La adsorción de VOC usualmente se lleva a cabo sobre Carbón Activado o sobre Zeolitas. El Carbón activado es barato, pero las zeolitas tienen la ventaja de ser no inflamables, térmicamente estables y, además, hidrofóbicas [10], por lo que son preferidas para el tratamiento de gases de desecho que contienen grandes cantidades de agua y para los procesos con etapas sucesivas de adsorción—regeneración por calentamiento.

La economía del proceso siempre es un factor importante y, debido a que los procesos de destrucción de VOC normalmente se aplican a contaminantes en baja concentración, la incineración térmica no sería en este caso un proceso costeable, debido a que requeriría de un gasto excesivo de energía para quemar una pequeña cantidad de VOC. Para salvaguardar la economía del proceso, es preferible trabajar a bajas temperaturas. Por esta razón es conveniente seleccionar un catalizador adecuado para realizar una oxidación total (a CO₂ y agua). Hay dos tipos de catalizadores usados en estos procesos: los óxidos de metales de transición y los metales nobles. Generalmente se prefieren los metales nobles cuando no hay venenos presentes (SO₂) y además hay compuestos aromáticos involucrados en la reacción, debido a que en estos casos se necesitan bajas temperaturas. Los metales nobles usados en la práctica son el Platino (Pt) y el Paladio (Pd) [11], normalmente soportados en Alúmina o Sílice (Al₂O₃ o SiO₂), y con frecuencia en combinación con otros metales como Rutenio (Ru), Rodio (Rh), Osmio (Os) e Iridio (Ir).

I.2. TÉCNICAS DE ADSORCIÓN–COMBUSTIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE VOC EN BAJA CONCENTRACIÓN.

Existen dos técnicas básicas para eliminar VOC de corrientes de desecho diluidas :

- 1.- Sistemas donde el adsorbente y el catalizador están combinados en el mismo lecho fijo.
- 2.- Sistemas donde el adsorbente y el catalizador están en dos lechos separados.

I.2.1 Sistemas de un Reactor de Lecho Empacado

En estos sistemas el adsorbente y el catalizador están íntimamente mezclados, ya que el material catalítico es depositado directamente sobre el material adsorbente. Con el adsorbente y el catalizador en el mismo lecho fijo, el calor de la reacción de oxidación es usado directamente para la desorción de los VOC adsorbidos. Aunque todos los procesos requieren de un suministro inicial de calor para alcanzar la temperatura de ignición, los sistemas de un solo lecho fijo son más simples que los sistemas de varios lechos que recuperan calor indirectamente.

Todos los métodos son periódicos: primero los VOC son adsorbidos hasta la saturación del lecho fijo, luego, este se calienta hasta que se inicia la desorción simultáneamente con la oxidación, después, la parte final del lecho se enfría hasta la temperatura adecuada, antes de que pueda ser re-utilizado para la adsorción y el ciclo empiece de nuevo. Los métodos difieren tan sólo en la forma en que estos son calentados, enfriados y controlados.

Una alternativa ingeniosa consiste en una operación continua de un lecho rotatorio en el cual varias secciones pueden ser controladas por la rotación de un lecho fijo. Este sistema, patentado por Teller [12], consiste en una sección del lecho en modo de adsorción, mientras que la siguiente está en modo de oxidación, y la que sigue en modo de enfriamiento/precalentamiento del gas. El resto de las secciones tienen tiempo de enfriarse antes de que inicien de nuevo el modo de adsorción. Un esquema de este sistema rotatorio se presenta en la Figura I2.1 Aunque el sistema de la Figura pertenece al sistema de dos lechos fijos, pero el principio de adsorción-desorción es el mismo. La Figura, y una explicación más amplia, se dan en la siguiente sección.

Muchos de estos métodos tienen el inconveniente de que necesitan calor externo para iniciar el ciclo adsorción-reacción, y ocurre que con esto se emitirán VOC a la corriente de oxidación durante todo el tiempo de calentamiento, hasta que se alcance la temperatura de

ignición, por lo que se podría requerir de un segundo lecho catalítico corriente abajo para eliminar estos VOC que han pasado sin reaccionar durante el calentamiento.

I.2.2. Sistemas de dos Reactores de Lecho Empacado

En estos lechos los VOC_s son primero adsorbidos en un lecho y, una vez que ocurre la saturación, el lecho adsorbedor se calienta y los VOC se desorben y, después, se queman en un segundo lecho catalítico precalentado. Un ejemplo de tal sistema es el trabajo de Meeyoo y otros [13], y de Kallavanijaya et al [14]. El beneficio logrado en estos procesos es que no se emite VOC. Sin embargo, se necesita un cierto gasto de energía cada vez que inicia el ciclo de desorción-reacción.

Un método ingenioso que resuelve el problema, tanto de calentamiento como de emisión de VOC durante el período de calentamiento, es descrito en la patente de Schoubye [15]. El diagrama de flujo del equipo patentado, muestra varias unidades de adsorción conteniendo adsorbente impregnado con metales catalíticamente activos, u óxidos metálicos, que adsorben los VOC. Una vez que se logra la saturación en el adsorbedor, los VOC contenidos en el gas serán enviados a un segundo adsorbedor frío, haciendo girar el tambor rotatorio. Así, la sección saturada del adsorbedor se opera al modo de desorción, y se calienta a su vez por una fracción reciclada del gas de salida de la combustión catalítica, lo que facilita la desorción de los VOC. Como los adsorbedores se calientan durante la desorción, es claro que ello se sumará a la destrucción de los VOC, cuando el adsorbente está impregnado con material catalíticamente activo. Se reporta que este sistema sólo necesita calentamiento durante el arranque del proceso. Más aún, el sistema es autotérmico y aún exotérmico para altas concentraciones de VOC.

El sistema de dos lechos fijos ha sido comercializado por la Munsters Zeol Division, (en Anesbury, MA, EUA). El esquema del sistema se muestra en la Figura I2.1. El adsorbente es una zeolita soportada en un gran cilindro giratorio. La baja concentración de VOC, cargada en la corriente gaseosa, pasa a través de una sección del cilindro giratorio con material hidrofóbico. El rotor envía continuamente al lecho de zeolita cargada con VOC al

sector de regeneración, donde se calienta para después regresar a la sección de adsorción, desde la cual el aire limpio se libera a la atmósfera. En una sección aislada, una pequeña fracción de corriente de aire limpio caliente es enviada a través del rotor. Esta corriente normalmente es menor de 10 % del flujo de gas del proceso. El aire caliente que desorbe los VOC de las zeolitas que contienen el concentrado de estos VOC que arrastrará la corriente de aire inicial. La corriente concentrada se transporta entonces a un pequeño oxidador catalítico, el cual convierte los VOC a CO_2 y vapor de agua, los cuales se liberan a la atmósfera.

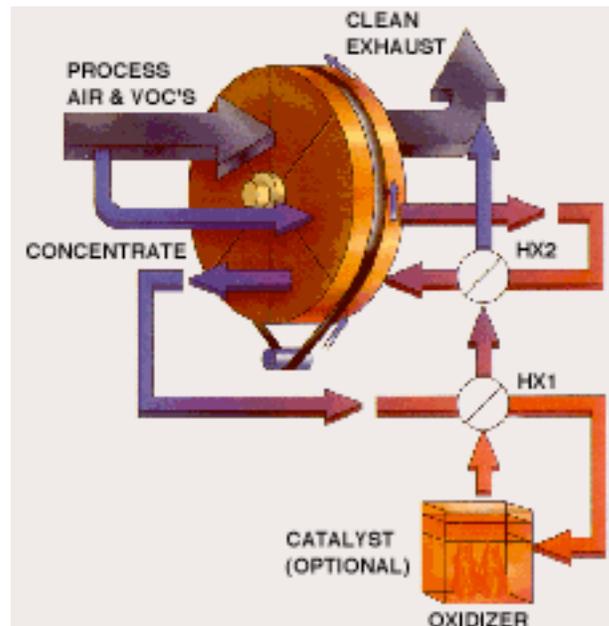


Figura I2.1 Adsorbedor rotatorio acoplado con combustión catalítica
(Munsters Zeol Division, Amesbury EUA)

I.3. La Adsorción de gases en Soportes Sólidos

En esta etapa del sistema, los VOC en baja concentración se remueven de la corriente de proceso por adsorción. Primero se adsorben y, una vez concentrados, se desorben y son enviados al reactor para ser oxidados catalíticamente.

La adsorción describe la tendencia de las moléculas de un ambiente fluido, a adherirse a una superficie sólida. La adsorción es una propiedad fundamental de la materia debida a las fuerzas atractivas entre las moléculas. El campo de fuerzas crea una región de baja energía potencial cerca de la superficie sólida y, como resultado, la densidad molecular cerca de la superficie será mayor que en la fase gaseosa global. El aumento de la concentración en la superficie se debe, en parte, a la actividad catalítica mostrada por algunas superficies sólidas. Sin embargo, muchas de las aplicaciones importantes de la adsorción dependen de la selectividad, es decir, de la diferencia en la afinidad de la superficie para con los diferentes compuestos. Como resultado de esta selectividad, la adsorción se presenta como un excelente medio de purificación (remoción de trazas de compuestos indeseables en una mezcla de fluidos).

La adsorción puede ser clasificada como física o química, dependiendo de la naturaleza de las fuerzas de superficie. En la adsorción física las fuerzas son relativamente débiles, como las interacciones de Van der Waals. El proceso es una condensación no selectiva de moléculas gaseosas sobre el sólido a temperaturas relativamente bajas (-200 a 25 $^{\circ}\text{C}$), y con calores de adsorción menores a $15 - 20$ KJ/ mol. En la adsorción química existe una transferencia de electrones significativa, equivalente a la formación de un enlace químico entre el adsorbato y la superficie sólida. Tales interacciones son, tanto más fuertes como más específicas, y están limitadas a cubrir sólo una monocapa. La adsorción química es selectiva y se realiza a temperaturas relativamente altas ($25 - 400$ $^{\circ}\text{C}$), con calores de adsorción del orden de 50 a 300 KJ / mol [16].

Aunque muchas operaciones de separación y purificación transcurren por adsorción física, la catálisis heterogénea generalmente implica adsorción química de los reactivos y es algunas veces usada para remover trazas de impurezas debido a su muy alta selectividad. Sin embargo, en muchas ocasiones la baja capacidad impuesta por la monocapa es una limitante,

y la gran dificultad para regenerar el adsorbente hace más grave esta desventaja. Las mayores capacidades alcanzadas en la adsorción física resultan de la formación de una multicapa, lo cual es crítico en aplicaciones tales como almacenamiento de gas, y esto también es una consideración importante en muchos procesos de separación por adsorción, debido a que el costo del proceso está directamente relacionado con la capacidad del adsorbente.

Por otro lado, la molécula de agua es pequeña y altamente polar y, por lo tanto, se adsorbe muy fuertemente sobre una superficie polar, como resultado de la gran contribución de las fuerzas electrostáticas. Los adsorbentes polares, como las zeolitas (Ver sección I.3.2), la sílica gel o las alúminas activadas, adsorben agua más fuertemente de lo que adsorberían a los compuestos orgánicos, de moléculas más grandes y menos polares. Tales adsorbentes son llamados hidrofílicos. En contraste, en una superficie no polar donde no hay interacciones electrostáticas, el agua es sostenida muy levemente y es fácilmente desplazada por los compuestos orgánicos; tales adsorbentes son llamados hidrofóbicos. Los adsorbentes más comunes de este tipo son el carbón activado, y los silicatos; este último es de particular interés debido a su muy baja afinidad por el agua [16].

I.3.1. El Carbón Activado comparado con el uso de Zeolitas

I.3.1.1. Adsorción basada en Carbón Activado (CA)

La adsorción en Carbón Activado es un método muy común para controlar VOC. El Carbón Activado normalmente se produce por descomposición térmica de materiales carbonaceos, los cuales se activan con vapor de agua o con CO₂ a temperaturas elevadas (700–1000 °C). El proceso de activación consiste esencialmente en la remoción de productos de la carbonización tardía, formados durante la pirólisis, lo cual abre los poros. El Carbón Activado se caracteriza por tener grandes áreas superficiales (300 - 400 m²/ g) , lo cual supera a todos los otros adsorbentes. El CA tiene una distribución de tamaño de poro multimodal, con lo cual prevalece la microporosidad (1 - 2.5 nm) en la fase gas y mesoporosidad (> 3 nm) en aplicaciones para fase líquida. La capacidad de adsorción del carbón activado está determinada casi exclusivamente por los microporos y su volumen [17].

Una vez que los VOC son adsorbidos, normalmente se puede regenerar el adsorbente por calentamiento utilizando vapor de agua.

Los sistemas basados en Carbón tienen limitaciones, particularmente donde la corriente de gas cargada de VOC esta caliente ($> 40^{\circ}\text{C}$), o donde la humedad relativa excede al 60 %, porque se establece la adsorción competitiva con el agua [19, 20]. Generalmente la no homogeneidad de la estructura sólida impide el transporte de calor conductivo liberado por la adsorción, lo cual produce puntos calientes que, a su vez, cuando exceden la temperatura de ignición del carbón, causan fuego [17].

I.3.2. Adsorción basada en Zeolitas

Blocki [18], señala que las aplicaciones del Carbón Activado presentan algunas desventajas tales como: su flamabilidad, su difícil regeneración para solventes con alto punto de ebullición, promueve la polimerización u oxidación de algunos solventes a compuestos tóxicos o insolubles, y requiere el control de la humedad. Por estas razones es necesario un tipo diferente de adsorbente que no presente las deficiencias del Carbón Activado. Es así como las zeolitas hidrofóbicas surgen como una alternativa con propiedades tales como estabilidad térmica e hidrofobicidad. Además, las zeolitas se pueden fabricar con dimensiones de poro precisas, lo que permite la adsorción selectiva de algunos compuestos mientras excluye a otros.

Las zeolitas son compuestos de aluminosilicatos hidratados con un sistema estructurado. Sus cadenas poliatómicas tridimensionales están construidas de SiO_4 y AlO_4 tetrahédricos unidos por átomos de oxígeno [19]. Dependiendo del tipo de estructura, contienen canales regulares o espacios vacíos interconectados, cuyos intervalos de apertura están en el de microporos. Estos poros contienen moléculas de agua y los cationes necesarios para balancear la carga negativa de los marcos estructurales. Los cationes son móviles y pueden ser intercambiados, además de que son fundamentalmente iones de metales o tierras alcalinas. Otra de sus características es su dimensión de poro homogéneo, lo cual impide que ciertas moléculas más grandes entren al enrejado; por esto, las zeolitas son algunas veces llamadas mallas moleculares, lo que les permite adsorber selectivamente.

La Figura I3.1 muestra el tamaño de poro efectivo de diferentes zeolitas y el diámetro cinético molecular de algunos compuestos seleccionados. Como se mencionó antes, sus otras ventajas importantes son su no inflamabilidad, su estabilidad térmica y su hidrofobicidad ; todo esto juega un papel muy importante en la adsorción.

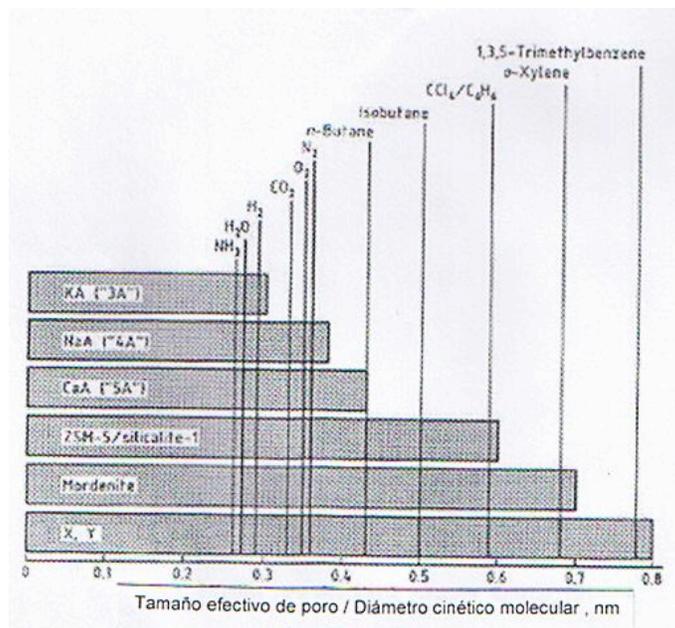


Figura I3.1 Correlación entre tamaño de poro efectivo de zeolitas industrialmente importantes y el diámetro cinético molecular de algunos compuestos seleccionados [17].

La estabilidad térmica e hidrofobicidad de las zeolitas se incrementa a mayores relaciones de Si/Al en su estructura. Las zeolitas hidrofóbicas sintéticas, una auténtica coladera de sílica cristalina, es no inflamable y capaz de resistir temperaturas de 850 °C [18]. Además, estas zeolitas tienen una baja afinidad por el agua, lo cual es una propiedad física muy útil. Mc Innes [11] reporta que corrientes con humedad relativa mayor de 90 % , podrían ser manejadas con poco efecto adverso sobre la capacidad hidrofóbica. Takeuchi [21], reporta que la presencia de agua reduce la cantidad de adsorción en el sistema zeolita hidrofóbica-solvente, pero el vapor de agua no mostró ningún efecto sobre la cinética de adsorción (sobrepasando con esto la mayor limitación de la adsorción con Carbón). Al ser no inflamables,

las zeolitas hidrofóbicas pueden ser usadas para separar algunos compuestos que pueden quemarse cuando se utiliza carbón activado (como el Ciclohexano). El costo de las zeolitas es todavía muy alto, por lo que su uso aún está económicamente limitado para aplicaciones en que el Carbón Activado no es muy apropiado.

II. LOS REACTORES CATALÍTICOS DE LECHO EMPACADO PARA RECCIONES ALTAMENTE EXOTÉRMICAS

II.1. La Relevancia del Problema a Resolver

El problema a resolver consiste en el diseño del sistema de reacción para la eliminación de un compuesto orgánico volátil (Tolueno en este caso), y se requiere encontrar tanto las dimensiones del reactor y volumen de catalizador, como sus condiciones de operación: temperaturas de alimentación y del medio de enfriamiento, así como la concentración máxima de alimentación (determinada por el flujo de aire y temperatura de salida en la sección de adsorción). Ya que la alimentación de VOC al reactor proviene de una batería de columnas de adsorción, que operan en forma transitoria conforme el Tolueno es desorbido, la concentración y temperatura de alimentación varían en forma periódica. Por otro lado, es deseable que se recupere la mayor cantidad del calor que se produce en el reactor durante la combustión del Tolueno, ya que este se utilizará en precalentar la corriente de aire para la desorción del Tolueno, aprovechando que esta se favorece a una mayor temperatura; este diseño producirá un importante ahorro de energía. Sin embargo, el acoplamiento entre estos procesos y su control no es tan sencillo, ya que cualquier perturbación en la temperatura del gas de salida del reactor, que después precalentará al gas usado en la etapa de desorción, modificará a su vez a la temperatura de este gas desorbido, el cual a su vez se alimenta al reactor, causando el efecto denominado de disparo del reactor o de “bola de nieve que baja la colina” (snow-ball effect), bien conocidos en el proceso de Cracking Catalítico de gasóleos (FCC). No obstante, tal como se planteó al inicio de este trabajo, el desarrollo de un modelo

matemático nos permitirá estudiar el comportamiento transitorio del reactor de oxidación total de VOC y determinar las dimensiones del equipo y volumen del catalizador. Para esto, se requiere conocer las temperaturas de entrada y salida del reactor de combustión total del Tolueno, que operará en forma no adiabática. Debido a que la operación del reactor está sujeta a las variaciones en la temperatura y concentración de la alimentación, los gradientes radial y axial de temperatura serán apreciables, por lo que la solución numérica del modelo dinámico pseudo-heterogéneo requiere de la aplicación de un esquema numérico robusto, que permita la descripción de la propagación de estos perfiles a lo largo del reactor, evitando así problemas de inestabilidad numérica (pseudo-heterogéneo se utiliza cuando los parámetros de transporte son efectivos, es decir, toman un valor promedio en todo el lecho).

En la actualidad, tanto el problema de la contaminación atmosférica, como el del uso eficiente y ahorro de energía, se han convertido en una prioridad mundial. La solución particular que aquí se aborda se ocupa básicamente del problema de la contaminación mientras que, el problema energético, solo se menciona de manera lateral.

II.2. Los Reactores Catalíticos de Lecho Empacado para Reacciones altamente Exotérmicas

Los reactores de lecho empacado que se utilizan en reacciones catalíticas muy exotérmicas pertenecen a una clase especial, que se caracteriza por la existencia de gradientes de temperatura muy grandes (axiales y radiales) en una región espacial pequeña del reactor. Por esta razón, cualquier perturbación en alguna de las condiciones de operación normalmente produce cambios importantes en el estado del sistema (magnitud y posición de los perfiles axial y radial de concentraciones y temperatura, así como la posibilidad de múltiples estados estacionarios). A esto se le conoce como un estado de alta sensibilidad paramétrica, típico en esta clase de reactores, a la cual pertenecen: los reactores de oxidación parcial y total de hidrocarburos, de hidrogenación de hidrocarburos, y de combustión de coque. Si consideramos que de los procesos industriales importantes, más del 85% de los procesos catalíticos se llevan a cabo en reactores catalíticos de lecho empacado, y que una

fracción grande de estos corresponde a los anteriormente mencionados, podemos apreciar la relevancia de esta investigación.

II.2.1 Descripción del Sistema Adsorción-Desorción-Reacción

El estudio de caso del reactor particular que se aborda en este trabajo es parte de un sistema de adsorción-desorción-reacción como el que se muestra en la Figura II 1 y se describe a continuación:

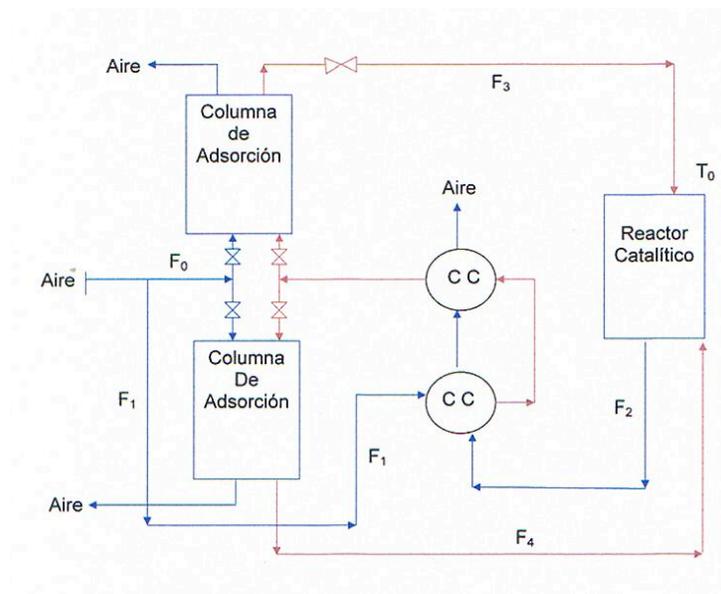


Figura II 1. Sistema de adsorción-desorción-reacción.

1.- La corriente de aire F_0 contiene VOC (Tolueno) en baja concentración (500-1000 ppmv), y fluye hacia una batería de columnas de adsorción (ejemplificada por los lechos, CA1 y CA2), donde el Tolueno se adsorbe (a una temperatura cercana a la del ambiente) hasta la saturación del adsorbente en cada columna.

2.- Una fracción de la corriente F_0 ($F_1 \sim 0.1 F_0$), será enviada hacia los cambiadores de calor (CC) donde se calienta (a una temperatura en el intervalo de 180 a 230 °C) para llevar a cabo la desorción de alguna de las columnas saturadas con Tolueno.

3.- Una vez que se saturó una columna de adsorción (CA1), la corriente F_1 “caliente” pasa a CA1 para desorber el Tolueno (a una temperatura por determinar), para luego alimentarse al reactor, donde se llevará a cabo la oxidación total. Este es el único punto y momento donde se debe adicionar calor al sistema, para encender el reactor, pues en lo sucesivo el sistema operará de forma autotérmica.

4.- La corriente de salida del reactor, F_2 (cuyo flujo másico es prácticamente igual a la de F_1), se envía a los cambiadores de calor CC, para calentar a F_1 , que volverá ahora a la columna de adsorción CA2, para desorber al Tolueno, que luego se alimenta al reactor para su combustión total y generar de nuevo a la corriente F_2 .

5.- La corriente de salida del reactor, F_2 , se envía esta vez hacia los cambiadores de calor (CC) para desorber el Tolueno en CA1, con lo que se completa el ciclo.

6.- El ciclo completo se repite de nuevo con CA2.

La reacción de oxidación del tolueno es altamente exotérmica [$(-\Delta H_r)=339842$ Kcal/Kgmol], y el reactor necesitará ser enfriado mediante un baño que, normalmente, utiliza sales fundidas, para evitar daños a su estructura y al catalizador; una operación adiabática aumentaría el riesgo de que el reactor sufra un disparo de temperatura al generarse una gran cantidad de calor de forma no controlada.

II.3 Modelos de Reactores Catalíticos de Lecho Empacado

En la actualidad, los modelos utilizados para describir el comportamiento dinámico de un reactor catalítico de lecho empacado, son de dos tipos:

Uno de estos considera al sistema representado por una pseudo-fase, en donde la naturaleza heterogénea es ignorada y se supone que tanto los transportes de masa, como de calor, acoplados a la reacción heterogénea, se llevan a cabo en esta pseudo-fase; estos modelos utilizan parámetros efectivos de transporte de calor y masa.

El otro tipo considera al sistema como uno de dos (o más) fases, las cuales interactúan a través de los transportes interfaciales de masa y calor, acoplando así a la fase fluida interpartícula con la superficie del catalizador sólido; estos modelos utilizan también coeficientes efectivos para el transporte de calor y masa para las dos fases [29, 30]. Este tipo de modelos ha sido preferentemente utilizado en los últimos 10 años, y es el que se considera en este trabajo [44]. Los coeficientes efectivos de dispersión axial y radial de masa y calor, se calculan a partir de las correlaciones publicadas en la literatura [29, 30], así como de valores estimados en un reactor de oxidación parcial de O-xileno [45].

Por otro lado, se ha observado la existencia de múltiples estados estacionarios en este tipo de reactores de oxidación de hidrocarburos, cuyo origen se explicó inicialmente como ocasionado por dos procesos que ocurren simultáneamente:

- 1.- La dispersión axial de calor conductivo, que fluye en dirección opuesta a la del transporte convectivo de calor, puede generar una multiplicidad de estados estacionarios debido a esta retroalimentación de calor, como lo ha demostrado van Heerden [22].

- 2.- El segundo efecto, se produce por el hecho de que la reacción catalítica heterogénea se lleva a cabo, ya sea sobre la superficie externa del catalizador, o dentro de este y, bajo ciertas condiciones de reacción, la temperatura y la concentración dentro de la partícula pueden caer en dos diferentes niveles a pesar de que las condiciones de la fase fluida que rodea al catalizador no cambien, lo que se ha conocido como estados encendidos y apagados. Wagner [46] fue el primero que usó este fenómeno para explicar la inestabilidad en modelos de dos fases, como nos lo recuerda Eigenberger [24].

Ahora se sabe que la multiplicidad se debe fundamentalmente a cambios en la actividad del catalizador (debido a cambios en los perfiles de sitios oxidados y reducidos en la superficie del catalizador), ocasionados a su vez por cambios drásticos y reversibles en las condiciones de operación, y su interacción con los transportes de masa y calor durante estos

cambios; este es un caso típico en los catalizadores de óxidos mixtos como en el caso de las oxidaciones parciales de O-xileno y Naftaleno con catalizadores de V_2O_5/TiO_2 [26], o de los catalizadores que usan Pt o Pd soportados para casos de oxidación total de CO e hidrocarburos [4, 5].

A fin de cuentas, la multiplicidad de estados estacionarios, es la combinación de los transportes de masa y calor en la fase fluida, su interacción con el catalizador a través del transporte interfacial de ambos, y los cambios (reversibles) en la actividad del catalizador, los cuales son los responsables de los fenómenos, tanto de inestabilidad como de mutiplicidad de estados estacionarios. Debido a que en un reactor catalítico de lecho fijo donde ocurre una reacción altamente exotérmica suceden simultáneamente los tres procesos enunciados antes, es razonable desarrollar un modelo que tome en cuenta todos estos efectos.

De los diversos trabajos publicados, donde se abordan no solo los aspectos teóricos sino experimentales para esta clase de reactores, destacan principalmente los de Liu y Amundson [27, 28], Eigenberger [25,26], Young y Finlayson et. al. [2], Oh y Cavendish [3] y Hlavacek et al [4, 5]. En estos se aborda tanto la descripción del estado estacionario como el del comportamiento transitorio de reactores adiabáticos, y no isotérmicos no adiabáticos, así como la existencia de múltiples estados estacionarios. Los modelos utilizados han sido del tipo pseudo-homogéneo o pseudo-heterogéneo, los cuales se resuelven numéricamente utilizando métodos de diferencias finitas [43] o el método de colocación ortogonal [36, 37], o colocación ortogonal en elementos finitos [38]. En todos ellos se considera la oxidación catalítica del Monóxido de Carbono, o mezclas de Propano y CO, y se reportan los diversos experimentos realizados para validar los modelos propuestos. Uno de los aspectos importantes de los trabajos de Amundson et. al. [22, 23] y Eigenberger [24, 25], es que demostraron que solamente cuando se incluye en el modelo a la dispersión axial de calor es posible predecir un hecho observado experimentalmente, que consiste en el desplazamiento de los perfiles de temperatura a lo largo del lecho catalítico (debido al movimiento de frentes de reacción).

Otro aspecto a considerar en el modelamiento es que destacan en forma importante dos fenómenos observados por algunos de estos modelos:

I.- En primer lugar, de la exploración de los resultados obtenidos, se desprende que cuando los modelos pseudo-homogéneos simulan la operación en la región de múltiples estados estacionarios, no solo se obtienen dos, sino un número infinito de estados estacionarios estables (predichos por la teoría pero no fácilmente verificados experimentalmente). En relación a esto, un aumento o disminución en la temperatura de alimentación del fluido para alcanzar el estado estacionario, depende de cómo este ha sido alcanzado. Es decir, depende de si el reactor ha sido encendido aumentando lentamente la temperatura de alimentación, o bien si esto se ha logrado a una temperatura de alimentación que inicialmente tiene un valor elevado y luego va disminuyendo lentamente [4]. Entonces, dependiendo de cómo el estado estacionario se alcance, la temperatura del catalizador puede saltar de un estado estacionario inferior (apagado) a uno superior (encendido), para un cierto valor de temperatura del fluido dentro del rango de operación factible. En resumen, Eigenberger [24, 25] considera que la multiplicidad de estados estacionarios produce resultados paradójicos en relación al comportamiento dinámico del reactor.

II.- En segundo término se destaca el hecho de que existe un par de valores para la concentración y temperatura de alimentación (C_{AO} , T_O) para los cuales la reacción de oxidación total genera el calor necesario para encender el reactor, a lo cual se opone el sistema de enfriamiento, normalmente realizado como un enfriamiento a través de la pared del reactor inmerso en un baño de sal fundida, que supondremos está a una temperatura constante (T_w). Para una cierta reacción fuertemente exotérmica, es este trío de valores (C_{AO} , T_O y T_w), el que determina las condiciones de encendido y el grado de sensibilidad paramétrica del reactor. Cualquier cambio en la magnitud de estas cantidades ocasionará cambios importantes en el estado del sistema (determinado por los perfiles axial y radial de temperatura y concentración en el reactor), y durante la respuesta dinámica del sistema se puede llegar a valores extremos en la temperatura máxima dentro del reactor (punto caliente) lo cual puede ocasionar daños irreversibles al reactor y/o al catalizador. Esto es relevante a

nuestra investigación, ya que la operación en la sección de adsorción-desorción opera en forma transitoria y por lo tanto los valores de C_{AO} y T_O variarán con el tiempo durante la desorción. Es factible, sin embargo, reducir al mínimo estas fluctuaciones en los valores de C_{AO} y T_O con un buen diseño del modo de operación y del control de esta sección, no obstante aquí se considera que tales perturbaciones existen y se investigará la dinámica a lazo abierto del reactor, esto quiere decir, que el reactor no está sujeto a ningún control automático.

II.4 La Cinética de Oxidación Total del Tolueno.

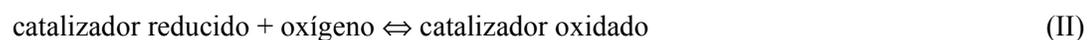
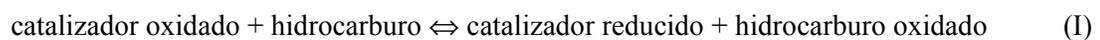
II.4.1 Los Modelos cinéticos

Existen tres posibles modelos cinéticos [29, 30] que pueden ser utilizados para describir la oxidación completa de hidrocarburos, dependiendo de si el catalizador empleado es un óxido mixto o un metal noble depositado:

1.- Los modelos más simples, son las *expresiones cinéticas de ley de potencias*, y pueden ser útiles para diseños preliminares o con propósitos de comparación, pero no proporcionan ninguna información sobre el mecanismo de reacción.

2.- *Expresiones cinéticas basadas en el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood*, en el cual, el paso controlante estará definido por la competencia entre la reacción superficial y la adsorción/desorción de los componentes en la mezcla reactiva (o bien en el *mecanismo de Eley-Rideal* donde uno de los reactivos en la fase gaseosa reacciona con una especie adsorbida de otro reactivo).

3.- *El modelo redox de Mars y van Krevelen* [31], que es el que se emplea en este trabajo, y que postula lo siguiente:



De acuerdo con el modelo redox, en el estado estacionario la magnitud de las velocidades en I y II debe ser idéntica, considerando la estequiometría global de la reacción. Estos modelos son usualmente preferidos para la oxidación completa de hidrocarburos sobre óxidos metálicos, aunque no en el caso de utilizar catalizadores soportados de Pd y Pt, de hecho, no existe evidencia experimental de la presencia de especies de Pt oxidado en estos catalizadores [42]. Las referencias citadas sugieren que el paso (II) es una adsorción de Oxígeno disociativa en desequilibrio. De esta forma, el paso (I) sería la reacción del hidrocarburo con el Oxígeno quimisorbido. Este mecanismo conduce a una ecuación cinética idéntica a la propuesta por Mars y van-Krevelen, aunque el significado de los parámetros cinéticos es diferente. Por otro lado, también se puede construir un mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood, para el caso de catalizadores soportados de Pd y Pt, que llevará a una expresión diferente, y que también es utilizada por Ordoñez et al [32], pero que no se usa en este trabajo.

Para la reacción de oxidación total de tolueno el modelo redox conduce a la siguiente expresión cinética para la velocidad de reacción R_n :

$$R_n = \frac{k_o k_n p_n p_{O_2}}{k_o p_{O_2} + v k_n p_n} \quad (1)$$

Donde n es la especie química que se oxida, y v es el coeficiente estequiométrico para el Oxígeno en la reacción de oxidación total del tolueno (mol O_2 / mol de hidrocarburo), p_n y p_{O_2} son las presiones parciales de tolueno y oxígeno respectivamente, k_o la constante cinética para la adsorción disociativa de Oxígeno sobre la superficie del catalizador y k_n la constante cinética para la reacción entre el Oxígeno quimisorbido y el hidrocarburo. Los valores que se utilizan en esta investigación (ver tabla II.4.1) fueron recopilados del trabajo de Ordoñez et al. [32]. Sin embargo, en este trabajo no se usará la expresión (1) en términos de presiones

parciales, sino que se usarán las concentraciones de las especies gaseosas, utilizando la ley del gas ideal, de tal forma que la expresión equivalente es:

$$R_n = \frac{\tilde{k}_o \tilde{k}_n C_n C_{O_2}}{\tilde{k}_o C_{O_2} + \nu \tilde{k}_n C_n} \quad (1a)$$

Donde ahora las constantes de velocidad de reacción \tilde{k}_j resultan de la aplicación de la ley del gas ideal y podemos escribir: $\tilde{k}_j = k_j R_g T$, donde R_g es la constante del gas ideal.

Tabla II.4.1 Parámetros cinéticos de la oxidación de Tolueno [32].

$k_0 = k_{00} \exp (-E_{AO} / RT)$	$k_n = k_{on} \exp (- E_{An} / RT)$
$k_{00} = 33.07 \text{ (mol seg}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ pa}^{-1} \text{)}$	$k_{on} = 1.34 \times 10^4 \text{ (mol seg}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ pa}^{-1} \text{)}$
$E_{Ao} = 99.6 \text{ (Kj / mol)}$	$E_{An} = 106 \text{ (Kj / mol)}$

Aquí k_{00} y k_{on} son los factores pre-exponenciales y E_{Ao} y E_{An} las energías de activación para las dos reacciones. De los experimentos llevados a cabo por Ordóñez et al [32] se encontró que la temperatura de alimentación para llevar a cabo la conversión total del Tolueno fue entre 180 y 190 °C. Estos autores aseguran (lo cual es difícil de lograr en este tipo de reacciones), que en todos los experimentos se tuvo especial cuidado en eliminar las limitaciones de transporte de masa intra e inter-partícula. Con respecto a los efectos térmicos, debido a que la reacción es altamente exotérmica, i.e. $(-\Delta H_r) = 339842 \text{ Kcal/kgmol}$, los experimentos mostraron que los efectos del transporte de calor intra-partícula son mínimos, mientras que el transporte de calor inter-partícula solo es importante a conversiones mayores a 95 %.

En este trabajo se considera al proceso de combustión de un Compuesto Orgánico Volátil, el Tolueno, en una corriente gaseosa proveniente de un sistema de recuperación por

adsorción. Sin embargo, el modelo desarrollado puede generalizarse para considerar también a una mezcla de varios hidrocarburos. Debido a la gran exotermicidad de la reacción, el catalizador que se debe utilizar, en el caso de un óxido mixto, es uno externamente depositado, ya que de otra forma se generarían gradientes apreciables de temperatura y concentración intra-partícula, que harían al catalizador muy poco efectivo [29, 30].

El catalizador considerado en este trabajo es uno que contiene óxidos de metales de transición externamente depositados, y para este tipo de catalizadores el uso del modelo redox de Mars y Van Krevelen [31] es el adecuado para describir a la cinética de oxidación total del tolueno [32].

II.4.2 El Modelo Dinámico del Reactor Catalítico de Lecho Empacado.

El modelo utilizado para la simulación no considera el balance de cantidad de movimiento en la fase gaseosa, y en lugar de esto se considera que existe un perfil plano de la componente de velocidad axial (flujo pistón) y que la fracción porosa del lecho empacado es constante.

El modelo pseudo-heterogéneo del reactor que se usa en este trabajo se describe de la siguiente manera:

$$\text{Acumulación} + \text{Transporte} = \text{Reacción}$$

De esta forma, en el lado izquierdo de esta expresión se describe al reactor en términos de todos los transportes de masa y calor, mientras que en el lado derecho se describe a la reacción heterogénea [30]. Ambos lados se acoplan entonces a través de los transportes interfaciales de masa y calor, por lo que se describen a continuación los balances de masa y calor en la superficie del catalizador, que se acoplan con los de la fase gaseosa inter-partícula en el reactor.

II.4.2.1. Los Balances de Masa y Calor para la Superficie del Catalizador

Las ecuaciones (2) a (8), que se enumeran a continuación, describen a los balances de calor y masa y las condiciones inicial y de frontera para la oxidación total de Tolueno, en términos de los transportes interfaciales y la reacción superficial en ambos casos, y el balance de la fase sólida también considera a las dispersiones axial y radial de calor por el sólido. Estos balances están acoplados a los balances de masa y calor de la fase gas inter-partícula, a través de los transportes interfaciales gas-sólido.

$$\frac{\partial C_{nS}}{\partial t} = k_{g,v} a_v (C_{nG} - C_{nS}) - \rho_b S_g R_n \quad (2)$$

$$\rho_b C_p S \frac{\partial T_s}{\partial t} = h a_v (T_G - T_s) - k_{efAS} \left(\frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} \right) - k_{efRS} \left(\frac{\partial^2 T_s}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) + \rho_b S_g \sum_i^{NR} (-\Delta H_i) R_i \quad (3)$$

Las condición inicial y las condiciones de frontera son las siguientes:

$$\text{A } t=0: \quad C_{ns}(0)=0 \quad \text{y} \quad T_s=T_{so} \quad (4)$$

$$\text{en } r=0: \quad \frac{\partial T_s}{\partial r} = 0 \quad (5)$$

$$\text{en } r=R: \quad T_s = T_w \quad (6)$$

$$\text{en } z=0: \quad h_o (T_G|_{0-} - T_s|_{0-}) = -k_{efAS} \left. \frac{\partial T_s}{\partial z} \right|_{0+} \quad (7)$$

$$\text{en } z=L: \quad \left. \frac{\partial T_s}{\partial z} \right|_{L+} = 0 \quad (8)$$

II.4.2.2 Los Balances de Masa y Calor inter-partícula en el Reactor

Los balances de masa y calor para un sistema gas-sólido consideran, en su expresión más general, al transporte inter-partícula en términos de la convección y la dispersión (axial y radial), que interactúan con la fase sólida a través del transporte interfacial. La velocidad de flujo, u , está dada por la relación del flujo volumétrico entre el área transversal a éste y considera constante a la fracción volumétrica (ϵ) ocupada por la fase fluida en el lecho empacado.

Los balances de masa para la especie n y de calor, son entonces:

$$\epsilon \left[\frac{\partial C_{nG}}{\partial t} + u \frac{\partial C_{nG}}{\partial z} - D_A \left(\frac{\partial^2 C_{nG}}{\partial z^2} \right) - D_R \left(\frac{\partial^2 C_{nG}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{nG}}{\partial r} \right) \right] = \epsilon k_g a_v (C_{ns} - C_{nG}) \quad (9)$$

$$\epsilon \rho C_p \left[\frac{\partial T_G}{\partial t} + u \frac{\partial T_G}{\partial z} - k_{efA} \left(\frac{\partial^2 T_G}{\partial z^2} \right) - k_{efR} \left(\frac{\partial^2 T_G}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_G}{\partial r} \right) \right] = \epsilon h a_v (T_s - T_G) \quad (10)$$

Las Condiciones Inicial y de Frontera de la Fase Fluida Inter-partícula

Inicialmente, en el tiempo $t=0$, existen perfiles iniciales de concentración y temperatura en el lecho fijo, los cuales pueden considerarse como la condición de arranque del reactor, y que en su forma más general están representados como sigue:

$$\text{a } t=0: \quad C_{nG}(0,r,z)=C_{nGo}(r,z) \quad T_G(0,r,z)=T_G(r,z) \quad (11)$$

Las condiciones de frontera más generales han sido descritas por Wehner and Wilhelm [33], estableciendo la continuidad en las densidades de flujo (flux) en $z=0$ y $z=L$, constituidos por los términos axiales de convección y dispersión, como sigue:

$$\text{en } z=0: \quad uC_{nG}|_{0-} - D_A \frac{\partial C_{nG}}{\partial z} \Big|_{0-} = uC_{nG}|_{0+} - D_A \frac{\partial C_{nG}}{\partial z} \Big|_{0+} \quad (12)$$

$$u\rho C_P T_G|_{0-} - k_{efA} \frac{\partial T_G}{\partial z} \Big|_{0-} = u\rho C_P T_G|_{0+} - k_{efA} \frac{\partial T_G}{\partial z} \Big|_{0+} \quad (13)$$

$$\text{en } z=L \quad uC_{nG}|_{L-} - D_A \frac{\partial C_{nG}}{\partial z} \Big|_{L-} = uC_{nG}|_{L+} - D_A \frac{\partial C_{nG}}{\partial z} \Big|_{L+} \quad (14)$$

$$u\rho C_P T_G|_{L-} - k_{efA} \frac{\partial T_G}{\partial z} \Big|_{L-} = u\rho C_P T_G|_{L+} - k_{efA} \frac{\partial T_G}{\partial z} \Big|_{L+} \quad (15)$$

Sin embargo, Bischoff ha demostrado [34] que en el caso del transporte de masa, estas condiciones pueden reducirse a las de Danckwerts [35], aunque en este trabajo también se aplican a las del transporte axial de calor:

$$\text{en } z=0: \quad uC_{nG}|_{0-} = uC_{nG}|_{0+} - D_A \left. \frac{\partial C_{nG}}{\partial z} \right|_{0+} \quad (16)$$

$$u\rho C_p T_G|_{0-} = u\rho C_p T_G|_{0+} - k_{efA} \left. \frac{\partial T_G}{\partial z} \right|_{0+} \quad (17)$$

$$\text{en } z=L \quad \left. \frac{\partial C_{nG}}{\partial z} \right|_{L-} = 0 \quad (18)$$

$$\left. \frac{\partial T_G}{\partial z} \right|_{L-} = 0 \quad (19)$$

Las condiciones de frontera en dirección radial, establecen una situación de simetría (un máximo o un mínimo en el valor de la concentración y temperatura) en el centro del reactor, $r = 0$, y la presencia de paredes impermeables al transporte de masa en la pared del mismo, es decir que el flux es cero cuando $r = R$. Esto se expresa como sigue:

$$\text{en } r = 0, \text{ y } r=R: \quad \frac{\partial C_n}{\partial r} = 0 \quad (20)$$

En este caso las condiciones correspondientes al balance de calor en el reactor, si este opera de forma adiabática, son:

$$\text{en } r = 0, \text{ y } r=R: \quad \frac{\partial T_G}{\partial r} = 0 \quad (21)$$

Si el reactor opera de forma no adiabática y no isotérmica, entonces las condiciones de frontera son:

$$\text{en } r = 0: \quad \frac{\partial T_G}{\partial r} = 0 \quad (22)$$

$$\text{en } r = R: \quad -k_{efR} \frac{\partial T_G}{\partial r} = h_W (T_G - T_W) \quad (23)$$

La ecuación (23) indica que en la pared del reactor, el fluido intercambia calor con la pared del baño de enfriamiento.

III . LA SOLUCIÓN NUMÉRICA DEL MODELO DEL REACTOR

Como se observará más adelante, en un reactor de oxidación total de hidrocarburos los perfiles axiales de temperatura y concentración son muy pronunciados, presentando cambios apreciables en una pequeña región espacial (280 °C en 4 cm, de acuerdo con la Fig. 17), por lo que la solución numérica del modelo dinámico requiere, para su solución adecuada (es decir sin la presencia de una inestabilidad numérica), de un gran número de intervalos de discretización si se usa un método tradicional de diferencias finitas; sin embargo una opción al uso de uno de estos métodos es el de colocación ortogonal en elementos finitos, donde el número de elementos (y el número de puntos interiores de colocación en cada uno de ellos) se define de acuerdo con la necesidad de describir adecuadamente a estos cambios abruptos en temperatura y concentración en aquella región donde se requieren, o a lo largo de toda la región espacial como es el caso que aquí se resuelve. Los detalles del método de colocación ortogonal en elementos finitos se presentan en el Anexo B.

La solución numérica del modelo dinámico del reactor de oxidación total, está descrita por un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales parciales no lineales (EDPNL-2D) (ecuaciones 2 a 8), a un sistema de ecuaciones diferenciales parciales lineales de tipo parabólico (EDPL-2D) (ecuaciones 9 a 23), ambos en dos dimensiones espaciales, y se resolvió de la siguiente forma (ver detalles en el anexo A):

i) Primero se discretizó el modelo utilizando el método de colocación ortogonal [36, 37] en la dirección espacial radial, con un punto interior de colocación (con el que se obtuvieron buenos resultados), lo cual redujo el sistema a uno de una dimensión espacial (EDPNL-1D acoplado a uno EDPL-1D) el cual contiene a los términos convectivos y dispersivos de calor y masa, y que son los que interesa discretizar de forma efectiva, ya que es en la coordenada axial donde se presentará el movimiento de los perfiles de concentración y temperatura, los cuales se desplazarán hacia la entrada o la salida del reactor, de acuerdo con el tipo de perturbación realizada en C_{A0} y/o T_0 , o T_w .

ii) Posteriormente se discretizó al sistema anterior de ecuaciones que forman la parte axial del modelo, utilizando el método de colocación ortogonal en elementos finitos [38],

utilizando hasta 50 elementos del mismo tamaño, con 4 puntos interiores de colocación cada uno (dados por las raíces de polinomios desplazados de Legendre con $\alpha=\beta=0$ [39]). Esto redujo el sistema EDPL-1D que describe a los balances de masa y calor en la fase gaseosa, a uno algebraico lineal (AL), el cual está ahora acoplado a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales (EDO-NL), el cual describe a los balances de masa y calor en la superficie del catalizador, que se resuelve utilizando un método de Runge-Kutta de cuarto orden [40]. En los anexos A y B se explica y se dan los detalles del método de colocación ortogonal en elementos finitos utilizado aquí, así como un esbozo de su solución numérica. El método de colocación (global) ha sido ampliamente utilizado desde 1967, y aquí no se dan los detalles de este método. Las mejores referencias para los métodos de colocación ortogonal y de colocación ortogonal en elementos finitos (también llamados “global spline collocation” [37]) son Finlayson [36], Michelsen y Villadsen [37], y Carey y Finlayson [38].

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. Los resultados de la simulación del reactor de oxidación de VOC

En este trabajo se utilizaron los valores de los parámetros cinéticos publicados por Ordoñez et. al. [32]; para esta reacción, se utilizó un modelo redox para un catalizador de Pt soportado en γ -alúmina.

Para el caso de referencia considerado se usan los valores de las constantes cinéticas de la Tabla II4.1, y el rango de condiciones de operación y dimensiones del reactor dados en la Tabla IV1 :

Tabla IV1 . Características del reactor y condiciones de operación.

Longitud (cm)	10 a 20
Diámetro (cm)	1.5
Diámetro de partícula (cm)	0.25 a 0.5
Concentración de alimentación (% en mol)	0.1 a 0.5
Temperatura de alimentación (°C)	200 a 230
Temperatura del sistema de enfriamiento (°C)	185 a 225
Flujo de aire (lt/seg)	0.5 a 1
Presión en la alimentación (atm)	1.85

Las dimensiones del reactor se recopilaron de sistemas de reacción similares para la oxidación parcial del orto-xileno con un catalizador de V_2O_5/TiO_2 donde se sigue una cinética redox [45]. El intervalo de condiciones de operación se adecuó a los datos experimentales reportados por Ordoñez et al. [32] y también de otros autores que estudiaron la misma reacción, como Shijie et al [41]. Los perfiles de concentración en la fase gas y en la superficie del catalizador, y de las temperaturas a diferentes tiempos de la operación transitoria del reactor de oxidación total de Tolueno, se muestran y analizan en seguida.

El primer caso de estudio, considera la simulación de cambios (arbitrarios) en la alimentación de Tolueno, proveniente de dos ciclos de desorción, como lo muestra la Figura 1a. La respuesta dinámica a la salida del reactor se muestra en la Figura 1b, donde la

respuesta inversa o también llamada anómala (wrong-way behaviour) típica de estos sistemas no lineales, se aprecia bien en el intervalo temporal de los 90 a 100 segundos, justo cuando se suprime y se restablece la alimentación de Tolueno al reactor, respectivamente. Las Figura 1b muestra los tiempos a los que se lleva a cabo la perturbación en la concentración de alimentación y las respuestas transitorias a la salida del reactor, correspondientes a los cambios en la entrada. La evolución de los perfiles axiales de temperatura del gas en el centro del reactor y en la pared, que constituyen la respuesta dinámica a los cambios en la concentración de la alimentación y se muestran en las Figuras 3 a 7, y que se presentan de forma combinada en la Figura 8, explican los valores obtenidos para la concentración y la temperatura a la salida del reactor.

En esta parte se considera solamente variaciones en la magnitud de la concentración de alimentación, como se ilustra en la Figura 1a y se mantiene constante la temperatura de alimentación. Como podemos observar en la respuesta dinámica a la salida del reactor en la Figura 1b, la evolución temporal del valor de la temperatura de salida del reactor responde a las perturbaciones en C_{AO} , mostrando la típica respuesta inversa de los sistemas no lineales, cuando estos son perturbados, y a pesar de los cambios drásticos en la magnitud de C_{AO} y de la alta sensibilidad paramétrica mostrada por el sistema, no se presenta el disparo del reactor a pesar del gran incremento en la temperatura de salida (100 °C) después de los 100 segundos; esto nos dice que el esquema numérico utilizado describe adecuadamente la respuesta transitoria del reactor. Por otro lado, se observa que la concentración de Tolueno a la salida del reactor es prácticamente cero en todo el intervalo de tiempo considerado, que es precisamente lo que se desea. La respuesta dinámica de la temperatura del gas a la salida del reactor $T_g(L)$, puede ser explicada de la siguiente forma. Como lo indica la Figura 2, los cambios discontinuos en la concentración de alimentación X_{Ao} se realizan de tal forma que $T_g(L)$ nunca alcanza un estado estacionario y sus cambios, con respecto a los de X_{Ao} , ocurren con un tiempo de retraso del orden de un tiempo de residencia del gas, ya que la respuesta de este es muy rápida (comparada con la respuesta de la fase sólida). A los 90 segundos la alimentación se suprime por 10 seg, sin embargo, el lecho catalítico no se ha enfriado significativamente en este periodo tan corto de tiempo (ver Figura 8), por lo que al restaurarse la alimentación a los 100 seg se genera subitamente una gran cantidad de calor

que viaja rápidamente con el gas provocando inicialmente (a los 105 seg) un incremento de casi 100 °C en $T_g(L)$, seguido por un decremento de casi 300 °C (la respuesta inversa) ya que el punto caliente se ha desplazado hacia la entrada del reactor y el sistema de enfriamiento (baño de sal fundida) elimina rápidamente el calor en la región de salida debido a que el punto caliente se ha desplazado. Estos comportamientos han sido observados en reactores de oxidación parcial y han sido reportados en la literatura [3-5, 26, 28].

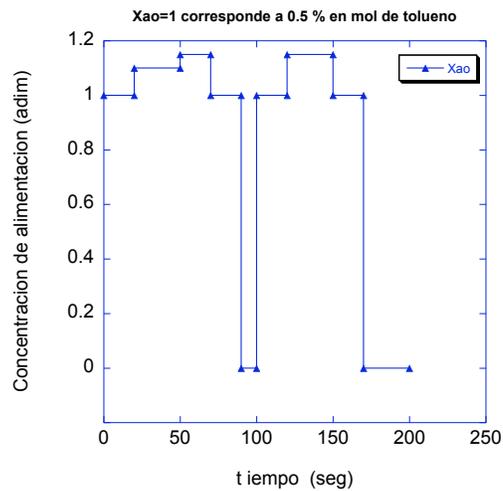


Figura 1a. Perfil temporal de la concentración adimensional (X_{AO}) en la fase gas de alimentación, que simula a dos ciclos de la corriente proveniente de la sección de adsorción de Tolueno, considerando que la temperatura de alimentación se mantiene constante en todo el tiempo.

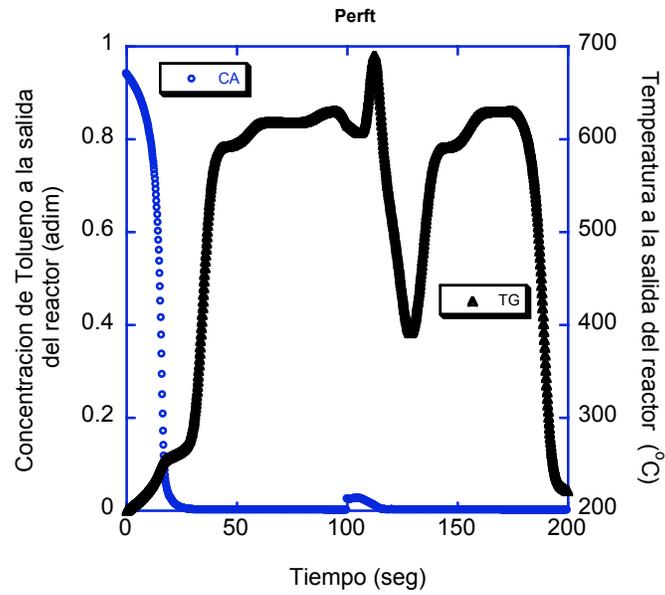


Figura 1b. Respuesta transitoria de la concentración y temperatura en la fase gas a la salida del reactor a la dinámica de concentración de alimentación al reactor (ver figura 1a y 2).

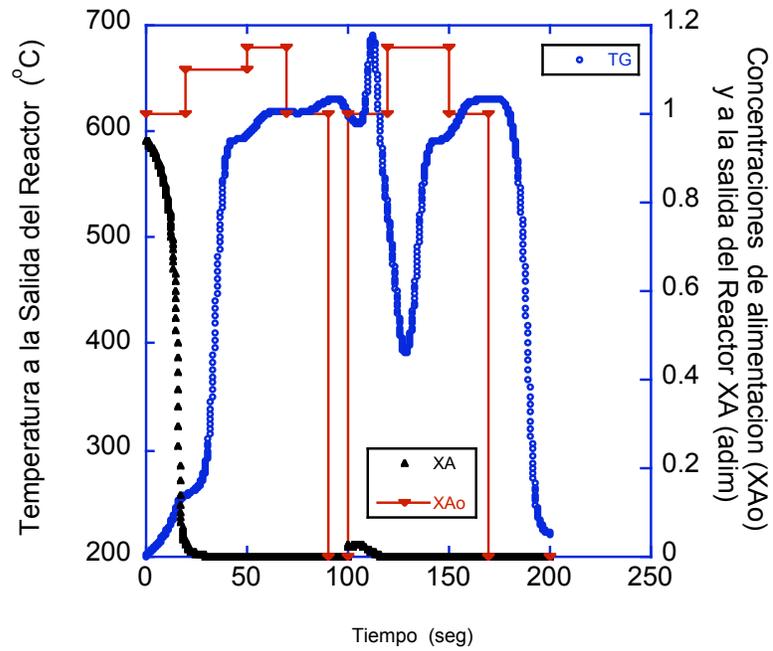


Figura 2. Respuestas transitorias de la concentración y temperatura en la fase gas.

Ahora se analizará la evolución de los perfiles axiales de concentración y temperatura dentro del reactor, que resultan de la perturbación considerada en la Figura 1a. Las Figuras 3 a 7 muestran el encendido del reactor a las condiciones especificadas anteriormente. Es importante mencionar que el trío de valores $\{C_{AO}, T_O, T_w\}$ se encontraron por prueba y error, a partir de los datos publicados por Ordoñez et al [32] y Shijie et al. [41], ya que ambos grupos llevan a cabo la oxidación total de Tolueno utilizando catalizadores de Pt soportado en alúmina pero ninguno de ellos considera el problema que aquí se aborda. Las dimensiones del reactor y partícula de catalizador han sido tomadas con referencia a otros sistemas de oxidación parcial López et al. [26]. En estas figuras se muestran las temperaturas de la fase gaseosa cercana al centro del reactor (correspondiente al punto interior de colocación radial localizado en un radio adimensional igual a 0.57735) denominada simplemente como T, y en la pared interior del mismo T2, y lo que podemos observar es que los gradientes radiales de temperatura son considerables, sin embargo el modelo ha sido capaz de describir estos perfiles. Hlavacek et al. [5] utilizan un modelo de EDP-1D pseudo-homogéneo para la oxidación del CO (que es equivalente a utilizar un solo punto de colocación interior en la dirección radial) y obtuvieron buenos resultados en la simulación de su sistema usando un método similar al utilizado en este trabajo para resolver el sistema de EDPP-1D pero con un modelo pseudo-homogéneo.

La Figura 8 muestra, en forma conjunta, la evolución de los perfiles axiales de temperatura (T) a lo largo de 170 segundos de operación, mostrando no solo el desplazamiento de estos sino también los cambios en la posición axial del punto caliente. Es importante destacar la magnitud de las diferencias de temperatura de 550 °C en tan solo 2.5 centímetros de lecho catalítico. Si bien esta es la simulación de un solo caso, en donde no se han considerado cambios en la actividad del catalizador, como normalmente se observa en estos sistemas catalíticos, el modelo describe adecuadamente el comportamiento de estos sistemas observados experimentalmente [3-5].

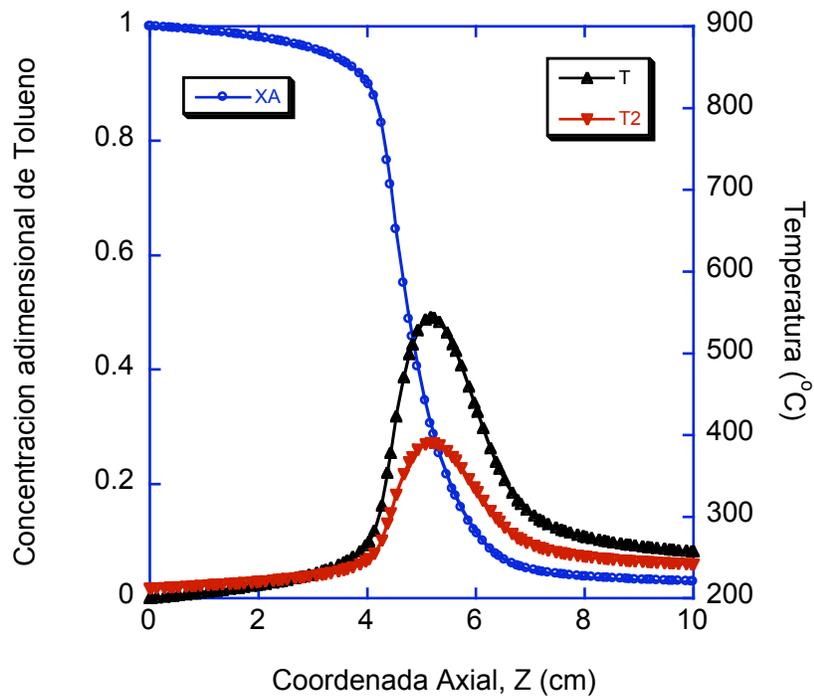


Figura 3. Dinámica a los 19.5 segundos

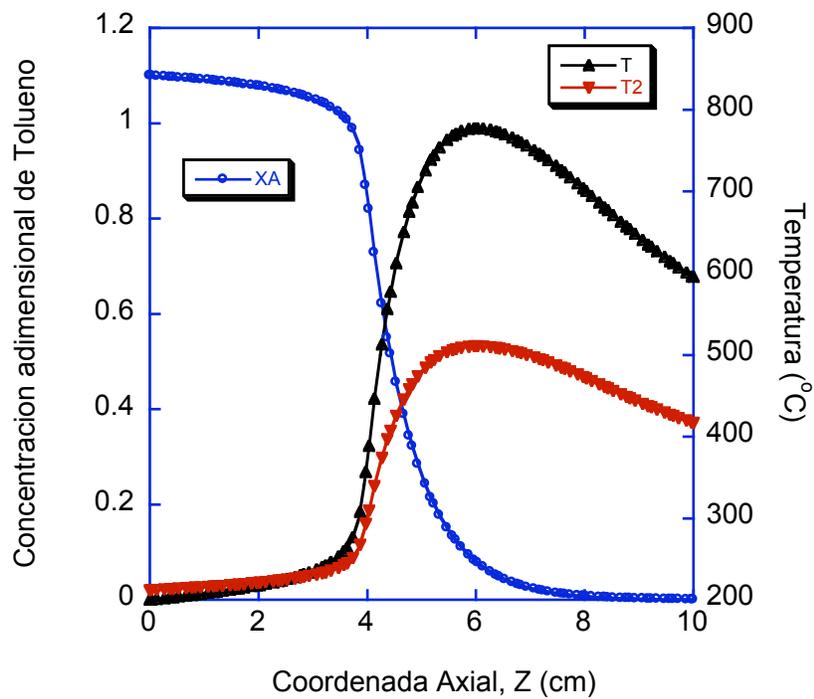


Figura 4. Dinámica a los 49 segundos

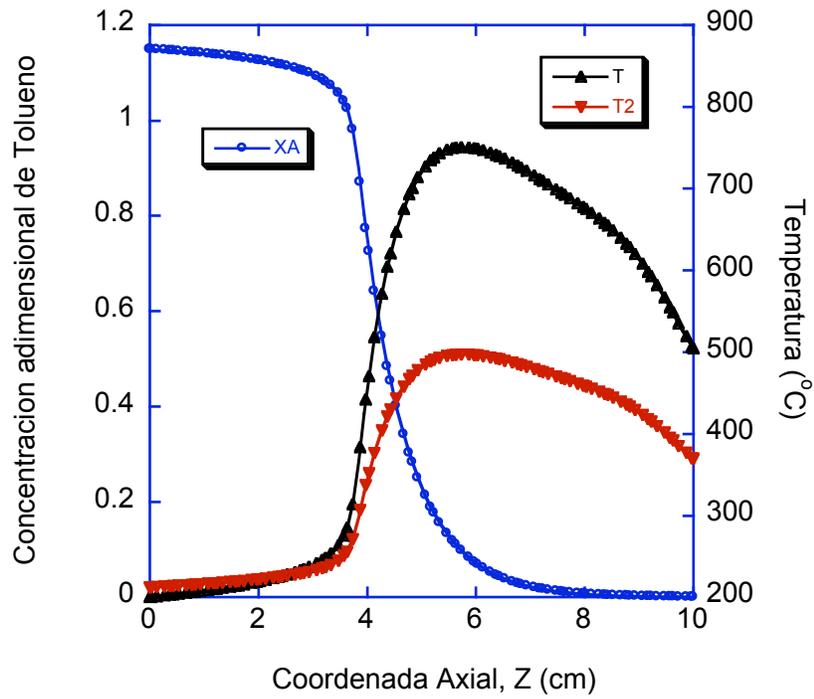


Figura 5. Dinámica a los 120 segundos

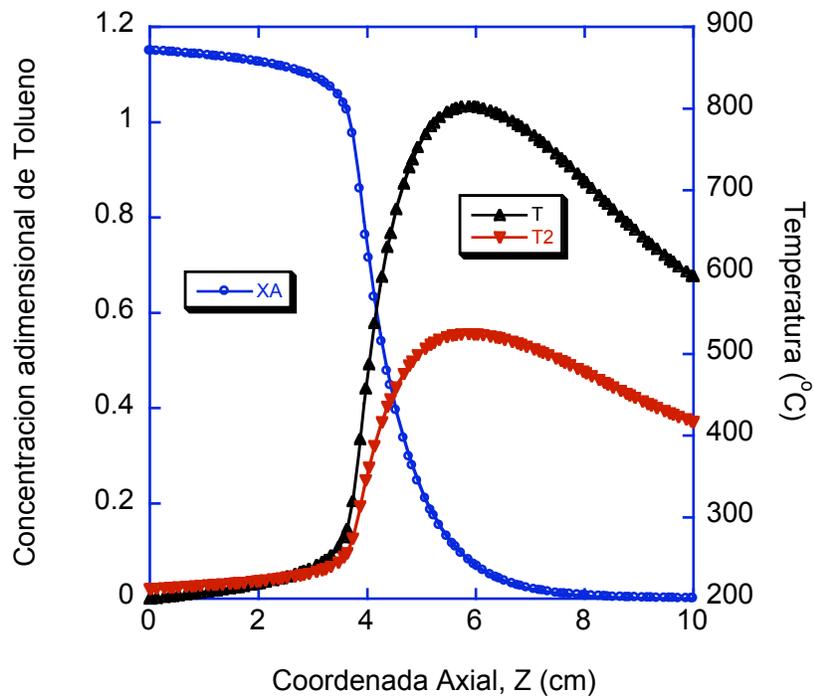


Figura 6. Dinámica a los 149.5 segundos

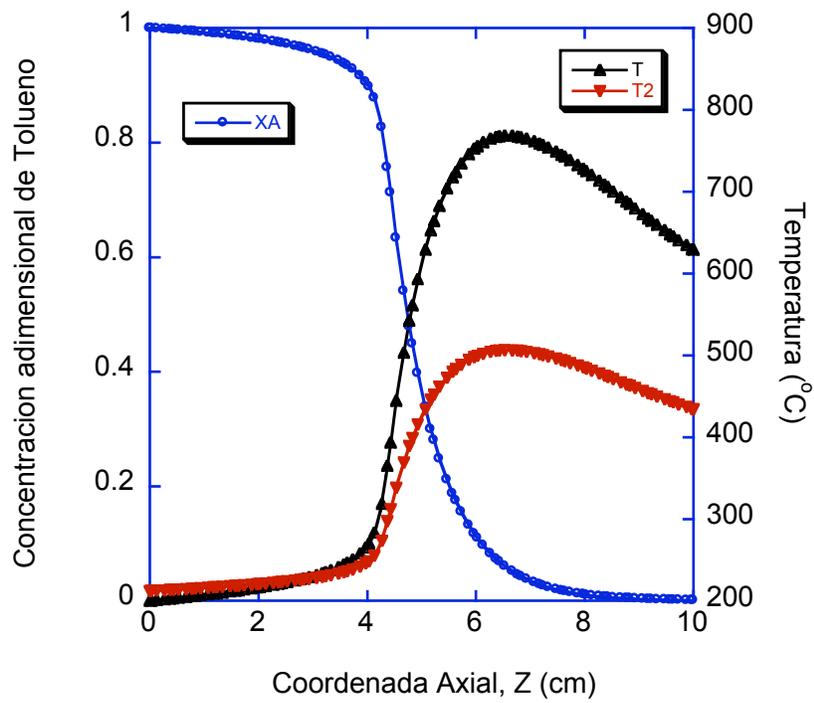


Figura 7. Dinámica a los 169.5 segundos

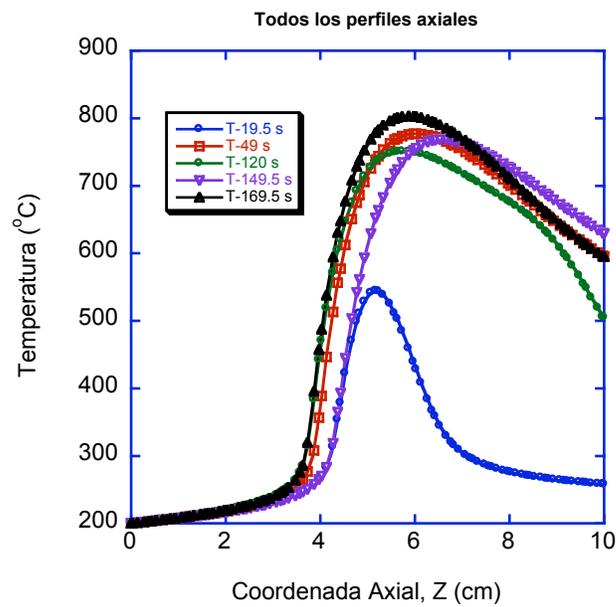


Figura 8. Evolución de los perfiles de temperatura a la dinámica de la concentración de alimentación

La descripción los cambios en la actividad del catalizador no es tan fácil de incorporar en el modelo cinético, ya que requiere de la modificación, de forma empírica, de la expresión de velocidad de reacción para describir a la desactivación irreversible, además, debe incluir a un término adicional que tome en cuenta a los cambios dinámicos en el estado de oxidación del catalizador [35], en términos de su re-oxidación con el oxígeno del aire alimentado, es decir, en términos de la dinámica redox del catalizador. Hasta aquí, se ha mostrado que la respuesta dinámica del reactor a cambios (arbitrarios) en CAO ha sido descrita de acuerdo con las observaciones experimentales, y que el método numérico ha descrito adecuadamente estos cambios. Veámos ahora otros aspectos, como los de sensibilidad paramétrica y la multiplicidad de estados estacionarios.

IV.2. La Sensibilidad Paramétrica del Reactor a Perturbaciones en las Condiciones de Alimentación y la Multiplicidad de Estados Estacionarios.

En los dos siguientes casos se comparan las respuestas dinámicas del reactor a cambios escalonados en la concentración (C_{AO}) y temperatura (T_o) de alimentación, para las mismas dimensiones del reactor y temperatura del medio de enfriamiento. Estos datos se resumen en la Tabla IV2. La principal diferencia con el caso anterior, mostrado en las Figuras 1 a 8, consiste en que el valor de la concentración de alimentación, en los presentes casos, es la mitad de la considerada anteriormente.

Tabla IV2. Características del Reactor y Condiciones de Operación para la mitad de la Concentración de Alimentación.

Longitud (cm)	10
Diámetro (cm)	1.5
Diámetro de partícula (cm)	0.25
Concentración de alimentación (% en mol)	0.25
Temperatura de alimentación (°C)	200
Temperatura del sistema de enfriamiento (°C)	225
Flujo de aire (lt/seg)	0.5
Presion en la alimentación (atm)	1.85

Como se ha definido anteriormente, la sensibilidad paramétrica del reactor es la respuesta dinámica del sistema a perturbaciones en las condiciones de operación, y si bien no es posible medirla por algún tipo de “índice”, podemos calificarla de altamente sensible cuando la respuesta dinámica del reactor produce cambios significativos en el estado del sistema (por estado del sistema entenderemos la magnitud de perfiles axiales y radiales de concentración y temperatura), como es en este caso, y como se observará en el análisis y discusión de estos dos casos. Primero presentaremos la evolución de los perfiles axiales de temperatura durante el arranque del reactor hasta alcanzar el estado estacionario correspondiente a las condiciones de operación de la Tabla IV2, que es idéntico para ambos casos, ya que las perturbaciones, en cada caso, inician 130 segundos después del arranque del reactor, correspondiente a un tiempo de 70 segundos después de alcanzado el estado estacionario.

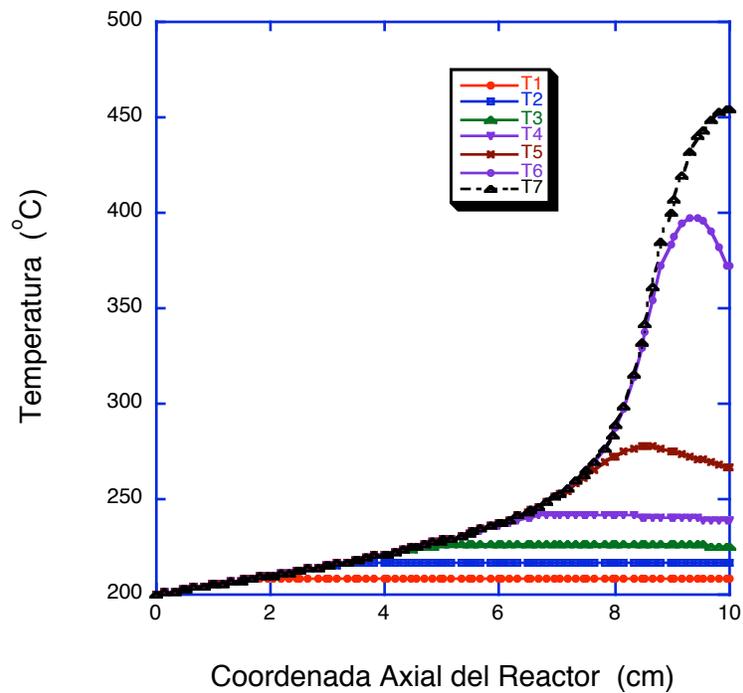


Figura 9. Evolución de los perfiles de temperatura durante el arranque del reactor a las condiciones indicadas de la tabla IV2.

La evolución de los perfiles axiales de temperatura mostrados en la Figura 9, indican lo adecuado del método numérico empleado en su descripción, utilizando 20 elementos finitos, cada uno con 4 puntos interiores de colocación, que corresponde a una longitud efectiva del reactor de 0.5 cm. La curva marcada como T7, muestra el perfil en el estado estacionario, que se logra después de 48 segundos del arranque. A partir de este tiempo, se analizan los siguientes casos, para las perturbaciones en T_0 y C_{AO} , mostradas en las Figuras 10 y 11. Por otro lado, se muestra en la Figura 9, que para las condiciones de la Tabla IV2, hay 258 °C de incremento en la temperatura en un reactor de 10 cm de largo. Para ilustrar la respuesta dinámica de los frentes de reacción, que se desplazan corriente arriba, el punto caliente en el estado estacionario está localizado casi a la salida del reactor, como lo muestra la Figura 9.

IV.3 La Respuesta Dinámica del Reactor a Perturbaciones en la Temperatura y Concentración de Alimentación, T_0 y C_{AO} .

Las Figuras 12 a 15 muestran la evolución de la temperatura y concentración a la salida del reactor, así como de los perfiles axiales de temperatura, como respuesta (a lazo abierto) a perturbaciones similares en T_0 (Figura 10), y C_{AO} (Figura 11), iniciadas en ambos casos, 70 segundos después de alcanzado el estado estacionario. Como podemos observar en las Figuras 12 y 14, si se comparan las evoluciones de temperatura y concentración a la salida del reactor, estas son muy diferentes, mostrando un grado de sensibilidad paramétrica diferente, siendo mayor en el caso de la temperatura. Esto se debe a la naturaleza exponencial de la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura, y si bien estas respuestas a la salida del reactor nos muestran una diferencia importante, no es posible inferir de estas lo que realmente pasa dentro del sistema, lo cual puede ser crítico cuando las mediciones en un reactor experimental solo se efectúan a la entrada y salida de este.

Las Figuras 13 y 15, nos muestran la evolución de los perfiles axiales de temperatura, resultantes de los cambios dinámicos en T_0 y C_{AO} , mostrados en las Figuras 10 y 11, respectivamente. Cuando se comparan las respuestas dinámicas en estas Figuras, se observa un comportamiento totalmente diferente, ya que mientras en la Figura 15, correspondiente a una perturbación en C_{AO} , los perfiles de temperatura (conocidos también como frentes de

reacción) se mueven lentamente y solo por 2 centímetros (el 20% del lecho), la propagación del frente de reacción en el caso de la Figura 13, correspondiente a una perturbación en T_o , es mayor y se propaga a lo largo de 8 centímetros (el 80% del lecho). Adicionalmente, también es mayor en este caso la magnitud de los puntos calientes alcanzados durante el proceso transitorio, partiendo de un conjunto de condiciones de operación, para volver al mismo después de 310 segundos de operación (ver Figuras 10 y 11). Como se observa, la perturbación en T_o , que regresa a su valor inicial después de 230 seg, ocasiona cambios en el modelo redox y produce dos estados estacionarios (para las mismas condiciones de T_o , CAO y T_w), mientras que los cambios en CAO no los producen y se llega al mismo estado estacionario inicial.

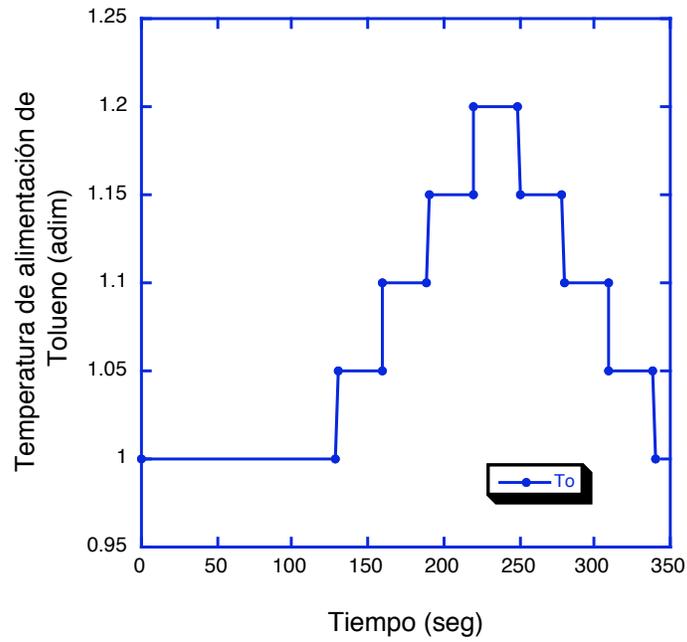


Figura 10. Perturbaciones en la temperatura adimensional de alimentación de la fase gas.

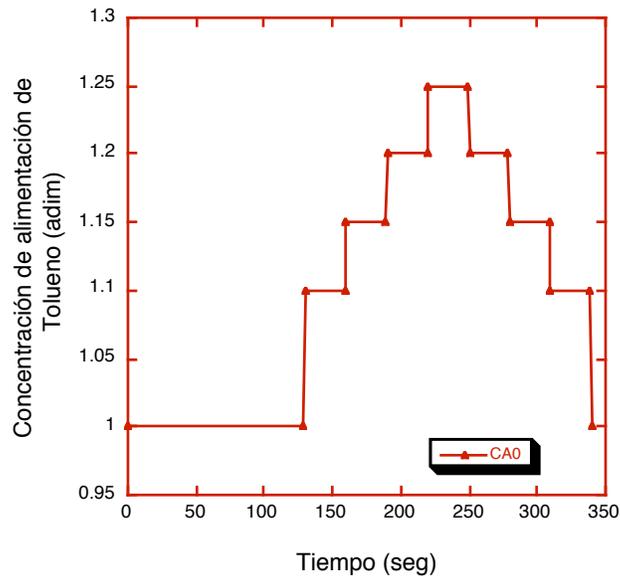


Figura 11. Perturbaciones en la concentración adimensional de alimentación de la fase gas.

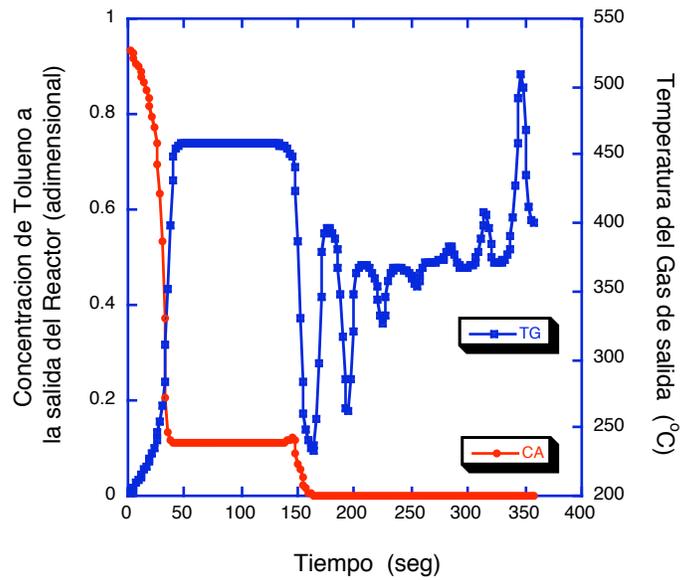


Figura 12. Respuesta transitoria de la concentración y temperatura en la fase gas a la salida del reactor para perturbaciones en la temperatura de alimentación al reactor (ver figura 10).

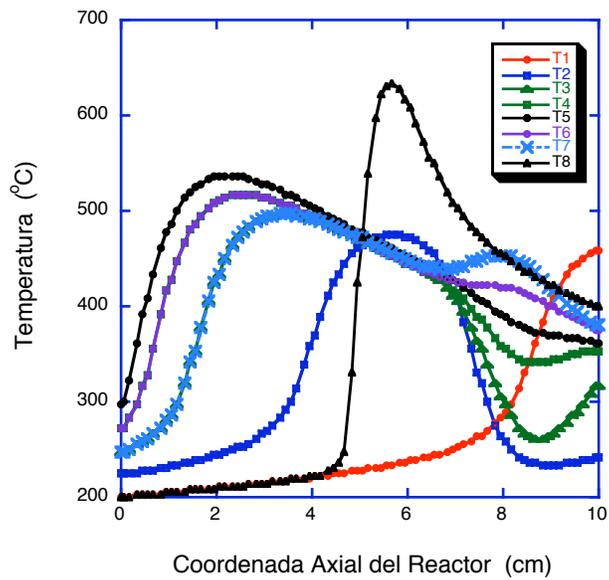


Figura 13. Evolución de los perfiles axiales de temperatura en el reactor para perturbaciones en la temperatura de alimentación (ver figura 10).

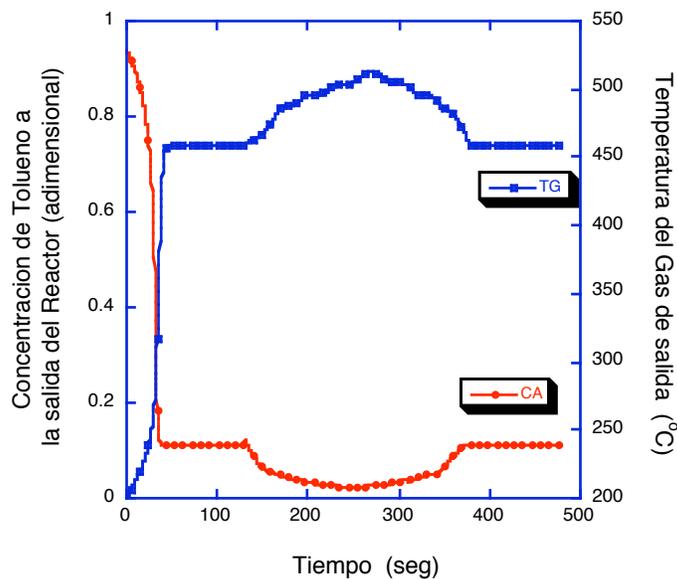


Figura 14. Respuesta transitoria de la concentración y temperatura en la fase gas a la salida del reactor para perturbaciones en la concentración de alimentación al reactor (ver figura 11).

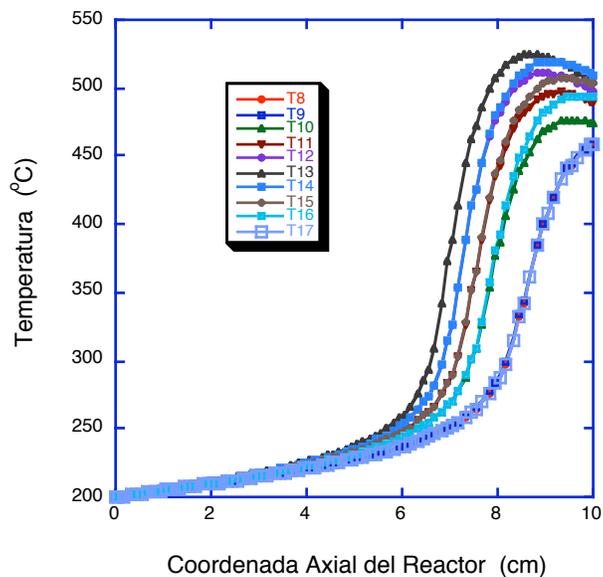


Figura 15. Evolución de los perfiles de temperatura para perturbaciones en la concentración de alimentación (ver figura 11).

Finalmente, se realizó una simulación para encontrar nuevamente la posibilidad de obtener múltiples estados estacionarios cuando la temperatura de alimentación varía de forma reversible, primero incrementando su valor y después disminuyéndolo, en un cierto intervalo de tiempo donde los estados estacionarios para cada perturbación se han alcanzado. Los datos utilizados en este caso se dan en la Tabla IV.3 así como los tiempos y la magnitud de los cambios en T_0 .

Tabla IV.3. Características del reactor, condiciones de operación y tiempos para los cambios transitorios en la temperatura de alimentación.

Longitud (cm)	20
Diámetro (cm)	1.5
Diámetro de partícula (cm)	0.25
Concentración de alimentación (% en mol)	0.30
Temperatura de alimentación ($^{\circ}\text{C}$)	200
Temperatura del sistema de enfriamiento ($^{\circ}\text{C}$)	225
Flujo de aire (lt/seg)	0.6
Presión en la alimentación (atm)	1.85
A $t=120$ seg se incremento T_0 a	211.8 $^{\circ}\text{C}$
A $t=240$ seg se incremento T_0 a	223.7 $^{\circ}\text{C}$
A $t=360$ seg se redujo T_0 a	211.8 $^{\circ}\text{C}$
A $t=480$ seg se redujo T_0 a	200.0 $^{\circ}\text{C}$
Se alcanzó el último estado estacionario a los	600 seg

Las Figuras 16 y 17 muestran los diferentes estados estacionarios (EE) para cada uno de tres valores de las temperaturas de alimentación: 200, 211.8 y 223.7 $^{\circ}\text{C}$, sin embargo, estos tres EE realmente corresponden a 3 diferentes condiciones de operación, y en estas Figuras realmente se observa que cuando T_0 va de 200 $^{\circ}\text{C}$ a 211.8 $^{\circ}\text{C}$, y luego hasta 223.7 $^{\circ}\text{C}$ para finalmente regresar de nuevo (después de 600 seg) a 200 $^{\circ}\text{C}$, se obtiene el mismo EE, por lo que no se presenta ninguna multiplicidad, ya que los perfiles axiales de concentración y temperatura en el reactor (el estado del sistema) son los mismos. De lo anterior, podemos ver que cuando el reactor está sujeto a una perturbación a estas condiciones de operación, no predice ninguna multiplicidad de estados estacionarios.

Por último, la Figura 18 muestra la evolución de los perfiles axiales de temperatura durante los cambios en la temperatura de alimentación T_0 , de 200 $^{\circ}\text{C}$ a 211.8 $^{\circ}\text{C}$, luego hasta 223.7 $^{\circ}\text{C}$, para finalmente regresar de nuevo (después de 600 seg) a 200 $^{\circ}\text{C}$. Una vez más, la Figura 18 muestra la eficiencia del método numérico utilizado, el cual describe adecuadamente los cambios dinámicos del perfil axial de temperatura (o movimiento de frentes de reacción) en el reactor.

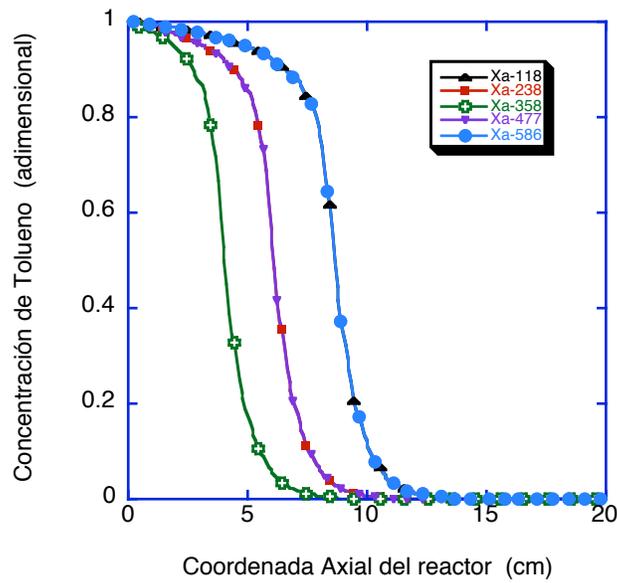


Figura 16. Los tres estados estacionarios de perfiles axiales de concentración para los tres valores de temperatura de alimentación, de acuerdo con la Tabla III.3.

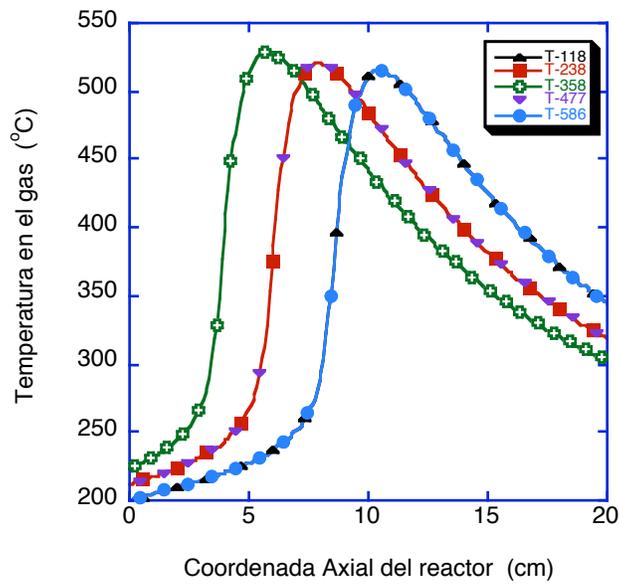


Figura 17. Los tres estados estacionarios de perfiles axiales de temperatura para los tres valores de temperatura de alimentación, de acuerdo con la Tabla III.3.

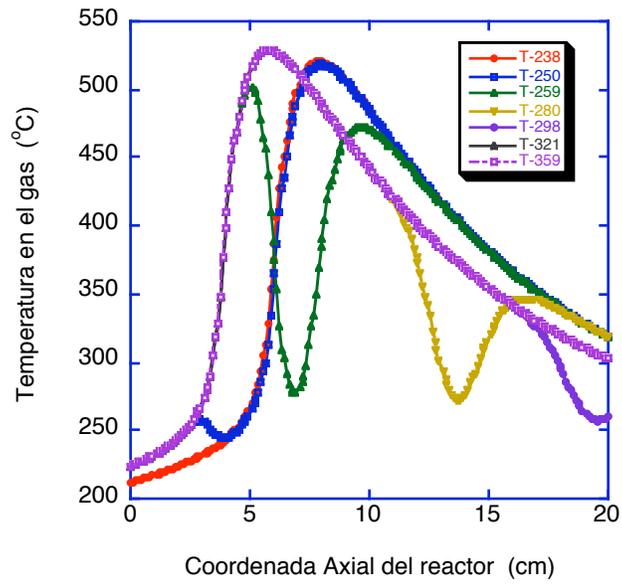


Figura 18. Evolución de los perfiles axiales de temperatura correspondientes a la simulación del comportamiento dinámico del reactor de acuerdo con los datos de la Tabla III.3

V. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

En este trabajo se ha desarrollado un modelo pseudo-heterogéneo, que describe el comportamiento transitorio de un reactor catalítico de lecho empacado durante la oxidación total del tolueno, debido a perturbaciones en las condiciones de operación, utilizando el esquema cinético redox de Mars y van Krevelen [31], que se considera apropiado para un catalizador de óxidos mixtos.

El modelo ha sido resuelto utilizando los métodos de colocación ortogonal (en la coordenada radial), colocación ortogonal en elementos finitos (en la coordenada axial), de la matriz tridiagonal y de Runge-Kutta de 4° orden, y se ha obtenido un esquema computacional robusto, capaz de describir el movimiento de los diversos frentes de reacción (perfiles de temperatura y concentración) que se propagan axialmente como respuesta a perturbaciones ya sea en la temperatura o en la concentración de la alimentación al reactor.

Las simulaciones realizadas con el modelo han permitido la determinación de: dimensiones del reactor y partícula catalítica, flujos, temperaturas y concentraciones de la alimentación, temperatura del medio de enfriamiento (es decir, la temperatura de ignición), para variaciones drásticas de las condiciones de operación, las cuales, sin embargo, deberán ser validadas en un reactor de escala piloto. Para ciertas condiciones de operación y de la magnitud de la perturbación, cuando T_0 varía drásticamente, es posible obtener dos estados estacionarios para las mismas condiciones de operación. El modelo dinámico del reactor considera a la oxidación catalítica total de un compuesto orgánico volátil (Tolueno), sin embargo, el modelo puede ser modificado fácilmente en el futuro, para considerar a una mezcla de VOC, como las que reportan Barresi y Baldi [42] (Benceno, Tolueno, Etilbenceno, O-xileno y Estireno, y sus mezclas), donde ahora existen otros problemas asociados con: la “reactividad” de cada compuesto en la mezcla, la determinación de una temperatura de ignición, así como los valores de los parámetros cinéticos para un esquema redox multicomponente, que son indispensables para la simulación dinámica de este proceso.

ANEXO A

El procedimiento de solución numérica del modelo del reactor se desarrolla en seguida, considerando solamente las ecuaciones que describen a los balances de calor en el gas inter-partícula y en la superficie del catalizador, ambos en su forma adimensional (ver la nomenclatura).

El balance de calor en la fase gaseosa inter-partícula:

$$\frac{\partial y_G}{\partial \tau} + \frac{\partial y_G}{\partial \xi} - \frac{1}{Peh_{AG}} \left(\frac{\partial^2 y_G}{\partial \xi^2} \right) - \frac{a_R}{Peh_{RG}} \left(\frac{\partial^2 y_G}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{\zeta} \frac{\partial y_G}{\partial \zeta} \right) = a_{hG} (y_S - y_G) \quad (A1)$$

El balance de calor en la superficie externa del catalizador:

$$\frac{\partial y_S}{\partial t} = a_{hS} (y_G - y_S) + \frac{1}{Peh_{AS}} \left(\frac{\partial^2 y_S}{\partial \xi^2} \right) + \frac{1}{Peh_{RS}} \left(\frac{\partial^2 y_S}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{\zeta} \frac{\partial y_S}{\partial \zeta} \right) + \sum_{i=1}^{NR} \beta_i Da_i g_i(x_{nS}, y_S) \quad (A2)$$

Las condiciones inicial y de frontera son:

$$A \tau=0: \quad y_G(0, \xi, \zeta) = y_G(\xi, \zeta)_{ee} = y_S(0, \xi, \zeta) = y_S(\xi, \zeta)_{ee} \quad (A3)$$

$$\text{en } \zeta=0 \quad \frac{\partial y_G}{\partial \zeta} = \frac{\partial y_S}{\partial \zeta} = 0 \quad (A4)$$

$$\text{en } \zeta=1: \quad -\frac{\partial y_G}{\partial \zeta} = Bi_W (y_G - y_W) \quad (A5)$$

$$y_S = y_W \quad (A6)$$

$$\text{en } \xi=0: \quad y_{G0-} = y_{G0+} - \frac{1}{Peh_A} \frac{\partial y_G}{\partial \xi} \quad (A7)$$

$$y_{S0-} = y_{G0-} \quad (A8)$$

$$\text{en } \xi=1: \quad \frac{\partial y_G}{\partial \xi} = \frac{\partial y_S}{\partial \xi} = 0 \quad (A9)$$

Las ecuaciones (A1) y (A2) sujetas a las condiciones inicial y de frontera (A3) a (A9) constituyen un sistema de EDP parabólicas lineales (A1), acoplado a otro de EDP parabólicas no lineales (A2), los cuales se resuelven numéricamente de la siguiente manera:

1.- Se discretizan los términos radiales de las ecuaciones (A1) y (A2) utilizando colocación ortogonal [36, 37] con un solo punto interior, lo que reduce los términos radiales y las condiciones de frontera en ζ a lo siguiente, dada la simetría de estas:

$$\frac{a_R}{Peh_{AS}} \left(\frac{\partial^2 y_S}{\partial \xi^2} \right) = \frac{a_R}{Peh_{AS}} \sum_{j=1}^{NR+1} B_{i,j} y_{Sj} \quad \text{para } i=1, \dots, NR$$

Expandiendo la sumatoria y sustituyendo las condiciones en $\zeta=1$, tenemos para la fase gaseosa, con $NR=1$:

$$\frac{a_R}{Peh_{AS}} \left(\frac{\partial^2 y_S}{\partial \xi^2} \right) = - \frac{a_R}{Peh_{AG}} \left(\frac{6Bi_W}{3 + Bi_W} \right) (y_W - y_G)$$

de igual manera, para la fase sólida:

$$\frac{a_R}{Peh_{AS}} \left(\frac{\partial^2 y_S}{\partial \xi^2} \right) = \frac{6a_R}{Peh_{AS}} (y_W - y_S)$$

Las ecuaciones (A1) y (A2) son ahora, respectivamente:

$$\frac{\partial y_G}{\partial \tau} + \frac{\partial y_G}{\partial \xi} - \frac{1}{Peh_{AG}} \left(\frac{\partial^2 y_G}{\partial \xi^2} \right) - \frac{a_R}{Peh_{AG}} \left(\frac{6Bi_W}{3+Bi_W} \right) (y_W - y_G) = a_{hG} (y_S - y_G) \quad (A10)$$

$$\frac{\partial y_S}{\partial t} = a_{hS} (y_G - y_S) + \frac{1}{Peh_{AS}} \left(\frac{\partial^2 y_S}{\partial \xi^2} \right) - \frac{6a_R}{Peh_{AS}} (y_W - y_S) + \sum_{i=1}^{NR} \beta_i Da_i g_i(x_{nS}, y_S) \quad (A11)$$

El nuevo sistema formado por las EDPP lineal y EDPP no lineal acoplados, ecuaciones (A10) y A(11), se resuelve utilizando colocación ortogonal en elementos finitos en la dirección axial [38], con NE elementos (todos del mismo tamaño con 4 puntos interiores de colocación cada uno). En este caso, que no presenta simetría, se usan las raíces de polinomios desplazados de Legendre, con $\alpha=\beta=0$ [39] como puntos interiores de colocación. El método de colocación ortogonal en elementos finitos (Ver el anexo B) redefine el dominio computacional ξ en (0,1), al dividir este en NE elementos de longitud $\Delta\xi_k$, cuya una nueva coordenada axial λ^k en (0,1) es:

$$\lambda^k = \frac{\xi^k - \xi_k}{\xi_{k+1} - \xi_k} = \frac{\xi^k - \xi_k}{\Delta\xi_k}$$

que permite expresar: $\frac{\partial}{\partial \xi} = \frac{1}{\Delta\xi_k} \frac{\partial}{\partial \lambda}$; $\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} = \frac{1}{\Delta\xi_k^2} \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2}$ en k

Sustituyendo lo anterior en las ecuaciones (A10) y (A11) se obtiene, en el elemento k, lo siguiente:

$$\frac{\partial y_G}{\partial \tau} = \frac{1}{Peh_{AG} \Delta\xi_k^2} \left(\frac{\partial^2 y_S}{\partial \lambda^2} \right) - \frac{1}{\Delta\xi_k} \left(\frac{\partial y_S}{\partial \lambda} \right) + \frac{a_R}{Peh_{AG}} \left(\frac{6Bi_W}{3+Bi_W} \right) (y_W - y_G) + a_{hG} (y_S - y_G) \quad (A12)$$

$$\frac{\partial y_s}{\partial t} = a_{hs} (y_G - y_s) + \frac{1}{\Delta \xi_k^2 Peh_{AS}} \left(\frac{\partial^2 y_s}{\partial \lambda^2} \right) + \frac{6a_R}{Peh_{AS}} (y_W - y_s) + \sum_{i=1}^{NR} \beta_i Da_i g_i(x_{ns}, y_s) \quad (A13)$$

Ahora utilizamos colocación ortogonal en elementos finitos para discretizar la coordenada espacial λ en k , y para $k+1, \dots, NE$, e $i=2, \dots, NA+1$, donde $NA=4$ (4 puntos interiores de colocación para cada elemento k).

$$\frac{\partial y_{Gi}^k}{\partial \tau} = \frac{1}{Peh_{AG} \Delta \xi_k^2} \sum_{j=1}^{NA+2} B_{i,j} y_{Gj}^k - \frac{1}{\Delta \xi_k} \sum_{j=1}^{NA+2} A_{i,j} y_{Gj}^k + \frac{a_R}{Peh_{AG}} \left(\frac{6Bi_W}{3+Bi_W} \right) (y_W - y_{Gi}^k) + a_{hG} (y_{Si}^k - y_{Gi}^k) \quad \dots\dots\dots (A14)$$

$$\frac{\partial y_{Si}^k}{\partial t} = a_{hs} (y_{Gi}^k - y_{Si}^k) + \frac{1}{\Delta \xi_k^2 Peh_{AS}} \sum_{j=1}^{NA+2} B_{i,j} y_{Sj}^k + \frac{6a_R}{Peh_{AS}} (y_W - y_{Si}^k) + \sum_{r=1}^{NR} \beta_r Da_r g_{ri}^k(x_{ns}, y_s) \quad \dots\dots\dots (A15)$$

Adicionalmente, existe una condición que conecta a los elementos k y $k+1$ considerando que existe continuidad de la función (las variables y_G e y_S) y de su primera derivada [38], en cada punto de conexión. Esto genera una relación lineal entre la variable localizada entre los elementos k y $k+1$, con las del interior de ambos elementos, generandose así, junto con las condiciones de frontera localizadas en los elementos $k=1$ ($\xi=0$) y $k=NE$ ($\xi=1$), un sistema algebraico lineal que tiene la estructura de una matriz tridiagonal, y que se resuelve utilizando el algoritmo de Thomas [43]. Finalmente, sustituyendo el valor de las variables de los puntos de unión $k/k+1$ en las ecuaciones (A14) y (A15), se obtiene un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales ordinarias lineales y no lineales, que pueden resolverse numéricamente utilizando un método de 4° orden de Runge-Kutta.

ANEXO B

El método de colocación ortogonal en elementos finitos [37, 38]

El método de colocación ortogonal pertenece a la familia de métodos de los residuos ponderados [36], y es un método global, es decir, donde la ecuación discretizada se resuelve simultáneamente en todo el dominio de la variable ξ en $(0,1)$. En el método de colocación ortogonal en elementos finitos el dominio $(0,1)$ se divide en subdominios, llamados elementos finitos. Esto es simplemente dividir la línea $0 \leq \xi \leq 1$ en NE elementos de longitud $\Delta \xi_k$ (cuya longitud puede ser o no idéntica), y cuyo dominio está definido en $(0,1)$, utilizando ahora el método de colocación ortogonal en cada elemento finito, redefiniendo la variable ξ de acuerdo con una nueva coordenada axial

$$\lambda^k = \frac{\xi^k - \xi_k}{\xi_{k+1} - \xi_k} = \frac{\xi^k - \xi_k}{\Delta \xi_k}$$

Ahora el dominio de cada λ^k es $(0,1)$, donde k es el número del elemento finito, siendo $k=1, \dots, NE$.

De esta forma: $\frac{\partial}{\partial \xi} = \frac{1}{\Delta \xi_k} \frac{\partial}{\partial \lambda}$ y $\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} = \frac{1}{\Delta \xi_k^2} \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2}$ en k

La siguiente Figura muestra la línea $0 \leq \xi \leq 1$ dividida en 2 elementos finitos de longitud $\Delta \xi_1$ y $\Delta \xi_2$ (con tres puntos interiores de colocación indicados por *). En los puntos extremos \odot se aplican las condiciones de frontera de la ecuación a resolver, y en el punto \otimes , que es la unión entre los dos elementos se deben satisfacer dos condiciones: la continuidad de la función y de su primera derivada (ya que la ecuación que se resuelve es de segundo orden con respecto a ξ).

$$\frac{\odot \dots * \dots * \dots \Delta \xi_1 \dots * \dots \otimes \dots * \dots * \dots \Delta \xi_2 \dots * \dots \odot}{\xi_1 = 0 \text{ ----- } \xi_2 = 0.5 \text{ ----- } \xi_3 = 1.0}$$

Lo anterior requiere entonces que, para la ecuación (A13) del anexo A, se cumpla que en el punto \otimes :

$$y_S^k = y_S^{k+1}$$

$$\frac{1}{\Delta \xi_k} \frac{\partial y_S^k}{\partial \lambda} = \frac{1}{\Delta \xi_{k+1}} \frac{\partial y_S^{k+1}}{\partial \lambda}$$

Lo que se convierte para el caso de la ecuación discretizada (A15) del anexo A en:

$$y_{S_{N+2}}^k = y_{S_1}^{k+1}$$

$$\frac{1}{\Delta \xi_k} \sum_{J=1}^{N_k+2} A_{N+2,J} y_{S_J}^k = \frac{1}{\Delta \xi_{k+1}} \sum_{J=1}^{N_{k+1}+2} A_{1,J} y_{S_J}^k$$

De esta forma, estas dos condiciones para cada union entre los elementos k y k+1 complementan el numero de ecuaciones necesarias para resolver el sistema de ecuaciones discretizadas resultantes.

Nomenclatura del anexos A y B

$$a_{hG} = \text{Transporte de calor interfacial} / \text{Transporte de calor convectivo} = h_{av} L / u \rho_G C_{PG}$$

$$a_{hS} = \text{para el sólido} = h_{av} L / u \rho C_{PS}$$

$$a_R = \text{Factor de escala} = \text{Longitud del reactor} / \text{Radio del reactor}$$

$$Bi_W = \text{N}^\circ \text{ de Biot en la pared} = h_W R / k_{efrG}$$

$$Da_r = \text{No. De Damkohler para la reaccion } r = \rho_b S_G k_r^\circ / u$$

$$Peh_{AG} = \text{N}^\circ \text{ de Peclet axial de calor para el gas} = u \rho_G C_P L / k_{efAG}$$

$$Peh_{RG} = \text{N}^\circ \text{ de Peclet radial de calor del gas} = u \rho_G C_P R / k_{efRG}$$

$$Peh_{AS} = \text{N}^\circ \text{ de Peclet axial de calor del sólido} = u \rho_S C_P L / k_{efAS}$$

$$Peh_{RS} = \text{N}^\circ \text{ de Peclet radial de calor del sólido} = u \rho_S C_P R / k_{efRS}$$

$$\text{tres} = \text{Tiempo de residencia en el reactor} = L / u \quad (\text{s})$$

$$X_{nS} = \text{Concentración adimensional en la superficie} = C_{nS} / C_{nG0}$$

$$Y_G = \text{Temperatura adimensional del gas} = T_G / T_0$$

$$Y_S = \text{Temperatura adimensional del sólido} = T_S / T_0$$

$$Y_W = \text{Temperatura adimensional en la pared} = T_W / T_0$$

$$\beta_i = \text{entalpia de reacción adimensional} = (-\Delta H_i) C_{AG0} / \rho_S C_{PS} T_0$$

$$\zeta = \text{Coordenada radial adimensional} = r / R$$

$$\xi = \text{Coordenada axial adimensional} = z / L$$

$$\tau = \text{Tiempo adimensional} = t / \text{tres}$$

Bibliografía:

1. Allen, David T. 2004. Air Pollution. 787–815 en: Seidel, A. (ed), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th edn., vol. 1. Hoboken, New Jersey: John Wiley.
2. Young L. C., Finlayson B. 1974, Mathematical modeling of the monolith converter, *Adv. Chem. Ser. 133 (Chemical Reactor Engineering II)*, 629-643.
3. Oh S. H., Cavendish J. C., 1982, Transients of monolithic catalytic converters: Response to step changes in feedstream temperature as related to controlling automobile emissions, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **21**, 43-50.
4. Mikus O., Pushinsky J, Hlavacek V., 1980. Experimental observations of multiple steady state and temperature fields in a laboratory tubular reactor. *Chem. Engn. Sci.* **34**, 434-436.
5. Gatica J. E., Puszynnski J., Hlavacek V., 1987. Reaction front propagation in nonadiabatic exothermic reaction flow systems. *AIChE Journal* **33**, 819-833.
- 6.-Periodico la Jornada 11 de mayo de 2009, pag 53.
- 7.- Tucker, W. Gene. 2004. Air Pollution and Control, Indoor. 816–839 en: Seidel, A. (ed), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th edn., vol. 1. Hoboken, John Wiley.
- 8.- FDA. 1988. Maximum Acceptable Level of Ozone, Code of Federal Regulations, Title 21, Part 801.415. Washington, D.C.: U.S. Food and Drug Administration (FDA).
- 9.- EPA. 2007. <http://www.epa.gov/radon/healthrisks.html>. U.S. Environmental Protection Agency.
- 10.- Khan, F. I., & Ghushal, A. K. 2000. Removal of volatile Organic Compounds from polluted air. *Journal of loss Prevention in the process Industries*, **13** (6), 527-545.
- 11.- McInnes, R.G. 1995. Explore New Options for Hazardous Air Pollutant Control. *Chemical Engineering Progress*, **16**, 36–48.
- 12.-Teller, Aaron J. 2000. Integrated catalytic/adsorption process for destroying volatile organic compounds. Patent no. 6051199.
- 13.- Meeyoo, V., Lee, J. H., Trimm, D. L., & Cant, N. W. 1998. Hydrogen sulfide emission control by combined adsorption and catalytic combustion. *Catalysis Today*, **44**(1-4), 67–72.
- 14.- Kullavanijaya, E., Trimm, D. L., & Cant, N. W. 2000. Adsocat: adsorption/catalytic combustion for VOC and odour control. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130^a (International Congress on Catalysis, 2000, Pt. A), 569–574.

15. Schoubye P., Semestedt C. 1980 (5/6/1980). Method and apparatus for the removal of oxidizable pollutants from gases. Patent no. GB2051761 (IPC Class).
16. Farrauto, R. J., & Bartholomew, C. H. 1997. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. 1st edn. London, Blackie.
17. Ruthven, D. M. 2001. Adsorption. 582–617: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th edn., vol. 1. Hoboken, New Jersey: John Wiley.
18. Blocki, S. W. 1993. Hydrophobic Zeolite Adsorbent - a Proven Advancement in Solvent Separation Technology. *Environmental Progress*, **12**(3), 226–230.
19. Breck, D. W. 1974. *Zeolite Molecular Sieves*. New York: J. Wiley.
20. Deng, S. G., & Lin, Y. S. 1995. Sulfur-Dioxide Sorption Properties and Thermal Stability of Hydrophobic Zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **34**(11), 4063–4070.
21. Takeuchi, Yasushi, Iwamoto, Hayato, Miyata, Norio, Asano, Seiichi, & Harada, Masashi. 1995. Adsorption of 1-butanol and p-xylene vapor and their mixtures with high silica zeolites. *Separations Technology*, **5**(1), 23–34.
22. van Heerden C. , 1958. The character of the stationary state of exothermic processes. *Chemical Engineering Science*, **14**, 1.
23. Wagner C. *Chemical Engineering Tech.* 1945, **18**, 28 (Citado por Eigenberger [24, 25]).
24. Eigenberger G., 1972. On the dynamic behavior of the catalytic fixed-bed reactor in the region of multiple steady states –I. The influence of heat conduction in two-phase models p. *Chem. Engn. Sci.* **27**, 1909-1915.
25. Eigenberger G., 1972. On the dynamic behavior of the catalytic fixed-bed reactor in the region of multiple steady states – II. The influence of the boundary conditions in the catalyst phase. *Chem. Engn. Sci.* **27**, 1917-1924.
26. F. López Isunza F. y Kershenbaum L.S., 1992. The role of reversible changes in catalyst activity in the observed multiple steady states during partial oxidation dynamics", *Chem. Engn. Sci.* **47**, 2817-2826.
27. Liu S. L., Amundson N. R., 1962. Stability of adiabatic packed bed reactors. An elementary treatment *Ind. Engng. Chem. Fundls*, **1**, 200.
28. Liu S. L., Amundson N. R., 1963. Stability of nonadiabatic packed bed reactors. An elementary treatment *Ind. Engng. Chem. Fundls*, **2**, 12.

- 29.- Froment G. y Bischoff, K.B., 1979. *Chemical Reactor Analysis and Design*. J. Wiley.
30. Carberry J. J., 1976. *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, McGraw-Hill, New York.
31. Mars P. y van Krevelen W. 1954. Oxidation carried out by means of vanadium oxide catalyst. *Chemical Engineering Science (special supplement)* **3**, 41-59.
32. Ordoñez S. et al., 2002, Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over platinum on γ -alumina catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **38**, pp 139-149.
33. Wehner, B and Wilhelm, R.H. 1956. Boundary conditions of flow reactors, *Chem. Engn. Sci.*, **6**, 89-93.
34. Bischoff, K.B. 1961. A note on boundary conditions for flow reactors, *Chem. Engn. Sci.* **16**, 181-183.
35. Dankwerts, P.V. 1953. Continuous flow systems: distribution of residence times, *Chem. Engn. Sci.* **2**, 1-13.
36. Finlayson, B.A. 1980. *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*, McGraw Hill, New York.
37. Michelsen M. and J. Villadsen. 1978. *Solution to Differential Equation Models by Polynomial Approximation*, Prentice-Hall, New Jersey.
38. Carey G. F. y Finlayson, B.A. Orthogonal collocation on finite elements. *Chem. Engn. Sci.* **2**, 1-13, 1977.
39. Villadsen J. 1980. Comunicación Personal.
40. Collatz, L. 1966. *The Numerical Treatment of Differential Equations*, 3a. Edición Springer-Verlag, Berlín.
41. Shijie L. Weiyong Y. Dingye F. Hideo K. 2005. Kinetics of catalytic combustion in air over Pt/Al₂O₃ catalyst. *React. Kinet. Catal. Lett.* **8**, 205-213.
42. Barresi A. A., Baldi G., 1994. Deep catalytic oxidation of aromatic hydrocarbon mixtures: reciprocal inhibition effects and kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, 2964-2974.
43. Carnahan B., Luther H. A. y Wilkes J. O., 1969. *Applied Numerical Methods*, J. Wiley.

44. Castillo Araiza C.O., López Isunza F. 2010. Modeling the Partial oxidation of O-xileno in an Industrial packed bed Catalytic Reactor: The role of hydrodynamics and Catalyst in the heat transport. *Ind. Eng. Chem. Res.* Aceptado para su publicación (2010).
45. Castillo Araiza C.O., Jimenez Islas H., López Isunza F. 2007. Heat-Transfer Studies in Packed-Bed Catalytic Reactors of Low Tubo/Paticle Diameter Ratio. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 7426-7435 .
46. Wagner C. *Chem. Ing. Tech.* 1945. **18**, 28.