

*“Transporte de
materia y energía en
partículas catalíticas
para reacciones
exotérmicas”*

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS
(INGENIERÍA QUÍMICA).

PRESENTA:

I.Q. Ana Alexis Gómez Llanos

ASESOR:

Dr. Héctor Felipe López Isunza

Jurado evaluador:

Presidente: Dr. Héctor Felipe López Isunza

Secretario: Dr. Carlos Omar Castillo Araiza

Vocal: Dra. Miriam Noemí Moreno Montiel

México, D.F. Julio 2017

Agradecimientos

La Maestría en Ciencias (Ingeniería Química) de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, pertenece al Padrón Nacional de Posgrados de Calidad del CONACyT por lo que agradece la beca recibida, a través del convenio No. (CVU/Becario): 563982/301810 para el desarrollo de esta tesis.

Un agradecimiento muy especial a mi Asesor el Dr. Felipe López Isunza, por todos los conocimientos que compartió conmigo y por la dedicación y el gran apoyo brindado en la elaboración de la presente tesis.

A la universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa y a todos los profesores que fueron parte de mi formación académica, en especial al Dr. Omar Castillo que fue un gran apoyo y siempre confió en mí y en mi trabajo, gracias por siempre brindarme un poco de su tiempo.

A los que amo, mi familia, que sin ustedes y su amor, mí día a día no tendría sentido; mis padres *María Llanos* y *Alejandro Gómez* fueron un pilar importante para poder realizar cada etapa, a mis hermanos, a mi abuela *Ana Cazares* por el apoyo incondicional y consejos para poder crecer como persona.

A todos mis amigos que siempre me brindaron parte de su tiempo, gracias por las risas y los buenos ratos.

En especial a mis niños Alexa Hernández y Dominick Gómez, hacen que cada día recuerde la felicidad con su inocencia y amor incondicional, gracias por sus abrazos y besos.

Gracias a Dios.

Resumen

Se describen los transportes acoplados de masa y calor en una partícula catalítica porosa de Ni-Kieselguhr para el caso de una reacción exotérmica, la hidrogenación de benceno. Los parámetros de transporte y cinéticos fueron tomados de la experimentación realizada por Kehoe y Butt [[1],[2]]. Las complejas interacciones de los gradientes de temperatura interna y externa que se presentan fueron descritas de manera satisfactoria en este trabajo. Se lograron capturar los efectos de transporte de un compuesto en la fase gaseosa hacia la superficie externa de una sola partícula catalítica seguido del transporte intrapartícula, desde esta superficie hasta el centro de la partícula. Se analiza el efecto en el comportamiento a cambios en las condiciones de operación, como la temperatura de entrada, composición de alimentación, y la velocidad de flujo. También se realizó un análisis modificando conductividad efectiva, radio de partícula y coeficiente de transferencia de calor, cuyos resultados fueron bien representados para temperaturas en el rango de $T_e=299-338\text{K}$ y estos son comparables con los resultados de Kehoe y Butt [[2],[3]].

Contenido

Agradecimiento.....	i
Resumen.....	ii
Lista de figuras.....	v
Lista de tablas.....	viii
Capítulo I.....	1
I.1 Introducción.....	1
I.2. Objetivos del trabajo.....	4
I.2.1 Objetivo general.....	4
I.2.2 Objetivos Particulares.....	4
Capítulo II.....	5
II.1 Antecedentes.....	5
II.2 La Difusión y reacción en partículas catalíticas porosas.....	6
II.3 Los efectos de la transferencia de fenómenos a nivel partícula.....	7
Capítulo III.....	9
III.1 La hidrogenación de benceno a ciclohexano.....	9
III.2 El análisis Termodinámico para la Hidrogenación de Benceno.....	10
III.3 La Cinética de Reacción de Hidrogenación de Benceno catalizada por Ni-kieselguhr.....	12
III.4 El Mecanismo de Reacción.....	16
Capítulo IV.....	18
IV.1 La descripción del sistema modelado y del catalizador.....	18
IV.2 Los parámetros cinéticos.....	24

Capítulo V	25
V.1 Metodología.....	25
V.2 Los Balances en la partícula catalítica.....	27
V.3 Los Balances en el reactor continuo de tanque agitado (fase fluida)	29
V.4 El Modelo Adimensional	30
Capítulo VI.....	33
VI.1 Resultados.....	33
VI.2 Los Perfiles transitorios	35
VI.3 La simulación del Estado estacionario Análisis y Discusión	40
VI.4 El efecto de la conductividad efectiva en la partícula catalítica.....	48
VI.5 El efecto del coeficiente interfacial de transferencia de calor	55
VI.6 El efecto del tamaño de partícula (radio) en el transporte.....	58
Conclusiones.....	60
Nomenclatura.....	62
Bibliografía.....	65
Apéndice A. Desarrollo para la adimensionalización del modelo	67
Apéndice B. Desarrollo de Colocación Ortogonal.....	73
Apéndice C. Valores de los diferentes números adimensionales.....	75

Lista de figuras

Figura 1. Esquema donde se muestra el sentido del flujo (r) que entra a la partícula catalítica desde la superficie hasta el centro, donde h es la longitud de la partícula [8].....	3
Figura 2. Gradientes de concentración (C) y temperatura (T), del centro de una partícula catalítica al fluido circundante, tal como ocurre cuando la difusión limita la velocidad de una reacción exotérmica [15].	8
Figura 3. Efectos de la presión de hidrogeno y temperatura en el equilibrio de la reacción benceno a ciclohexano.	10
Figura 4. Velocidad de hidrogenación como función de la concentración de hidrogeno. $P= 760$ Torr [11].	14
Figura 5. Velocidad de hidrogenación como función de la concentración de benceno [11].....	15
Figura 6. Efectos de inhibición de producto a bajas concentraciones. $P=760$ mmHg, $T=124^{\circ}$ C [11].....	15
Figura 7. Esquema del sistema modelado, reactor continuo de tanque agitado con una partícula catalítica (vista de la partícula catalítica desde arriba del reactor, a la derecha).	18
Figura 8. a) Aumento de la Temperatura del fluido (gas) contra las tasa de velocidad de reacción, b) Gradiente de temperatura de interfase en función de la velocidad de reacción [1].....	22
Figura 9. Partícula cilíndrica de un catalizador poroso, del lado derecho se muestra una amplificación de los poros de la partícula en donde ocurre difusión y una reacción química [7].	26

Figura 10. Perfiles transitorios de temperatura interno y externo sin reacción, con temperatura de alimentación de $T_e=299$ K, temperatura de baño de $T_b=308$ K, flujo de entrada de $Q=5$ L/min.....	34
Figura 11. Perfil transitorio de temperatura interno y externo con reacción dentro de la partícula catalítica, con alimentación de $T_e=299$ K, concentración a la entrada de $C_e=0.5$ mol/m ³ , $Q=5$ L/min a la izquierda y a la derecha $Q=10$ L/min.	36
Figura 12. Perfil transitorio de temperatura interno y externo con temperatura de alimentación de $T_e=325$ K, $C_e=5$ mol/m ³ , $Q=5$ L/min.....	36
Figura 13. Perfil transitorio de temperatura interno y externo con reacción, temperatura de alimentación de $T_e=338$ K, $C_e=5$ mol/m ³ , $Q=10$ L/min.	38
Figura 14. Comparación de los perfiles de temperatura internos y externos, variando la temperatura de entrada, con un flujo de $Q=10$ L/min.....	39
Figura 15. Perfiles de temperatura y concentración interno y externo con alimentación de $T_e=299$ K, $C_e=0.5$ mol/m ³ , $Q=5$ L/min.....	40
Figura 16. Perfil de temperatura interno y externo con temperatura de alimentación de $T_e=308$ K, a diferentes velocidades de flujo de entrada.	41
Figura 17. Perfil de temperatura y concentración interno y externo con temperatura de alimentación de $T_e=325$ K, $C_e=5$ mol/m ³	43
Figura 18. Perfil de temperatura interno y externo con temperatura de alimentación de $T_e=325$ K, $C_e=5$ mol/m ³ a diferentes velocidades de flujo de entrada.	44
Figura 19. Perfil de temperatura y concentración interno y externo con temperatura de alimentación de $T_e=338$ K, $C_e=5$ mol/m ³	45
Figura 20. Factores de efectividad no isotérmicos para reacción exotérmica en una partícula catalítica a diferentes temperaturas de entrada.....	46

Figura 21. Perfiles de temperatura y concentración interno y externo, con temperatura de alimentación $T_e=299$, $Q=5$ L/min, temperatura de baño $T_b=308$ K, a diferentes concentraciones de entrada.	47
Figura 22. Perfil de temperatura interno y externo con temperatura de alimentación de $T_e=299$ K, con un flujo de $Q=5$ L/min variando la conductividad efectiva.	49
Figura 23. Factor de efectividad para diferentes conductividades efectivas cuando $T_e=299$ K.....	50
Figura 24. Perfil de temperatura interno y externo con temperatura de alimentación de $T_e=325$ K, $C_e=5$ mol/m ³ con diferentes conductividades a un flujo de 5 L/min.	51
Figura 25. Perfiles de temperatura y concentración internos a una temperatura de entrada de $T_e=325$ K, $C_e=5$ mol/m ³ , grafica del lado izquierdo conductividad del caso base $K_e=0.1506$ y lado derecho mayor conductividad $K_e=0.3012$, misma velocidad de flujo.....	52
Figura 26. Perfil de temperatura interno y externo con temperatura de alimentación de $T_e=338$ K, $C_e=10$ mol/m ³ a un flujo de 5L/min y diferentes valores de conductividad efectiva.	53
Figura 27. Factor de efectividad para diferentes conductividades efectivas cuando $T_e=338$ K.....	54
Figura 28. Perfil de temperatura interno y externo con temperatura de alimentación de $T_e=308$ K, $C_e=0.5$ mol/m ³ y diferentes valores de coeficiente interfacial de transferencia de calor.....	56
Figura 29. Efecto del coeficiente interfacial de transferencia de calor a dos diferentes temperaturas.	57
Figura 30. Perfil de temperatura interno y externo con temperatura de alimentación de $T_e=308$ K, y concentración $C_e=0.5$ mol/m ³ a un flujo de 10 L/min y diferentes valores de radio de partícula.	58

Lista de tablas

Tabla 1 Energías de activación para la hidrogenación de benceno en catalizador de níquel a bajas temperaturas [11].	13
Tabla 2. Parámetros de la partícula catalítica utilizados en el modelo [1],[2].	21
Tabla 3. Números adimensionales de Biot de calor, a diferentes flujos de entrada para una temperatura de entrada de $T_e=308K$	43
Tabla 4. Valores adimensionales para diferentes corridas del modelo	75

Capítulo I

I.1 Introducción

Muchas de las reacciones que ocurren dentro de partículas catalíticas sólidas porosas tienen un calor de reacción apreciable. Este calor de reacción dará lugar a una diferencia de temperatura entre la parte interna y la capa límite de la partícula catalítica mientras la reacción procede. Y un estimado del tamaño de esta diferencia de temperatura es necesario en varias investigaciones en catálisis [4].

El primer estudio teórico sobre las interacciones entre la difusión y la reacción química en una partícula catalítica, fue realizado por Jüttner en 1909 [5]. Cuando una corriente de gas fluye sobre una partícula catalítica, los reactivos deben difundir a través de una capa límite de concentración a la superficie del catalizador, y la energía se difunde a través de una capa límite térmica [6]. Consiguientemente, la concentración y la temperatura en la superficie del catalizador no son las mismas que en el seno del fluido en el reactor debido a las resistencias a las transferencias de masa y calor, y que dependen del número de Reynolds local [7]. Debido a esto, surge el interés por indagar el motivo de la generación de gradientes de concentración y temperatura en este punto y cuales parámetros están involucrados para el aumento o disminución de este gradiente. Para estudiar este fenómeno se desarrollan modelos matemáticos que describen este comportamiento, es decir desde el transporte del reactivo del fluido a la superficie externa alrededor de una partícula catalítica, una vez en este punto se sigue la difusión interna a través de los poros antes de reaccionar y

consecuentemente la reacción. Tal información es valiosa para el desarrollo y selección de nuevos catalizadores [5].

En una reacción heterogénea, la transferencia de masa de los reactivos hasta los sitios activos de una partícula catalítica porosa se da en dos etapas: difusión externa a través de la capa límite y difusión interna. En la difusión externa el reactivo se transporta desde el seno del fluido hasta la superficie externa de la partícula catalítica, y en la difusión interna estos reactivos se transportan desde la superficie externa de la partícula hasta los sitios activos ubicados en la superficie interna de los poros, llevando a cabo la reacción en toda la superficie interna del catalizador.

En el presente trabajo se estudió la interacción entre los gradientes de temperatura externo (interfase) e interno (intrafase) en una partícula catalítica cilíndrica porosa infinitamente larga en contacto con una corriente de gas que fluye transversalmente al eje axial del cilindro, el cual suministra reactivos y remueve productos, como se muestra en la Figura 1. La principal hipótesis es que la capa límite es uniforme, existe simetría radial, homogeneidad en la estructura porosa, e independencia de la temperatura para las posiciones angular y axial. Se utiliza la reacción de hidrogenación de benceno a ciclohexano como caso de estudio, donde la experimentación se obtuvo del trabajo reportado por Kehoe y Butt [1]. Se estudió el comportamiento del perfil de temperaturas en la interfase e intrafase a diferentes temperaturas, concentraciones y flujos de la fase gaseosa, y también se analizaron los efectos para los casos extremos en los valores de conductividad térmica efectiva y del coeficiente interfacial de transferencia de calor en los perfiles internos y externos de la partícula catalítica.

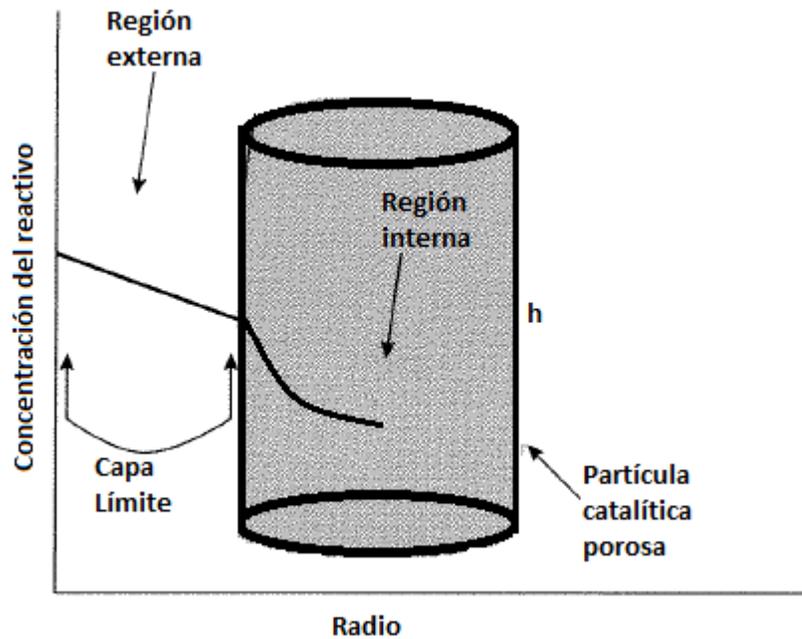


Figura 1. Esquema donde se muestra el sentido del flujo (r) que entra a la partícula catalítica desde la superficie hasta el centro, donde h es la longitud de la partícula [8].

La Figura 1 representa el perfil de concentración del reactivo en la vecindad de la partícula catalítica. En la región externa, el reactivo se difunde a través de la capa límite que rodea la partícula, y comúnmente nos referimos a los efectos de transporte en la interfase. En la región interna, el reactivo se difunde a través de la partícula, y al fenómeno de transporte en esta región se le llamara efectos de transporte en la intrafase.

I.2. Objetivos del trabajo

I.2.1 Objetivo general

- El estudio de la interacción entre los gradientes de temperatura en la interfase e intrafase de una partícula catalítica para una reacción exotérmica mediante el desarrollo de un modelo matemático.

I.2.2 Objetivos Particulares

- Estudiar el efecto de los parámetros de transporte de calor en el perfil de temperatura inter e intra partícula catalítica: la conductividad térmica efectiva K_{eff} y el coeficiente interfacial de transferencia de calor h_g .
- Estudiar el efecto del tamaño de partícula en los perfiles de temperatura inter e intra partícula.
- Determinar bajo qué condiciones de operación los gradientes de temperatura dentro de la partícula son mínimos o máximos.

Capítulo II

II.1 Antecedentes

Para que una superficie catalítica sea efectiva, los reactivos presentes en el fluido deben ser transportados desde la superficie de la partícula catalítica al interior, y los productos originados por la reacción se transportan hacia la interfase sólido-fluido. El recorrido de la difusión se puede dividir en dos partes: transporte del seno del fluido a la superficie exterior de la partícula catalítica, y desde esta superficie al interior del catalizador poroso.

Tanto en la práctica industrial como en los reactores de laboratorio se llevan a cabo una serie de reacciones altamente exotérmicas. Estas reacciones son, por ejemplo, reacciones de hidrogenación (hidrogenación de benceno a ciclohexano, nitrobenceno a anilina) y reacciones de oxidación (oxidación de etileno a óxido de etileno, metanol a formaldehído). Este tipo de reacciones se llevan a cabo en partículas catalíticas porosas acompañadas por gradientes de concentración y temperatura, que pueden ser muy importantes dentro de la partícula o en la interfase fluido-sólido. Mediante la realización de una reacción en el equipo industrial se intenta normalmente alcanzar el uso máximo del catalizador sin ponerlo en peligro, como resultado de diferencias excesivas de temperatura que pueden conducir a una rápida desactivación [9].

Existen diferentes clases importantes de reacciones heterogéneas catalíticas sólido-gas que van acompañadas de una gran generación de calor [10]. Una de ellas es la reacción de hidrogenación de benceno que es exotérmica (49.8

Kcal/mol a 82°C) e irreversible a bajas temperaturas; la reacción inversa significativa se observó alrededor de 235 °C a presiones totales de una atmósfera [11].

II.2 La Difusión y reacción en partículas catalíticas porosas

Cuando una reacción ocurre dentro de una estructura porosa simultáneamente con la transferencia de masa, un gradiente de concentración se crea y la superficie interna se exponen a concentraciones de reactivo más bajas que en la superficie exterior. La velocidad de reacción promedio dentro de una partícula catalítica porosa bajo las condiciones de isothermicidad puede ser menor de lo que podría ser si no hubiese limitaciones en la transferencia de masa. Los efectos de la transferencia de masa en una estructura porosa y reacción dentro de ella fueron analizados cuantitativamente por, (Thiele, 1939; Damköhler, 1936-1937, y Zeldovich 1939) [12], [13], los tres trabajos fueron independientes pero reportaron en el periodo de 1937 a 1939. Continúo con el estudio Weisz y Hicks en 1962 [14]; desde entonces ha sido extendido por muchos otros investigadores. Los resultados de estos análisis han permitido una descripción cuantitativa de los factores que determinan la efectividad en un catalizador poroso.

Una relación entre la temperatura y la concentración puede derivarse simplemente considerando una superficie límite que rodea una parte de una estructura porosa. Bajo condiciones de estado estacionario, la difusión de reactivos a través de esta

superficie límite es igual a la velocidad de reacción dentro de la superficie. El calor liberado por la reacción debe ser transferido a través del mismo límite [13].

II.3 Los efectos de la transferencia de fenómenos a nivel partícula

A menudo sucede que una reacción química en la fase adsorbida es tan rápida como para imponer una fuerza demandante sobre la difusión de los reactivos a la superficie activa de la fase homogénea circundante. En tales casos, una diferencia de concentraciones surge entre la fase fluida homogénea y el centro de la partícula catalítica; y si la reacción absorbe o libera calor, se notaran los cambios de temperatura debido a la reacción química en la fase adsorbida, (ver Figura 2) [15].

Para casos simples las formas que se asumen de la ecuación de velocidad de reacción cuando las limitaciones difusionales afectan los resultados se pueden identificar, y definir las condiciones que pueden ser alteradas para aumentar la difusión y mejorar la eficacia del catalizador.

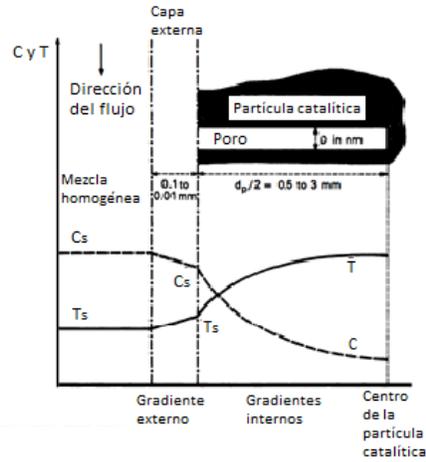


Figura 2. Gradientes de concentración (C) y temperatura (T), del centro de una partícula catalítica al fluido circundante, tal como ocurre cuando la difusión limita la velocidad de una reacción exotérmica [15].

Capítulo III

III.1 La hidrogenación de benceno a ciclohexano

Cerca del 90% de la producción de ciclohexano en el mundo es usada para la fabricación de nylon 6 y 66 [15]. La mayor parte de la fabricación del ciclohexano es producida vía hidrogenación de benceno; esta hidrogenación es catalizada por metales del grupo VIII.

A pesar de su aparente simplicidad, sin embargo, la reacción ha evolucionado a través de muchas variaciones y ha dado lugar a muchos procesos diferentes [15]. De hecho, el éxito de la producción de ciclohexano adecuado para la producción petroquímica requiere una resolución de dos problemas críticos:

- 1) La reacción es extremadamente exotérmica
- 2) El ciclohexano como producto debe ser puro

La originalidad de cualquier proceso patentado para ciclohexano, por tanto, debe estar estrechamente relacionada con la resolución exitosa de estos dos problemas [15].

III.2 El análisis Termodinámico para la Hidrogenación de Benceno

La hidrogenación de sustancias orgánicas es una reacción muy lenta por lo que en procesos industriales se utilizan catalizadores metálicos (especialmente el Níquel) para alcanzar niveles más rápidos de reacción, disminuyéndose con el catalizador la energía de activación de la reacción [16],[17].

La reacción exotérmica de hidrogenación de benceno ocurre con una reducción en el número de moléculas y por lo tanto es termodinámicamente favorable a bajas temperaturas y altas presiones. La Figura 3 muestra el porcentaje de benceno restante al equilibrio como función de la temperatura y presión de hidrogeno. El calor liberado a 200 °C es de 51.2 kcal/mol de benceno hidrogenado [15].

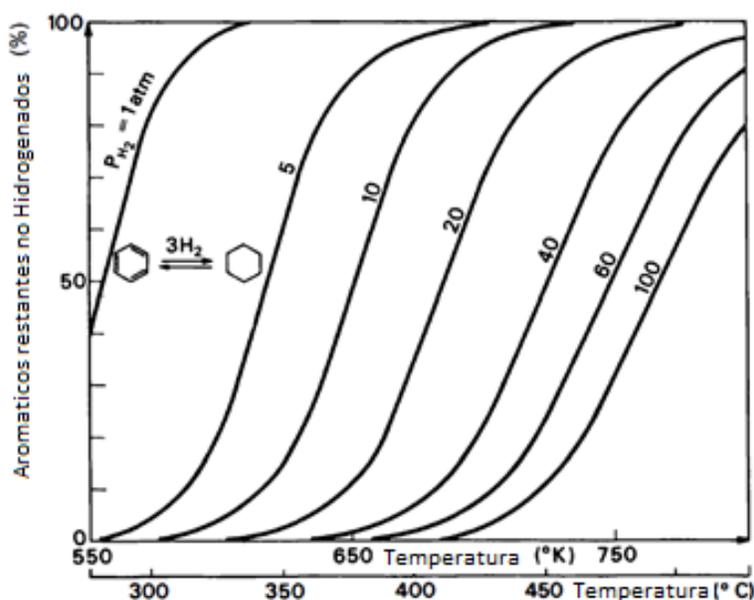
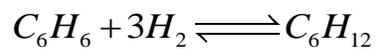


Figura 3. Efectos de la presión de hidrogeno y temperatura en el equilibrio de la reacción benceno a ciclohexano.

Como ya se ha mencionado antes la reacción que se abordara para estudiar los efectos internos y externos en una pastilla catalítica es la hidrogenación de benceno,



El cambio de la energía libre de Gibbs (ΔG), ΔG°_{rxn} de -9.78×10^4 J/mol respecto al Benceno, por lo tanto la reacción es favorable a condiciones estándar [16],[17].

III.3 La Cinética de Reacción de Hidrogenación de Benceno catalizada por Ni-kieselguhr

La catálisis de metales de transición tal como la hidrogenación de benceno es una reacción bien conocida. Es exotérmica (-49.8 kcal/mol a 82 °C) e irreversible a bajas temperaturas, y se observó que la reacción inversa es significativa alrededor de 235°C a presiones totales de una atmósfera. La reacción tiene lugar a tasas razonables sobre la mayoría de los metales del Grupo VIII a temperaturas moderadas. Esta combinación de propiedades hace que la reacción sea atractiva para estudios experimentales de una serie de problemas de la ingeniería de reacciones asociadas con la catálisis exotérmica de hidrocarburos [11].

La hidrogenación de benceno en partículas de polvo de níquel y níquel soportado ha sido reportada para ajustarse a una variedad de cinéticas de reacción. Se propone una cinética de primer orden para el hidrógeno y de orden cero para benceno [11],[18], orden fraccional en hidrógeno y de orden cero en benceno y de primer orden en el hidrógeno y el orden fraccional en benceno [11]. La mayor parte de esta información es consistente con la observación de una fuerte quimisorción del benceno en la superficie de níquel y mucho más débil o interacción de tipo Van der Waals del hidrógeno con la superficie [11].

La fuerte adsorción de benceno se ha interpretado recientemente en términos de un enlace π entre el anillo aromático y los niveles "d" del metal, lo que permite una fuerte interacción con una entropía de activación para la adsorción. Se reportan energías de activación para la reacción, como se muestra en la siguiente tabla para temperaturas menores a 185°C.

Tabla 1 Energías de activación para la hidrogenación de benceno en catalizador de níquel a bajas temperaturas [11].

Forma del catalizador	Energía de Activación (kcal/mol)
Placa	7.3
Polvo de fibra de vidrio	10.6
Soportado en thoria	11.7
Soportado en ZnO/Cr ₂ O ₃	11.0
Soportado en BeO	14.3
Soportado en Kieselguhr	11.0
Soportado en alúmina	8.7
Soportado en alúmina (cristales de 49 Å)	3.1
Soportado en alúmina (cristales de 102 Å)	10.5

Hay un acuerdo general, en términos del mecanismo, que el paso crítico en la reacción consiste en la adición de dos átomos de hidrógeno, y que es consistente con la observación de dependencia de primer orden para hidrógeno. Otras posibilidades son la adición simultánea de dos átomos de hidrógeno a benceno adsorbido como el paso lento, la adición secuencial de átomos de hidrógeno con el segundo paso, (adición a C₆H₇ intermediario) el lento, o un mecanismo Rideal que implica hidrógeno molecular [11].

A altas temperaturas se tiene un cambio en la cinética, y este cambio está asociado con una quimisorción disociativa significativa de hidrógeno en la superficie, permitido por la adsorción cada vez más lenta del benceno a temperaturas más altas [11].

Experimentos preliminares han confirmado que el orden de reacción para el benceno es cero a ciertas condiciones, e investigaciones adicionales sobre el efecto de la concentración de hidrógeno en la cinética se llevaron a cabo en esta región, con presiones un poco arriba de la atmosférica y temperatura que

estuvieron en el rango de 60°C a 185°C (333K- 458K). Como se muestran en la Figura 4, cuyos resultados muestran una cinética de primer orden para el hidrogeno en todo el rango de temperatura [11].

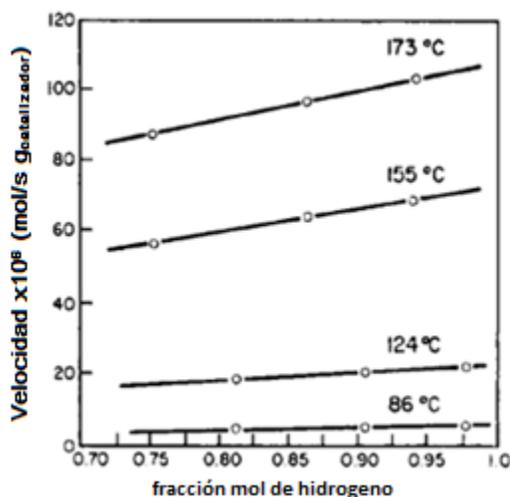


Figura 4. Velocidad de hidrogenación como función de la concentración de hidrogeno. P= 760 Torr [11].

Se observó un cambio en el comportamiento de la cinética de orden cero respecto al benceno, sin embargo a bajas concentraciones y altas temperaturas, como se muestra en la Figura 5, el orden cambia continuamente desde uno hasta cero conforme la concentración de benceno y la temperatura aumentan. La región de orden cero (superficie saturada) corresponde a concentraciones de benceno cada vez mayores [11].

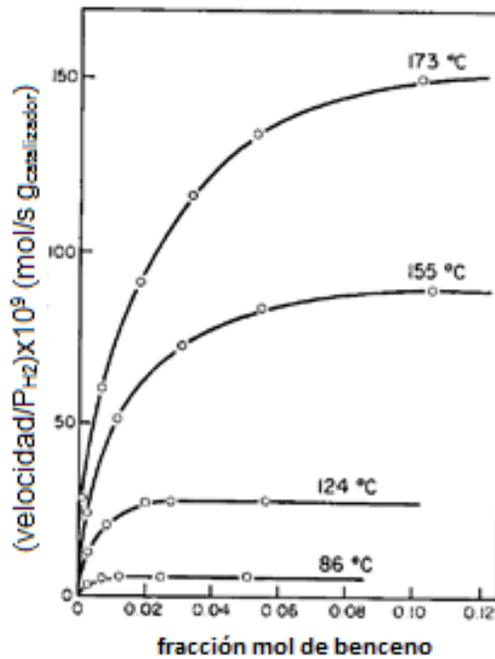


Figura 5. Velocidad de hidrogenación como función de la concentración de benceno [11].

Se han estudiado algunas mezclas de alimentación estándar que contienen pequeñas concentraciones de ciclohexano, para observar posibles efectos de inhibición de la región cinética de benceno de orden cero. Y se han obtenido resultados negativos, como se observa en la Figura 6 [11],[19].

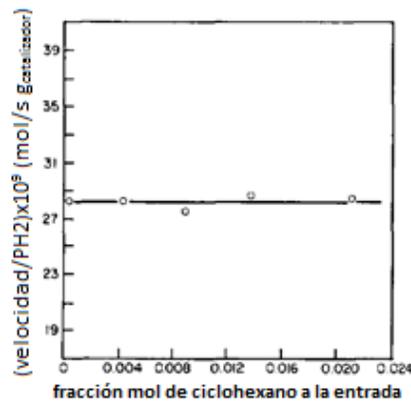


Figura 6. Efectos de inhibición de producto a bajas concentraciones. P=760mmHg, T=124°C [11]

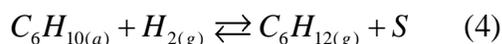
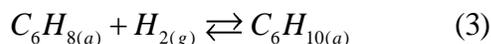
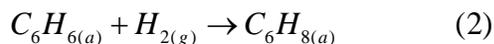
Los resultados mostrados en las Figuras 4 a 6 son consistentes con la siguiente ecuación de velocidad de reacción

$$R = \frac{aP_B P_{H_2}}{(1 + bP_B)} \quad (\text{III.1})$$

La ecuación (III.1) describe la adsorción de Langmuir, que resulta bastante coherente con la teoría de quimisorción con enlaces π . No hay competencia por adsorción con hidrógeno para esta cinética, la tasa finita y el comportamiento de primer orden con respecto al hidrogeno cuando la superficie está saturada con benceno indican claramente un mecanismo Rideal para la hidrogenación [11].

III.4 El Mecanismo de Reacción

Por otro lado, Kehoe (1971) presenta una secuencia de reacciones sustentadas en la experimentación antes mencionada realizada por Kehoe y Butt, y es la siguiente:



La velocidad de reacción correspondiente a este mecanismo, es

$$R = \frac{k_{II} K_I C_B C_{H_2}}{\left(1 + K_I C_B + \frac{K_{III}}{C_{H_2}} + \frac{K_{IV} C_c}{C_{H_2}} \right)} \quad (\text{III.2})$$

Donde k_{II} es la constante de velocidad para la reacción entre el benceno adsorbido con enlace π e hidrogeno molecular. K_I, K_{III} y K_{IV} son constantes de equilibrio, y si en los pasos 3 y 4 el equilibrio se desplaza a la izquierda, la expresión cinética (III.2) se reduce exactamente a la expresión (III.3)

$$R = \frac{k_{II} K_I C_B C_{H_2}}{(1 + K_I C_B)} \quad (III.3)$$

La constante K_I se puede escribir de la siguiente forma, de acuerdo con la ecuación de van't Hoff [1]

$$K_I = K_I^\circ \exp(-Q_a / RT) \quad (III.4)$$

Y si la adsorción es exotérmica, K_I decrece con la temperatura, de acuerdo con el principio de L´chatelier [20].

El calor de adsorción de benceno en Ni decrece de 30 Kcal/mol cuando la cobertura es cero hasta 6.7 Kcal/mol cuando la cobertura es mayor que una monocapa, con el valor de 9 Kcal/mol que corresponde a la monocapa [11].

Capítulo IV

IV.1 La descripción del sistema modelado y del catalizador

El prototipo a partir del cual será construido el modelo matemático en este estudio, sigue la descripción de Kehoe y Butt [1] y consta de un reactor continuo de tanque agitado que contiene a una sola partícula catalítica, como se muestra en el diagrama de flujo en la Figura 7.

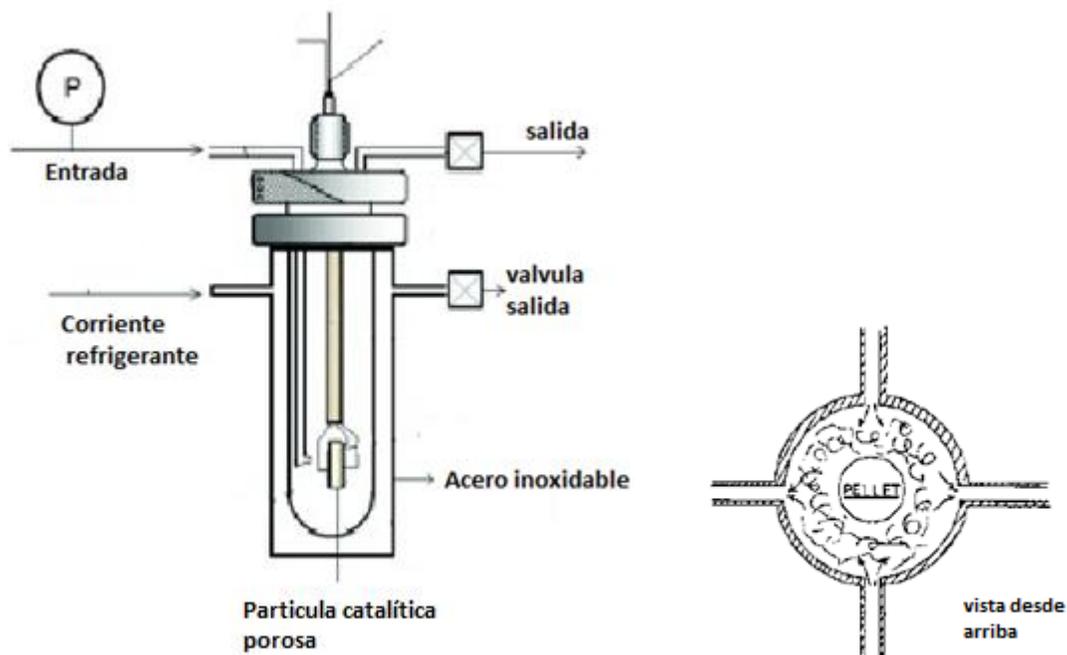


Figura 7. Esquema del sistema modelado, reactor continuo de tanque agitado con una partícula catalítica (vista de la partícula catalítica desde arriba del reactor, a la derecha).

La mayor parte del contenido en este reactor consiste en hidrogeno y benceno, como alimentación al sistema (entrada). La partícula catalítica donde se lleva a cabo la reacción, posee la forma de un cilindro catalítico poroso, el cual se asume que es infinitamente largo por cuyo eje cilíndrico transversal fluye una corriente de gas suministrando reactivos y removiendo productos. Los parámetros utilizados como caso de referencia en este trabajo han sido descritos previamente por Lee et al. [21], Kehoe y Butt [1].

Materiales.

El catalizador (caso referencia) cuenta con las siguientes características, níquel-kieselguhr en forma de polvo, Harshaw Ni-0104P. Con un contenido de metal de 58% en peso, área superficial de $150 \text{ m}^2/\text{g}$ y radio de poro promedio de 37 \AA [21]. Las propiedades fueron tomadas de los trabajos de Lee y Butt 1978.

Los parámetros de caracterización de la partícula catalítica fueron determinados de experimentos por separado [1], u otros medios independientes de los cálculos de ajuste a los perfiles experimentales. En la Tabla 2 se muestran estos parámetros, en las unidades adecuadas. También se enlista una breve descripción de los medios empleados para su determinación, de acuerdo con Kehoe y Butt [1].

1. La densidad fue determinada gravimétricamente utilizando el volumen de la partícula catalítica
2. La capacidad calorífica de la partícula catalítica fue estimada por los calores específicos de los componentes individuales, como se indica en las tablas internacionales de valores críticos.

3. La conductividad térmica efectiva fue medida por separado con un conductímetro.

4. La difusividad efectiva fue medida previamente para este catalizador usando una mezcla de Helio-Argon, y cada valor pudo ser corregido por cambio de peso molecular para así obtener una estimación del presente caso que se ha estudiado.

5. El coeficiente interfacial de transferencia de masa se determinó directamente de datos experimentales. Mediciones de perfiles intrapartícula fueron usados para establecer temperaturas de superficie y el coeficiente de transferencia de calor fue obtenido al graficar la tasa de reacción y la diferencia de temperaturas del fluido (gas) menos la temperatura en la superficie.

Tabla 2. Parámetros de la partícula catalítica utilizados en el modelo [1],[2],[21].

Propiedades	Catalizador Ni-0104P 58% Ni en Kieselgurh
Radio de partícula [m]	0.0066
Longitud de la partícula [m]	0.065
Densidad [g/m ³]	1880000
Capacidad calorífica [J/g K]	0.6359
Difusividad efectiva [m ² /s]	5.2X10 ⁻⁶
Conductividad térmica efectiva [J/m s K]	0.1506
Coeficiente de transferencia de calor [J/m ² s K]	
(a) 5 L/min	391.2
(b) 10L/min	548.1
(c) 15L/min	677.8
Coeficiente de transferencia de masa [m/s]	
(a) 5 L/min	0.2702
(b) 10L/min	0.3781
(c) 15L/min	0.4687

En la mayoría de los experimentos realizados por Kehoe y Butt en 1972 [1], la tasa de generación de calor era suficientemente grande para elevar las temperaturas del gas del reactor por encima de la del baño. A medida que el flujo volumétrico aumenta esta diferencia disminuye, y el cambio en la temperatura del reactor a diferentes flujos puede correlacionarse con la velocidad medida, como se muestra en la Figura 8a.

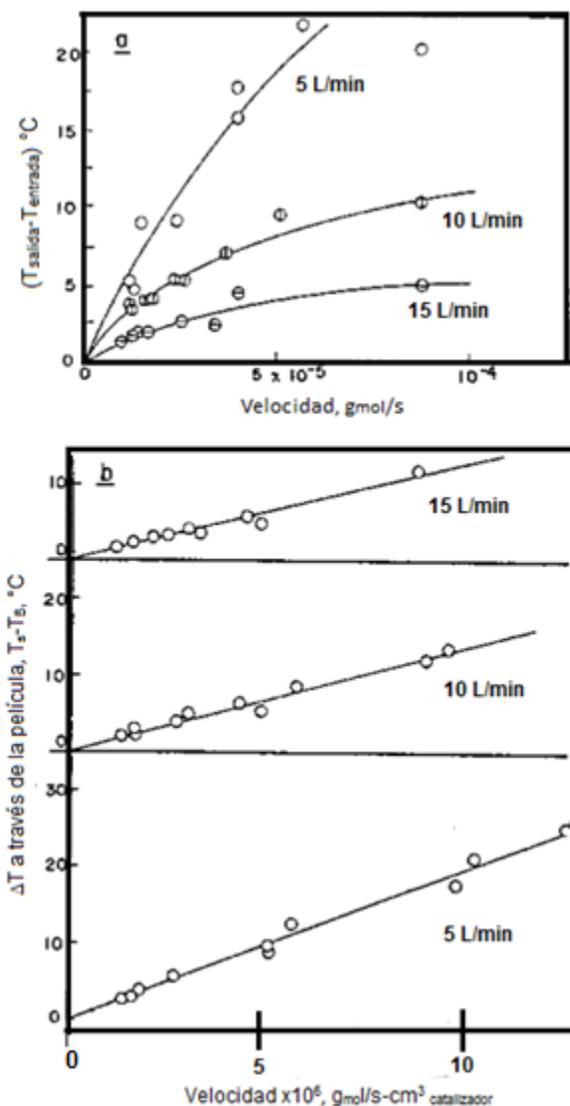


Figura 8. a) Aumento de la Temperatura del fluido (gas) contra las tasa de velocidad de reacción, b) Gradiente de temperatura de interfase en función de la velocidad de reacción [1].

Kehoe y Butt encontraron una buena correlación lineal entre la temperatura y la tasa de velocidad de reacción [1], Figura 8b, entonces el coeficiente de transferencia de calor fue calculado de la siguiente forma

$$h = \frac{R(-\Delta H)\mathfrak{R}_n}{2(T_s - T_F)}$$

6. La distribución del tamaño de poro para la partícula catalítica es bimodal, con una porosidad de microporos de 0.21 y un radio promedio de poro de 37 \AA , y una porosidad de macroporos de 0.29 y un radio promedio de poro de 4000 \AA con un área superficial de $129 \text{ cm}^2/\text{g}$.

IV.2 Los parámetros cinéticos

La cinética de la hidrogenación de benceno se determinó por separado en el trabajo de Kehoe y Butt 1972 [11],[1], para el catalizador descrito en la Tabla 2, a una presión atmosférica total de $H_2/C_6H_6=10$ y temperaturas hasta 423 K. Estos resultados fueron correlacionados con la expresión de velocidad de reacción de la ecuación V.3 obteniendo los siguientes valores [11],[21]:

$$A = 1.02 \times 10^4 \frac{1}{s} \quad EA = 1.20 \times 10^4 \frac{J}{mol}$$
$$B = 1.70 \times 10^{-4} \frac{m^3}{mol} \quad Q = 3.68 \times 10^4 \frac{J}{mol}$$

Estos valores ajustan en un 95% a todos los casos dentro de las condiciones de medición de las velocidades de reacción según Lee y Butt 1978 [21].

Capítulo V

V.1 Metodología

Considerando la difusión y reacción de especies dentro de una partícula catalítica cilíndrica porosa y no-isotérmica (Figura 9), se llega a un sistema gobernado por el siguiente conjunto de ecuaciones de la sección V.2, utilizando coeficientes de transporte efectivos.

Suposiciones para el modelo

- Las capas límite de masa y calor son homogéneas y uniformes,
- Existe una simetría radial,
- La estructura de poros es homogénea,
- Independencia de la temperatura en las posiciones axial y angular,
- La cinética empleada en este trabajo, está dentro de las condiciones de baja temperatura y alta presión parcial de hidrogeno [11], [1].

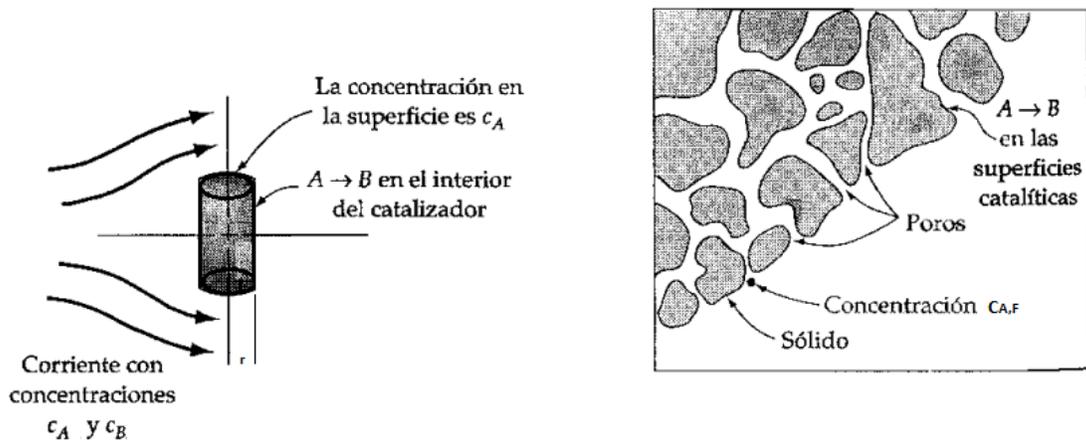


Figura 9. Partícula cilíndrica de un catalizador poroso, del lado derecho se muestra una ampliación de los poros de la partícula en donde ocurre difusión y una reacción química [7].

Específicamente, se consideró una partícula cilíndrica de un catalizador poroso de radio R_p , como se muestra en la Figura 9. Esta partícula está en un reactor catalítico (Figura 7), sumergida en una corriente gaseosa que contiene al reactivo y al producto. El benceno (A) se difunde a través de los pasadizos tortuosos en el catalizador y se convierte en ciclohexano (B) sobre las superficies del mismo como se muestra en la Figura 9.

Se realiza el balance de materia en una envoltura y la primera ley de Fick para describir la difusión en el interior de una partícula catalítica porosa para una geometría cilíndrica. No se intentará describir la difusión en el interior de los pasadizos huecos tortuosos en la partícula. En vez de ello, se describirá la difusión “promedio” del reactivo en un medio efectivo, en términos de una “difusividad efectiva”. De la misma manera se realiza el balance de energía aplicando la primera ley de Fourier, describiendo la conductividad a través de los poros en un medio efectivo a través de una “conductividad efectiva”.

V.2 Los Balances en la partícula catalítica

Balance de materia

El balance macroscópico de materia del componente n dentro del catalizador considera la difusión dentro de los poros, la generación o consumo de la especie química por reacción química, y la acumulación dentro de ésta.

$$\varepsilon_s \frac{\partial C_{ns}}{\partial t} = \varepsilon_s D_{ef} \left[\frac{\partial^2 C_{ns}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{ns}}{\partial r} \right] - (1 - \varepsilon_s) \mathfrak{R}_n \quad (\text{V.1})$$

Balance de energía

El balance macroscópico de energía sobre la partícula catalítica considera el transporte por conducción en la coordenada radial, de la misma manera que el transporte de materia desde la superficie interna hasta el centro, teniendo para el caso específico de este trabajo una generación de calor por reacción química, y el término temporal del lado izquierdo de la igualdad.

$$\rho_s C_p \frac{\partial T_s}{\partial t} = K_{ef} \left[\frac{\partial^2 T_s}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right] + (-\Delta H) \mathfrak{R}_n \quad (\text{V.2})$$

Para este modelo, ecuaciones V.1 y V.2, se considera que la reacción de deshidrogenación de benceno sobre Ni-Kieselgurh ocurre de acuerdo a la siguiente expresión cinética [1].

$$\mathfrak{R}_n = \frac{A \exp\left(\frac{-EA}{R_g T}\right) C_n}{1 + B \exp\left(\frac{Q_a}{R_g T}\right) C_n} \quad (\text{V.3})$$

Las expresiones V.1 y V.2 están sujetas a las siguientes condiciones iniciales

$$\text{En } \begin{array}{l} t = 0 \\ t = 0 \end{array} \quad \begin{array}{l} C_n = C_0 \\ T = T_0 \end{array}$$

Las siguientes condiciones a la frontera (V.4) y (V.5) están sujetas a la ecuación (V.1)

$$\text{En } r=0 \quad \frac{\partial C_{ns}}{\partial r} = 0 \quad (\text{V.4})$$

$$\text{En } r=R_p \quad -\varepsilon_s D_{ef} \frac{\partial C_{ns}}{\partial r} = (1 - \varepsilon_s) k_g (C_n - C_{ns}) \quad (\text{V.5})$$

Las siguientes condiciones a la frontera (V.6) y (V.7) están sujetas a la ecuación (V.2)

$$\text{En } r=0 \quad \frac{\partial T_s}{\partial r} = 0 \quad (\text{V.6})$$

$$\text{En } r=R_p \quad -K_{ef} \frac{\partial T_s}{\partial r} = h_g (T - T_s) \quad (\text{V.7})$$

V.3 Los Balances en el reactor continuo de tanque agitado (fase fluida)

Balance de materia

El balance macroscópico de materia del componente n para el tanque en la fase fluida considera el flujo de entrada al volumen del reactor, conectándolo con la superficie externa de la partícula catalítica a través del transporte interfacial.

$$\varepsilon V_R \frac{dC_n}{dt} = Q_0 (C_e - C_n) - (1 - \varepsilon) V_R k_g a (C_{ns} - C_n) \quad (\text{V.8})$$

Balance de energía

El balance macroscópico de energía en el tanque, considera que la acumulación de energía depende de los flujos de entrada y salida, el intercambio de calor con un sistema de enfriamiento, y la conexión interfacial del fluido entre el seno del fluido y la superficie externa de la partícula catalítica.

$$\rho_F C_{pF} V_R \frac{dT}{dt} = \rho_F C_{pF} Q_0 (T_e - T) + h_g a V_R (T_s - T) - U A_s V_R (T - T_b) \quad (\text{V.9})$$

V.4 El Modelo Adimensional

Con el objetivo de facilitar la solución numérica y el tratamiento de los resultados del modelo, en este apartado se procede a transformar el modelo propuesto a uno en función de variables adimensionales.

Definiendo las siguientes variables adimensionales, con algebra se logra llegar a las siguientes ecuaciones (ver desarrollo en Apéndice A).

$$y_s = \frac{C_{ns}}{C_0}; \quad \xi = \frac{r}{R_p}; \quad \theta = \frac{T_s}{T_0}$$

Balance de materia adimensional en la partícula catalítica

$$\frac{\partial y_{ns}}{\partial \tau} = \left[\frac{\partial^2 y_{ns}}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial y_{ns}}{\partial \xi} \right] - \frac{\phi \exp \gamma \left(1 - \frac{1}{\theta} \right) y_n}{1 + \hat{B} \exp \left(\frac{\delta}{\theta} \right) y_n} \quad (\text{V.10})$$

Balance de Energía adimensional en la partícula catalítica

$$\frac{\partial \theta_s}{\partial \tau} = Le \left[\frac{\partial^2 \theta_s}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial \theta_s}{\partial \xi} \right] + \phi \left[\frac{\beta \exp \gamma \left(1 - \frac{1}{\theta} \right) y_n}{1 + \hat{B} \exp \left(\frac{\delta}{\theta} \right) y_n} \right] \quad (\text{V.11})$$

Condiciones de frontera adimensionales sujetas a (V.10) y (V.11)

$$\text{En } \xi = 0 \quad \frac{\partial y_{ns}}{\partial \xi} = \frac{\partial \theta_s}{\partial \xi} = 0 \quad (\text{V.12})$$

$$\text{En } \xi = 1 \quad \begin{aligned} \frac{\partial y_{ns}}{\partial \xi} &= -Bi_m (y_n - y_{ns}) \\ \frac{\partial \theta_s}{\partial \xi} &= -Bi_c (\theta - \theta_s) \end{aligned} \quad (\text{V.13})$$

Para la discretización del conjunto de ecuaciones antes descritas se aplicó el método de colocación ortogonal utilizando 10 puntos interiores (ver el Apéndice B), para después proceder a resolver con el método de Runge Kutta [22].

Balance de materia adimensional (fase fluida)

$$\frac{dy_n}{d\tau} = \sigma(1 - y_n) - Bi_m (y_{ns} - y_n) \sigma \quad (\text{V.14})$$

Balance de energía adimensional (fase fluida)

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \psi(1 - \theta) + \chi(\theta_s - \theta) - \vartheta(\theta - \theta_b) \quad (\text{V.15})$$

Un mal transporte de difusión limita la velocidad de reacción, ya que la concentración no es en todas partes igual a uno. Este efecto se expresa convenientemente por el factor de efectividad, que se define como la relación de la cantidad reaccionada con difusión dividida por la cantidad que se haría reaccionar si la concentración fuese en todas partes igual e igual al valor en la superficie catalítica [23].

Por lo tanto el factor de efectividad es la relación de la tasa de reacción observada entre la tasa de reacción aparente a condiciones de la superficie [24, 25].

$$\eta = \frac{[\mathfrak{R}]_0^{r=R_p}}{[\mathfrak{R}]_{r=R_p}} \dots\dots\dots(V.16)$$

Se utiliza la fórmula de cuadratura para evaluar con precisión la integral del numerador [23]:

$$\int_0^{R_p} f(r)r^{a-1}dr = \sum_{j=1}^{N+1} W_j f(r_j) \dots\dots\dots(V.17)$$

Donde para este caso, a=1 debido a que la geometría es para una partícula cilíndrica, y W_j son los factores de peso.

Cuyos valores fueron comparados con la expresión del trabajo de Kehoe y Butt en términos de las variables adimensionales [1], logrando un acuerdo satisfactorio en los valores del factor de efectividad obtenido por la ecuación V.16 comparado con la ecuación V.18 (Kehoe & Butt,1972).

$$\eta = \frac{2Bi_m (1 - y_s) [1 + \hat{B} \exp \delta]}{\phi} \dots\dots\dots(V.18)$$

Capítulo VI

VI.1 Resultados

El modelo desarrollado considera a una partícula catalítica porosa de geometría cilíndrica en la cual se difunde un gas (benceno), que describe los perfiles internos y externos de concentración y temperatura en la partícula.

El objetivo del presente trabajo es estudiar las interacciones entre los gradientes de temperatura en la interfase e intrafase de la partícula catalítica donde se lleva a cabo una reacción exotérmica así como el efecto de algunos parámetros sobre el perfil de temperatura inter e intra fase, tales como la conductividad efectiva, coeficiente de transferencia de calor interfacial y algunas variables como el flujo de entrada, la temperatura de entrada y la concentración en la alimentación, estos aspectos se realizan mediante la simulación numérica del modelo antes descrito. Con respecto al transporte de energía, los parámetros considerados son: el coeficiente de transferencia de calor interfacial y la conductividad efectiva, ambos involucrados directamente en el número de Lewis y en el de Biot de calor. En lo que refiere a las características del catalizador el parámetro analizado es, el radio de la partícula, lo cual equivale a variaciones en los números de Biot de masa, Biot de calor, módulo de Thiele, parámetro de energía de activación y parámetro de calor de adsorción. Otro parámetro estudiado es el flujo de benceno alimentado. En la Tabla 2 se muestran los valores de los parámetros para el caso de referencia.

Como primera instancia se realizaron corridas sin considerar al término de reacción, esto para poder observar el comportamiento únicamente de los fenómenos de transporte de masa y calor.

Las temperaturas de alimentación al reactor se mantuvieron por debajo de 338 K para evitar que la temperatura dentro de la partícula catalítica superara la región de validez de la expresión cinética utilizada (aproximadamente 400 K). Se trabajaron temperaturas de entrada de 299 K, 308 K, 325 K y 338 K.

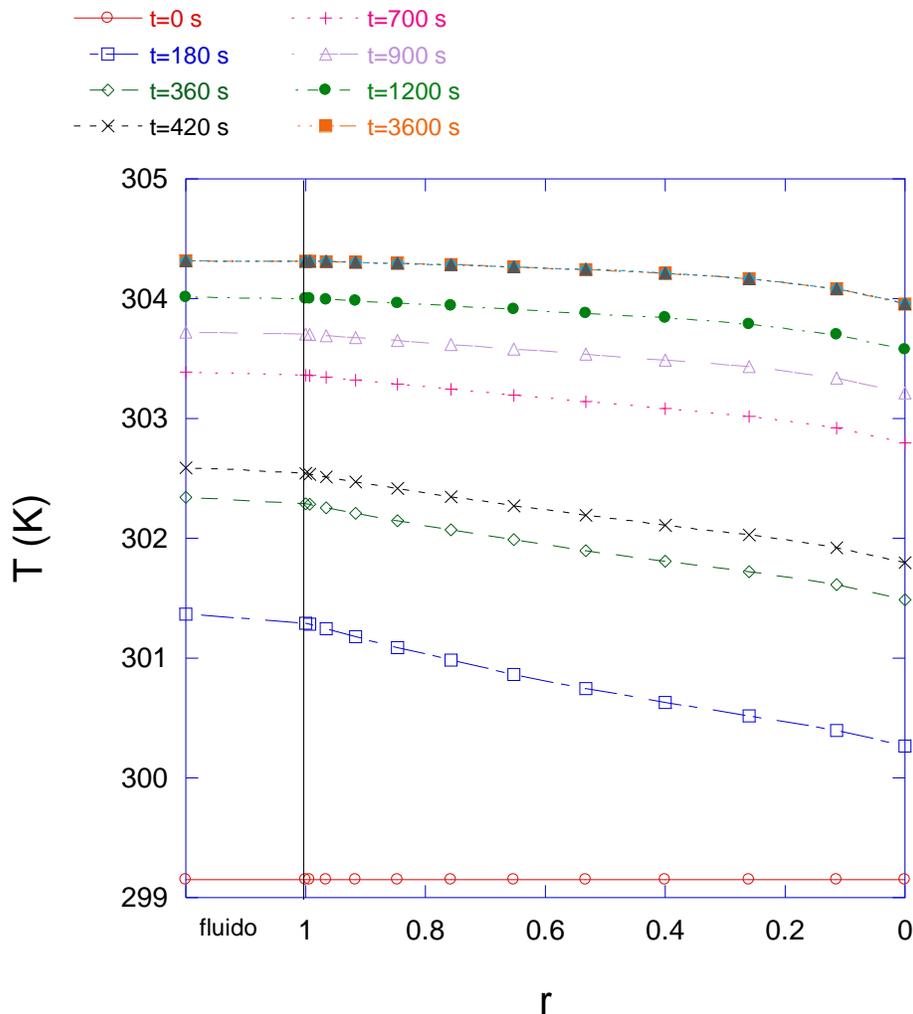


Figura 10. Perfiles transitorios de temperatura interno y externo sin reacción, con temperatura de alimentación de $T_e=299$ K, temperatura de baño de $T_b=308$ K, flujo de entrada de $Q=5$ L/min.

La Figura 10 muestra la evolución de la temperatura dentro de la partícula catalítica en ausencia de reacción, donde le lleva 1 hr alcanzar el estado estacionario. En este caso la temperatura de entrada al reactor es $T_e = 299$ K y la temperatura de baño $T_b = 308$ K, se observa que en el estado estacionario existe un perfil casi isotérmico lo cual demuestra que se tiene un buen transporte de calor dentro de la partícula siempre y cuando no haya reacción; aquí los transportes por convección de calor y masa se igualan ($Le=1$).

VI.2 Los Perfiles transitorios

Se realizaron simulaciones transitorias a una temperatura de entrada baja $T_e=299$ K. Como se puede observar en la Figura 11, el arranque de la reacción ocurre desde los primeros segundos, aproximadamente en el radio $R_p=0.3$ es donde se alcanza la mayor temperatura, la cual se encuentra muy cercana al centro. Cuando se trabajó a temperaturas bajas el flujo de entrada no tuvo un efecto significativo en el arranque ni tampoco en el perfil de temperatura intrapartícula, pero se logra observar que a flujos mayores $Q=10$ L/min (Figura 11 lado derecho) la diferencia de temperatura externa es menor que cuando se tiene un flujo de $Q=5$ L/min. Esto debido al aumento del coeficiente de transferencia de calor interfacial cuando se aumenta el flujo y se disminuyen las resistencias al transporte de calor interfacial ya que se tiene un número de Bi_c alto, aumentando también la remoción de calor por la interfase, ya que al aumentar el flujo disminuye el espesor de la capa límite.

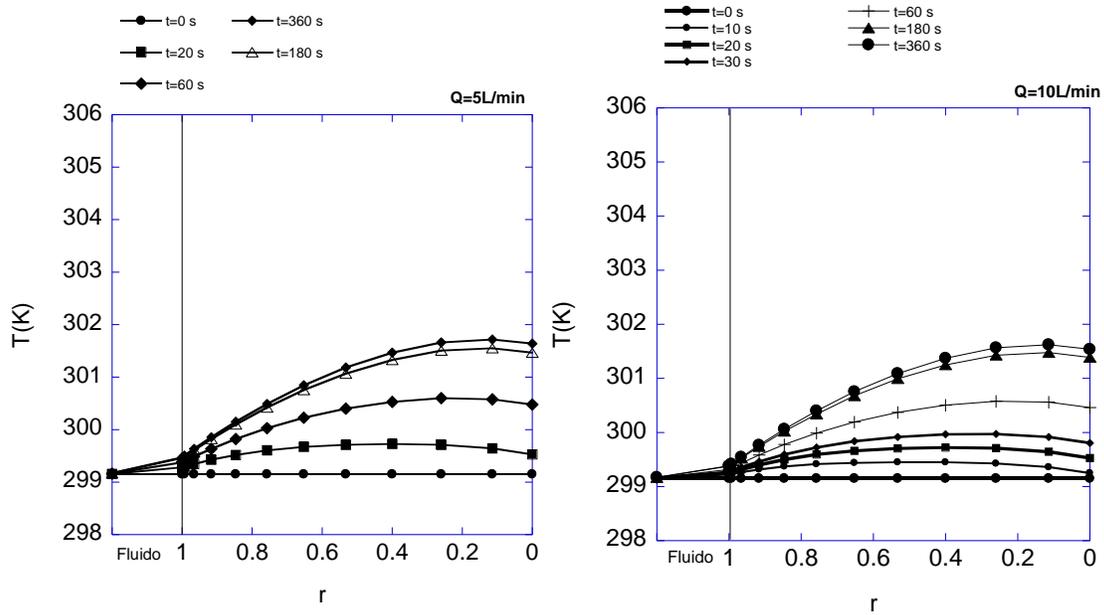


Figura 11. Perfil transitorio de temperatura interno y externo con reacción dentro de la partícula catalítica, con alimentación de $T_e=299$ K, concentración a la entrada de $C_e=0.5$ mol/m³, $Q=5$ L/min a la izquierda y a la derecha $Q=10$ L/min.

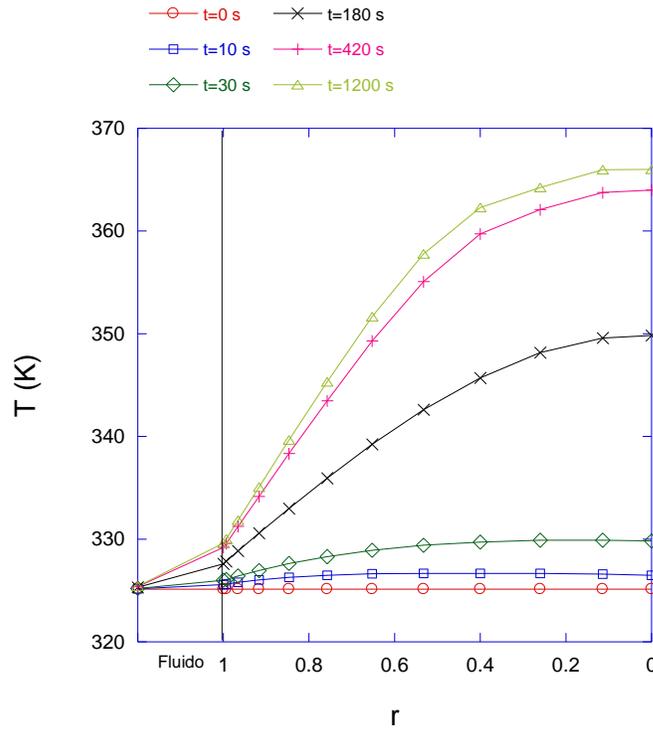


Figura 12. Perfil transitorio de temperatura interno y externo con temperatura de alimentación de $T_e=325$ K, $C_e=5$ mol/m³, $Q=5$ L/min.

Cuando la temperatura de entrada aumenta a $T_e=325$ K, la partícula catalítica experimenta diferencias de temperatura interfacial más grandes, en este caso (Figura 12) la diferencia de temperatura desde el fluido hasta la superficie externa del catalizador es de 5 grados, mientras que a nivel intrapartícula la temperatura va de 330 K en la superficie, hasta 366 K aproximadamente en el centro de la partícula. Aquí hay un incremento de 30 grados que pueden no ser adecuados ni para el catalizador ni para la reacción, pero esto puede cambiar si se favoreciese el transporte de calor.

A la temperatura de entrada $T_e=325$ la reacción ocurre más rápido y muy cerca de la superficie interna del catalizador; a poco más de la mitad de la longitud de la partícula el reactivo ya reacciona en su totalidad (Figura 17).

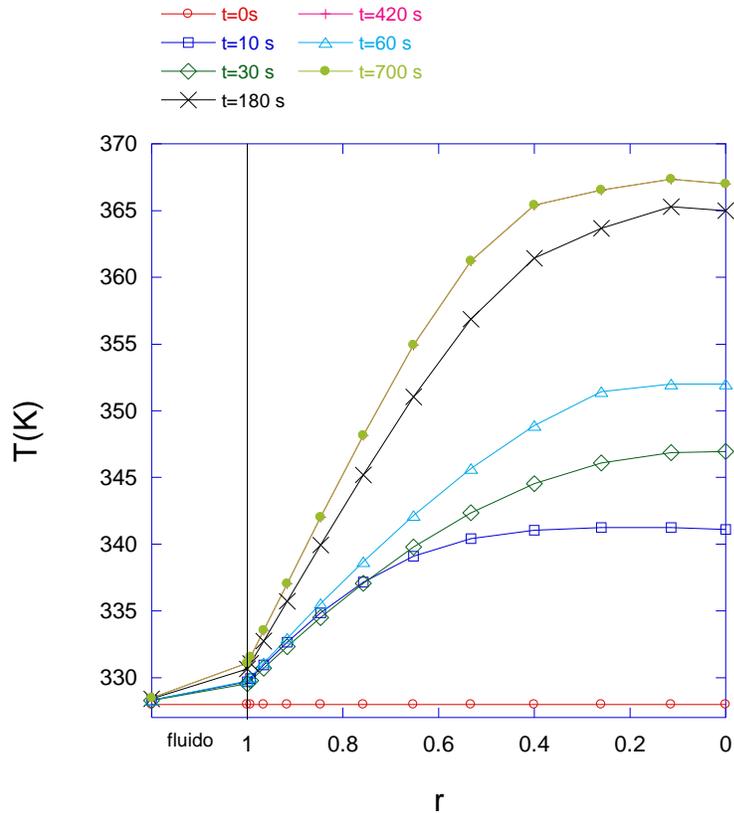


Figura 13. Perfil transitorio de temperatura interno y externo con reacción, temperatura de alimentación de $T_e=338$ K, $C_e=5$ mol/m³, $Q=10$ L/min.

A medida que se incrementa el nivel de la temperatura, aumenta la velocidad de reacción provocando que el gradiente interno incremente, pero al mismo tiempo se reduzca el suministro de reactivos disponibles hacia el centro de la partícula catalítica, por dicho motivo a temperaturas altas el centro de la partícula comienza a volverse inerte.

Para la temperatura de entrada máxima utilizada en este trabajo el gradiente de temperatura externo fue de 4 K, y la diferencia de temperatura intrapartícula desde 341K hasta 361K, que es el caso cuando mayor incremento de temperatura al interior del catalizador existe. El comportamiento de la reacción es muy parecido al caso anterior donde la temperatura de entrada es de $T_e=325$ K.

Una comparación de los tres casos anteriores se muestra en la Figura 14.

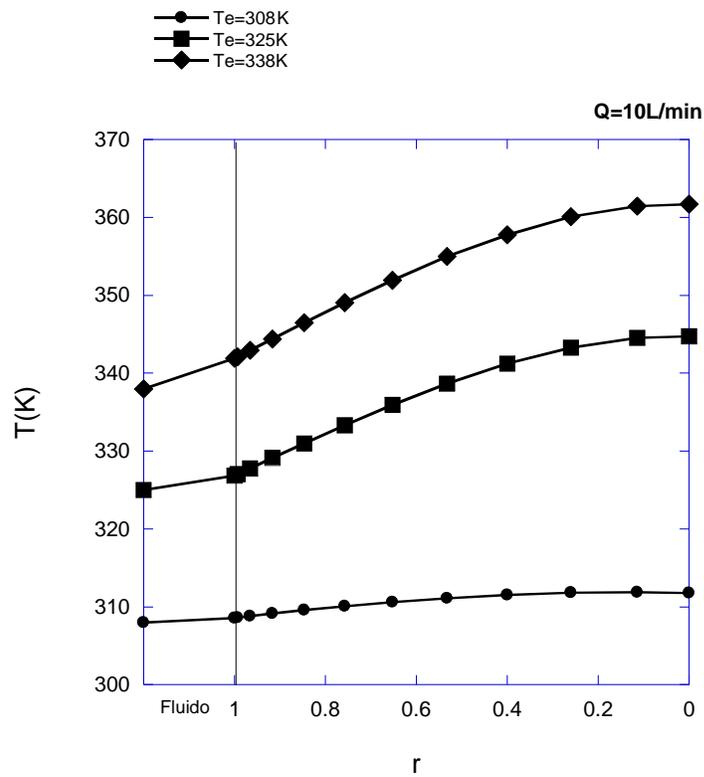


Figura 14. Comparación de los perfiles de temperatura internos y externos, variando la temperatura de entrada, con un flujo de $Q=10$ L/min.

VI.3 La simulación del Estado estacionario

Análisis y Discusión

Los perfiles de temperatura en el estado estacionario describen las interacciones entre las resistencias internas y externas al transporte, a cambios en las variables primarias como flujos, concentración de alimentación, y temperatura de entrada.

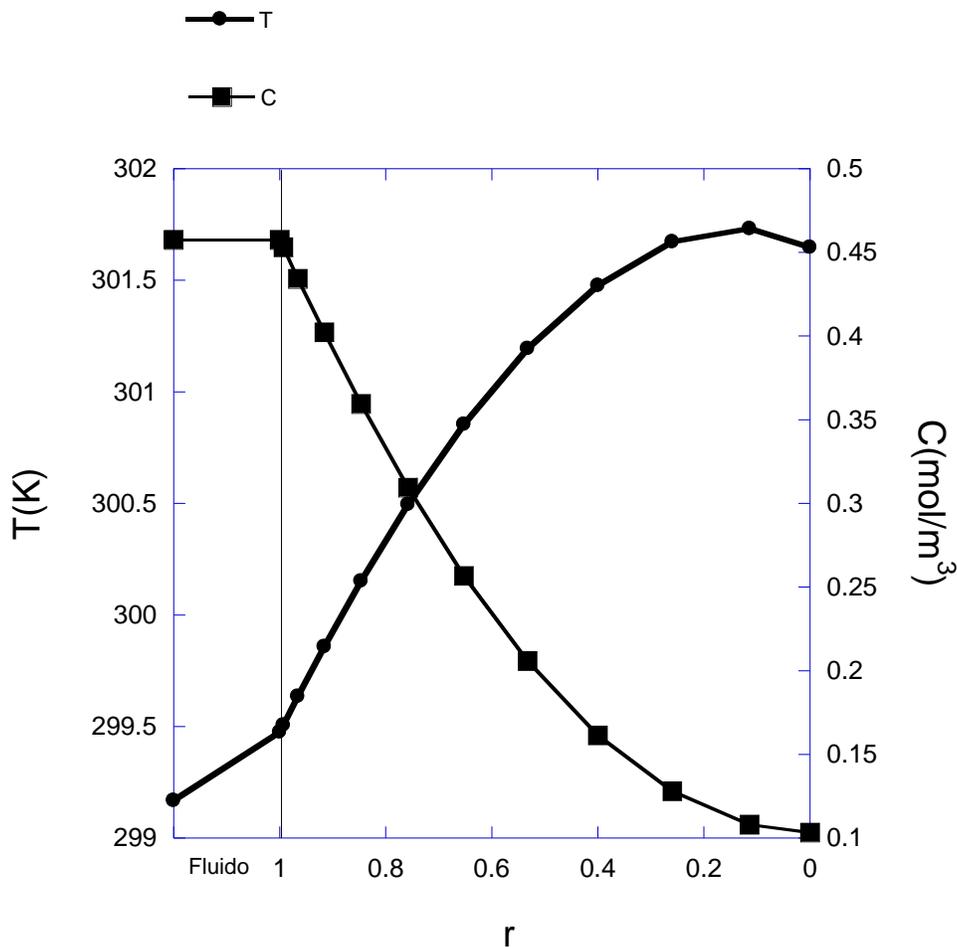


Figura 15. Perfiles de temperatura y concentración interno y externo con alimentación de $T_e=299K$, $C_e=0.5\text{mol/m}^3$, $Q=5\text{ L/min}$.

A la temperatura de alimentación más baja 299 K, la composición de alimentación se ve restringida por debajo de 7% de benceno para evitar la condensación. El resultado a estas condiciones produce pequeños gradientes tanto internos como externos, como se muestra en la Figura 15 donde se utilizó una concentración de 5 mol/m³ de benceno y un flujo de entrada de 5 L/min. A estas condiciones el perfil de concentración comienza a disminuir uniformemente hasta el centro de la partícula catalítica, lo que nos indica que hay una buena penetración del reactivo en la partícula. Tampoco se tiene una gran diferencia de temperaturas intrapartícula debido a que las resistencias conductivas son mínimas; cabe aclarar que las resistencias conductivas no son nulas, ya que de ser así se esperaría un perfil intrapartícula de temperatura plano.

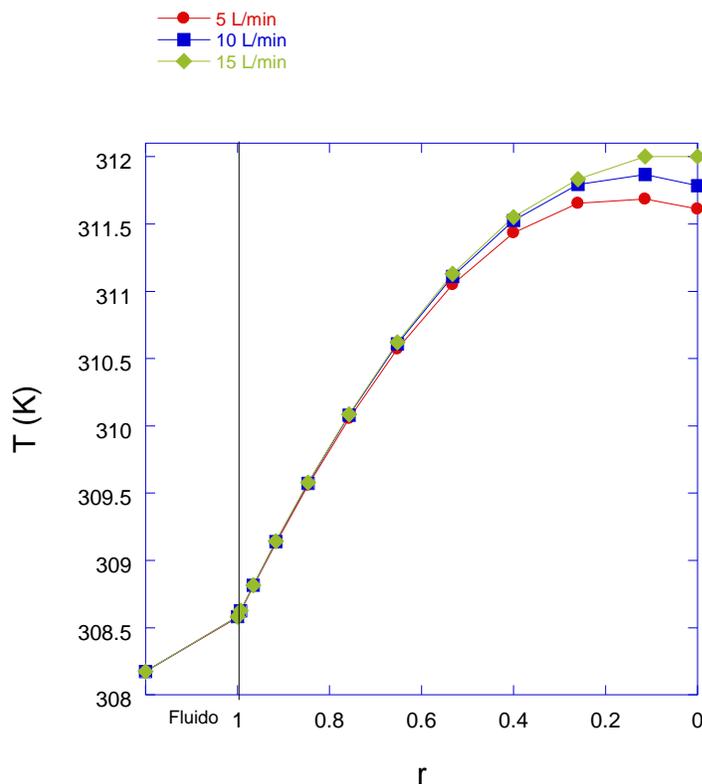


Figura 16. Perfil de temperatura interno y externo con temperatura de alimentación de $T_e=308K$, a diferentes velocidades de flujo de entrada.

El gradiente de temperaturas fue muy pequeño para temperaturas bajas de alimentación ($T_e=308K$). Para los valores tan elevados de ϕ , la difusión intra partícula tiene un gran efecto sobre la velocidad de reacción, lo que nos indica que la difusión hacia el interior del granulo es relativamente lenta, por lo que la reacción comienza antes de que se haya difundido completamente en la partícula. Para el caso de temperaturas bajas y flujos altos (Figura 16) se tiene un factor de efectividad de $\eta=0.4456$, $Bi_m=541$, $\beta=0.0099$, $\gamma=4.159$. Este fenómeno se puede justificar también por la constante de tiempo característico de difusión contra el de velocidad de reacción, cuyos valores para este caso son $\tau_D=6.92s > \tau_R=4.23 \times 10^{-5}s$ [26], lo que indica que la concentración decrece exponencialmente con la distancia desde la superficie y el número de Prater β al ser tan pequeño nos indica que la capacidad de conducción de calor es mayor a la liberación de energía debido a la reacción, aun sabiendo que la reacción es exotérmica sigue siendo mayor la capacidad de conducción de la partícula que la reacción, por otra parte el número de Bi_m al ser un valor alto, indica que el transporte interfacial es mayor que el transporte intrapartícula; por tal motivo no se genera una diferencia de temperatura tan alta como en los siguientes casos donde la temperatura de entrada es mayor.

A flujos bajos se tiene menor cantidad de reactivo suministrado con el fluido y consecuentemente difundirá a través de los poros en la partícula catalítica sin mucha dificultad; por dicho motivo se alcanzan menores temperaturas dentro de la partícula, ver Figura 16, la diferencia entre un flujo bajo y un flujo alto para una temperatura baja $T_e=308K$ no es mucha pero es posible analizar las razones de esta diferencia con el número de Bi_c (tabla 6):

Tabla 3. Números adimensionales de Biot de calor, a diferentes flujos de entrada para una temperatura de entrada de $T_e=308K$

Q (L/min)	$Bi_c=h_g \cdot R_p/K_{ef}$
5	15.58
10	21.83
15	27

Para sustentar lo antes expuesto con el número de biot de calor el cual nos da como resultado que el transporte por convección de calor interfacial se mejora al aumentar el flujo de entrada, esto también involucra el hecho de que al aumentar el flujo aumentara el número de Reynolds, y a su vez se tiene la siguiente relación que nos dice que para números de Re grandes el espesor de la capa límite disminuye $\frac{\hat{\delta}}{R_p} = O\left(\frac{1}{\sqrt{Re}}\right)$, por lo tanto el transporte interfacial se facilita a flujos altos.

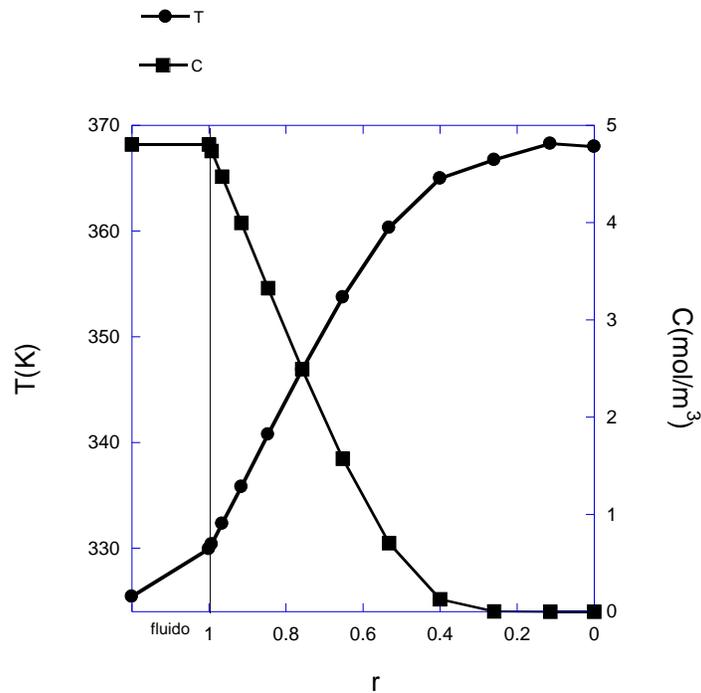


Figura 17. Perfil de temperatura y concentración interno y externo con temperatura de alimentación de $T_e=325K$, $C_e=5\text{mol/m}^3$.

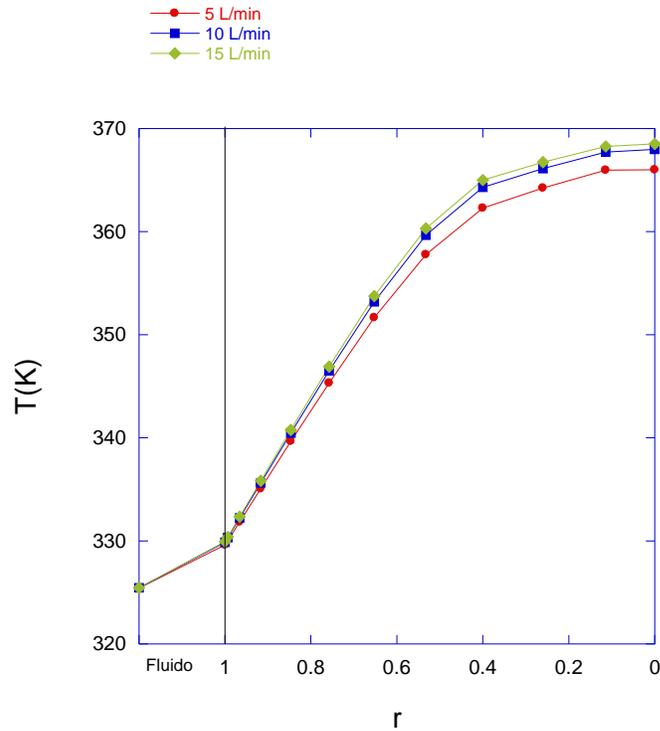


Figura 18. Perfil de temperatura interno y externo con temperatura de alimentación de $T_e=325$ K, $C_e=5\text{mol/m}^3$ a diferentes velocidades de flujo de entrada.

A temperaturas de entrada más altas la concentración de alimentación de benceno debió ser mayor que la del ejemplo anterior (Figura 16), por ejemplo a 325 K y una composición de 5 mol/m^3 el gradiente de temperatura interno fue aproximadamente de 20K y el gradiente de temperatura del fluido en el estado estacionario fue de aproximadamente 4K, aunque, no se puede apreciar un cambio significativo cuando se varían los flujos. Esto debido a que al aumentar el flujo de entrada (ver la ecuación V.9 y V.2), se aumenta la eliminación de calor, mientras que a su vez al aumentar la cantidad de reactivo suministrado con el flujo la reacción también genera mayor cantidad de calor, y al competir estas, la generación de calor por reacción tiene mayor magnitud debido a la exotermicidad de la reacción, por esta razón se obtiene lo reflejado en la Figura 18 y 19.

En algunos casos de reacciones exotérmicas, se puede demostrar que la mayor parte del gradiente de temperatura ocurre dentro de la capa límite y la partícula en sí es isotérmica [27].

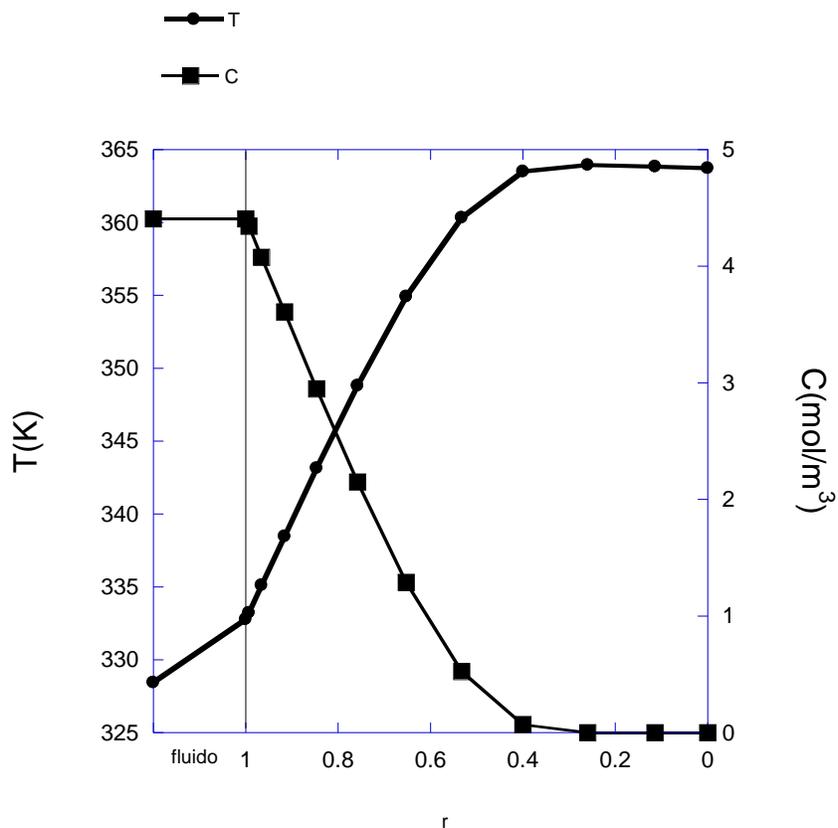


Figura 19. Perfil de temperatura y concentración interno y externo con temperatura de alimentación de $T_e=338K$, $C_e=5mol/m^3$.

A temperaturas de entrada altas, como $T_e= 338K$ la velocidad de flujo es una variable que modifica el perfil de temperatura externo e interno a la partícula catalítica como se puede ver en la Figura 19, a flujos altos aumenta la tasa de reacción y por lo tanto aumenta la temperatura por lo tanto la resistencia a la transferencia de calor interfacial es menor, es más fácil apreciar este efecto con el número de biot de calor, es decir, a mayor flujo aumenta el valor del número de Bi_h

por lo tanto el transporte interfacial es mejor, y el transporte conductivo en la partícula catalítica disminuye.

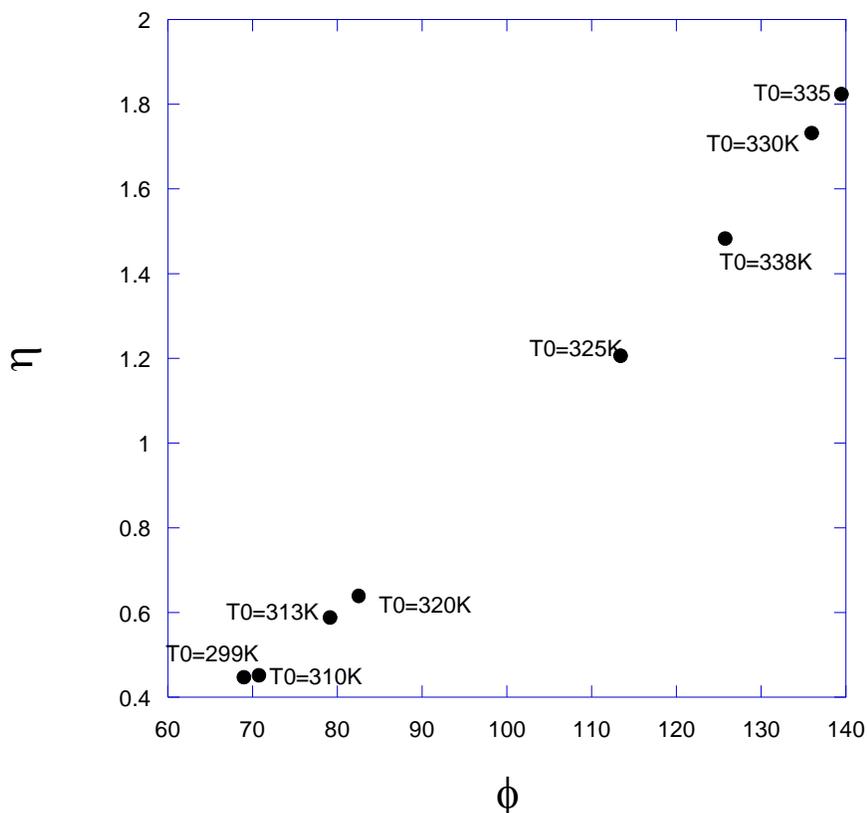


Figura 20. Factores de efectividad no isotérmicos para reacción exotérmica en una partícula catalítica a diferentes temperaturas de entrada.

El factor de efectividad fue calculado para cada corrida y graficado contra el módulo de Thiele, como se muestra en la Figura 21. Los resultados mostrados (puntos negros) se calcularon para un flujo de entrada de 15L/min, para temperaturas de entrada bajas (299 K- 320K) se obtuvieron factores de efectividad menores a uno, ya que en este rango las resistencias al transporte son mínimas y

la velocidad de reacción es la que tiene mayor magnitud a estas condiciones, ver Tabla 4 en apéndices.

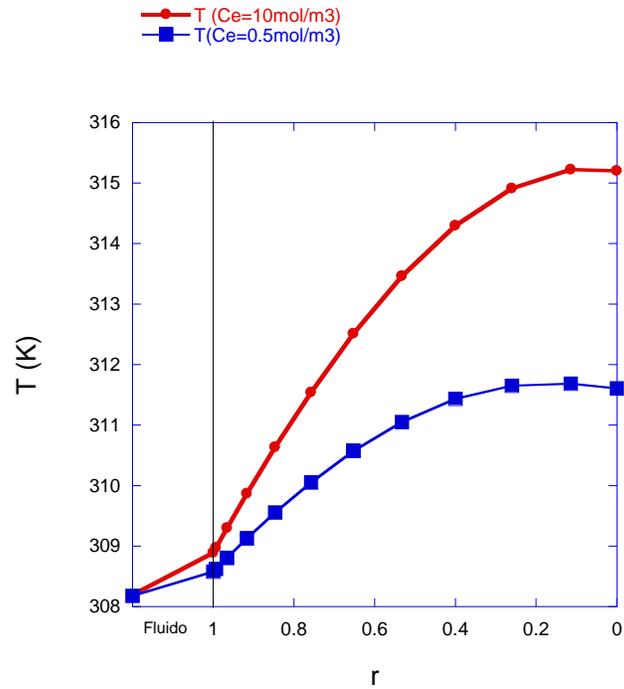


Figura 21. Perfiles de temperatura y concentración interno y externo, con temperatura de alimentación $T_e=299$, $Q=5$ L/min, temperatura de baño $T_b=308$ K, a diferentes concentraciones de entrada.

VI.4 El efecto de la conductividad efectiva en la partícula catalítica

Con el fin de analizar los gradientes de temperatura dentro de la partícula catalítica, se realizó un análisis modificando la conductividad efectiva de la partícula. Al aumentar el valor de esta al doble se obtuvo el perfil que se muestra en la Figura 22 (perfil en cuadros), el gradiente interno es de apenas un grado, que estaría reflejando un transporte de calor muy bueno obteniendo así un perfil casi isotérmico. Mientras que con tan solo disminuir por la mitad el valor de la conductividad efectiva el máximo de temperatura dentro de la partícula aumenta alrededor de 5K. Se puede observar que la pendiente con la que aumenta la temperatura en los tres casos cambia, el reactivo comienza a reaccionar a diferentes radios de la partícula, es decir, para el caso de una conductividad alta se tiene una pendiente menor que en los otros dos casos lo que nos lleva a decir que la reacción se llevó a cabo a lo largo del poro del catalizador no solo en una fracción de este, y para una conductividad muy pequeña (perfil con rombos) la reacción comienza de manera muy rápida en la superficie donde no se asegura que el reactivo penetre hasta el centro del catalizador, mientras que para el caso de una conductividad de $K_{ef}=0.1506$ (perfil en círculos) no se llega a temperaturas tan altas en el centro de la partícula y podría existir una mejor penetración del reactivo.

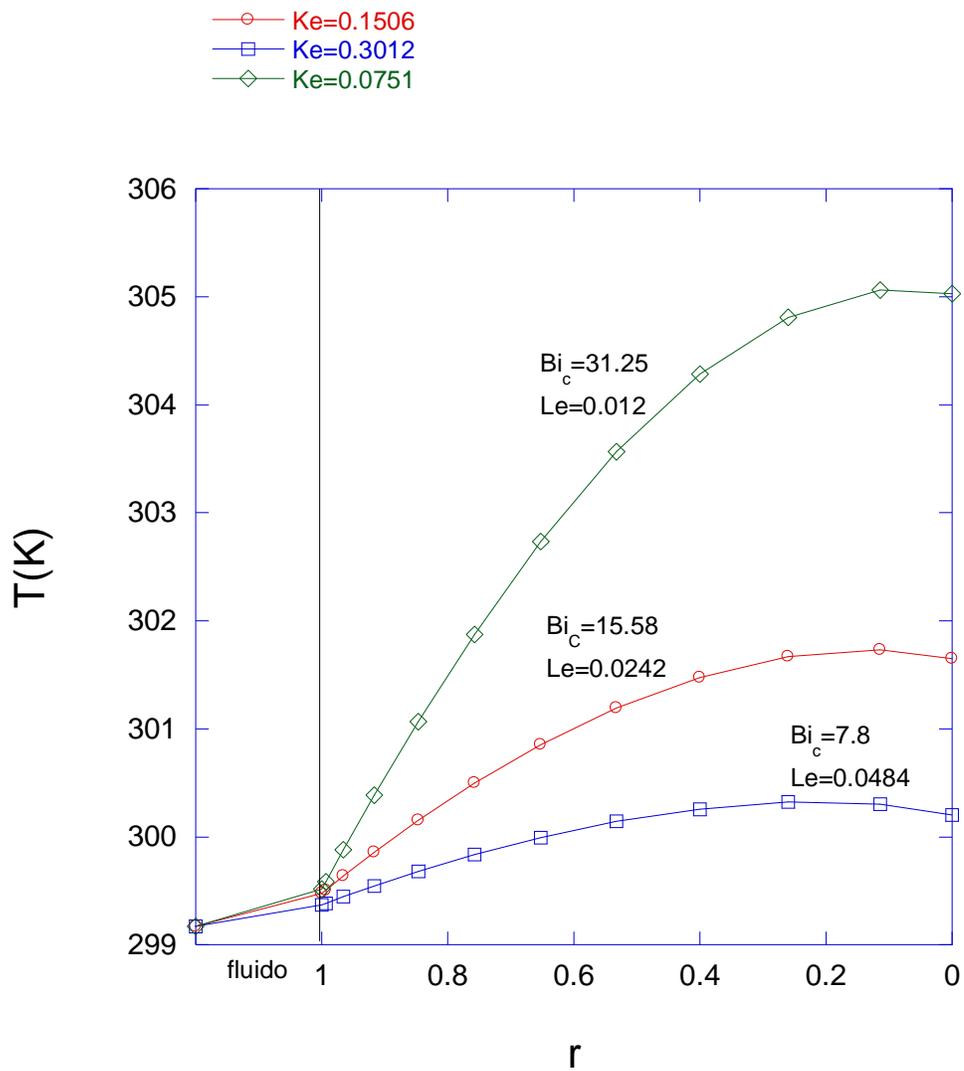


Figura 22. Perfil de temperatura interno y externo con temperatura de alimentación de $T_e=299$ K, con un flujo de $Q=5$ L/min variando la conductividad efectiva.

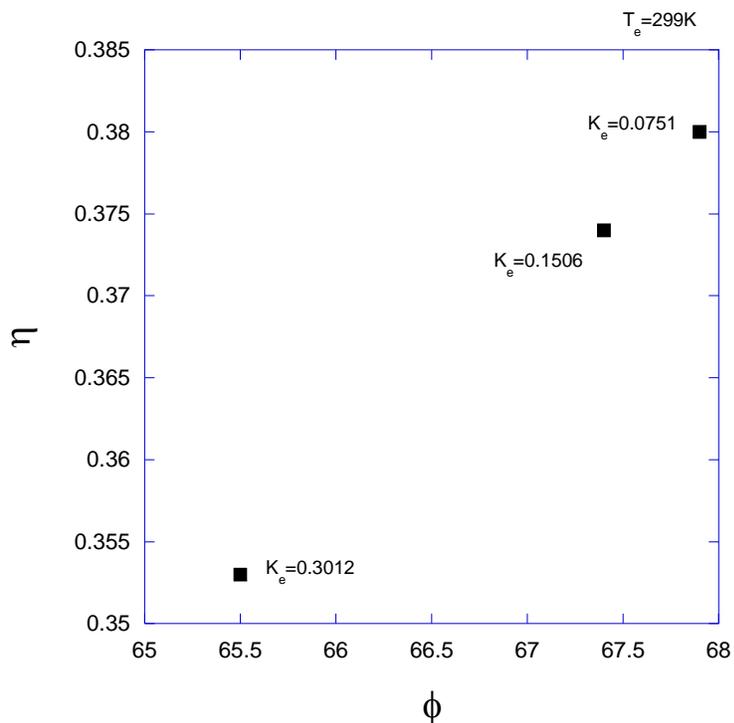


Figura 23. Factor de efectividad para diferentes conductividades efectivas cuando $T_e=299$ K.

Se observa que al disminuir la conductividad efectiva aumenta la temperatura interna en la partícula catalítica, y el factor de efectividad aumenta entonces el módulo de Thiele se eleva de tal manera que la difusión intragranular tiene un efecto considerable sobre la velocidad, anteriormente en la Figura 20 notamos que a altas temperaturas el factor de efectividad rebasaba la unidad lo que indicó que la reacción está siendo muy exotérmica, ese mismo efecto se puede notar a temperaturas bajas, Figura 23, pero los cambios no son tan drásticos, ya que al obtener factores por debajo de la unidad implica que el reactivo se difunda con mayor facilidad a lo largo de la partícula.

El transporte másico es mayor que el transporte térmico cuando la conductividad efectiva disminuye su valor, es fácil apreciar la competencia de estos dos fenómenos con el número de Lewis (Figura 22). Un número de Lewis igual a 1 implica que el transporte por difusión másica y conductividad térmica tienen la misma magnitud en la partícula.

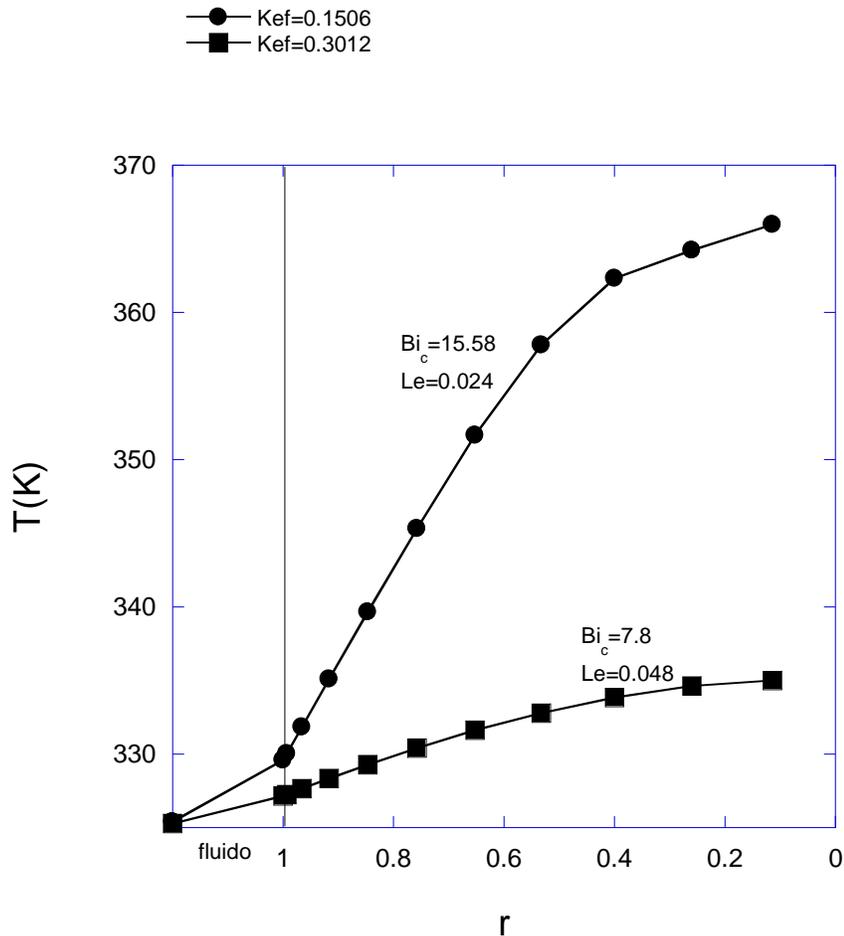


Figura 24. Perfil de temperatura interno y externo con temperatura de alimentación de $T_e=325$ K, $C_e=5$ mol/m³ con diferentes conductividades a un flujo de 5 L/min.

En el caso cuando la temperatura de alimentación es mayor, $T_e=325\text{ K}$, el hecho de disminuir la conductividad arroja respuestas en el perfil de temperatura muy pronunciadas. Para una conductividad más pequeña que $K_e=0.1506$ la temperatura se dispara drásticamente y rebasa la temperatura en donde la cinética de esta reacción es válida.

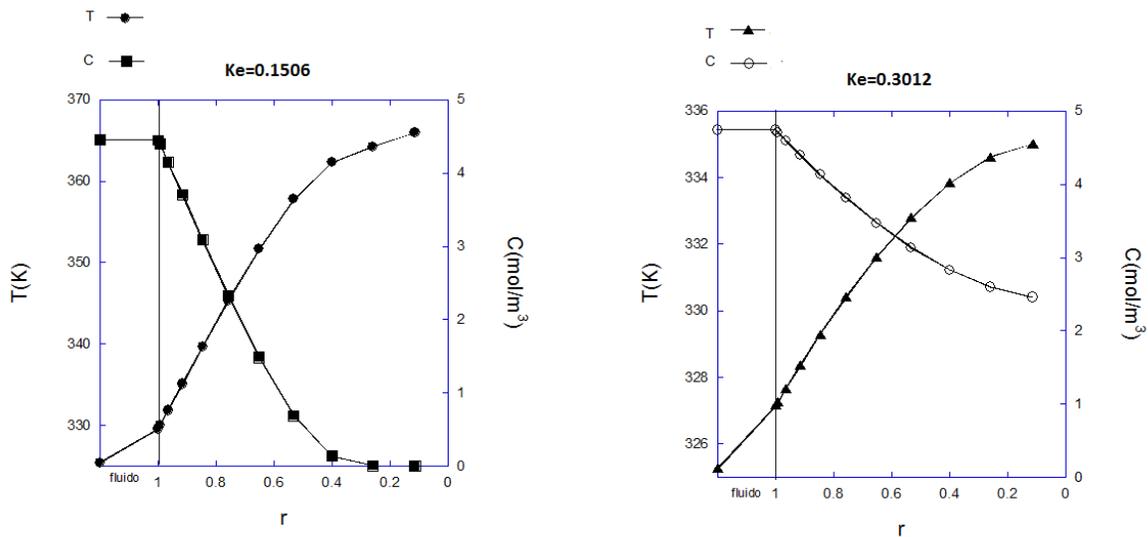


Figura 25. Perfiles de temperatura y concentración internos a una temperatura de entrada de $T_e=325\text{K}$, $C_e=5\text{mol/m}^3$, grafica del lado izquierdo conductividad del caso base $K_e=0.1506$ y lado derecho mayor conductividad $K_e=0.3012$, misma velocidad de flujo.

Cuando la conductividad térmica efectiva de la partícula aumenta al doble, la máxima temperatura interna alcanza 335K , que son muchos grados menos en comparación al caso de la imagen izquierda en la Figura 25. En este caso el fenómeno controlante es la reacción catalítica (grafica derecha), ya que la conducción de calor es más rápida, comparativamente, y es por eso que no se alcanza a tener una temperatura adecuada para que reaccione todo el reactivo.

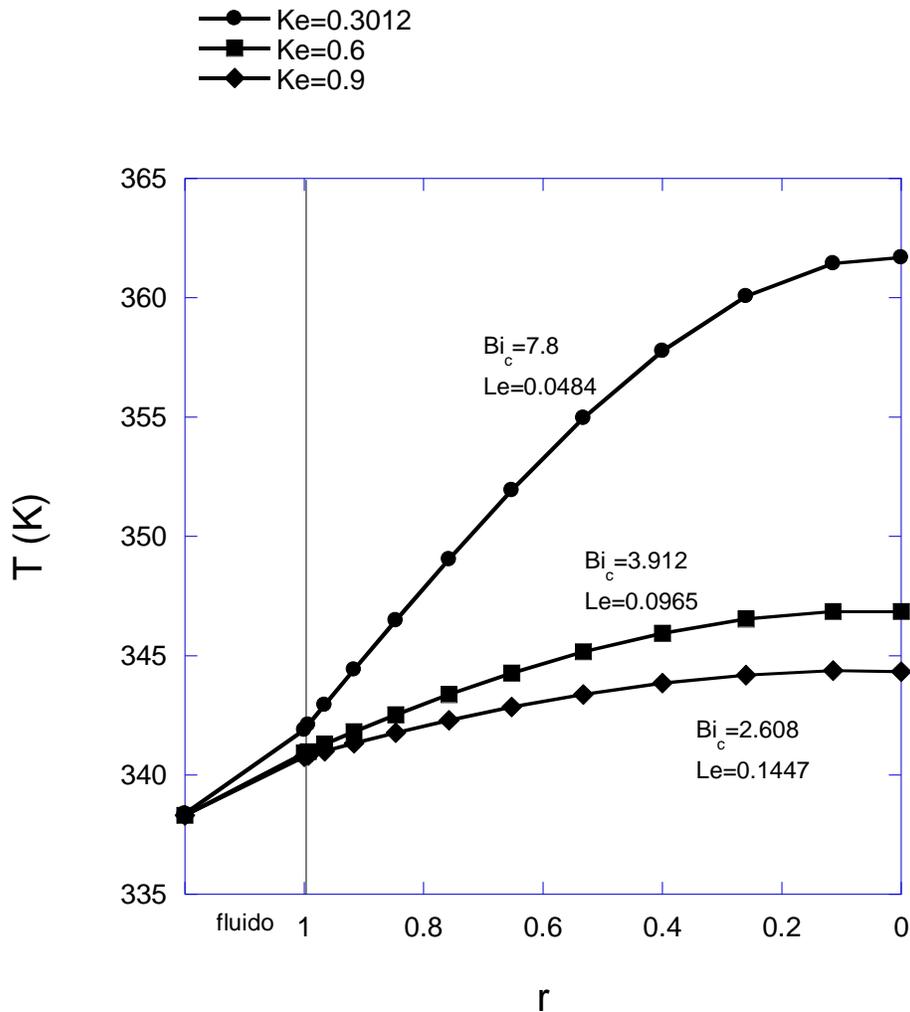


Figura 26. Perfil de temperatura interno y externo con temperatura de alimentación de $T_e=338\text{ K}$, $C_e=10\text{ mol/m}^3$ a un flujo de 5 L/min y diferentes valores de conductividad efectiva.

Cuando la temperatura de alimentación es muy alta $T_e=338\text{ K}$ existe una diferencia de temperatura intrapartícula muy grande, aun cuando la conductividad efectiva es grande $K_e=0.9$, a estas condiciones y cuando la $K_e=0.3012$ el número de Bi_c es mayor que los otros dos casos (ver Figura 26) esto debido a que el transporte interfacial de calor es mayor que el transporte conductivo intrapartícula lo que indica que la reacción se lleva a cabo muy cerca de la superficie y que el transporte intrapartícula es lento, veamos que el factor de efectividad a estas condiciones es , ver la Figura 20, recordemos que en este

caso la reacción es muy exotérmica y la partícula catalítica es inerte hacia el centro por la velocidad en que se lleva a cabo la reacción, y se tienen valores para el módulo de Thiele muy altos, entonces para ese caso se modificó la conductividad efectiva y se logró disminuir el factor de efectividad y el módulo de Thiele para que de esta forma se mejorara el transporte interfacial.

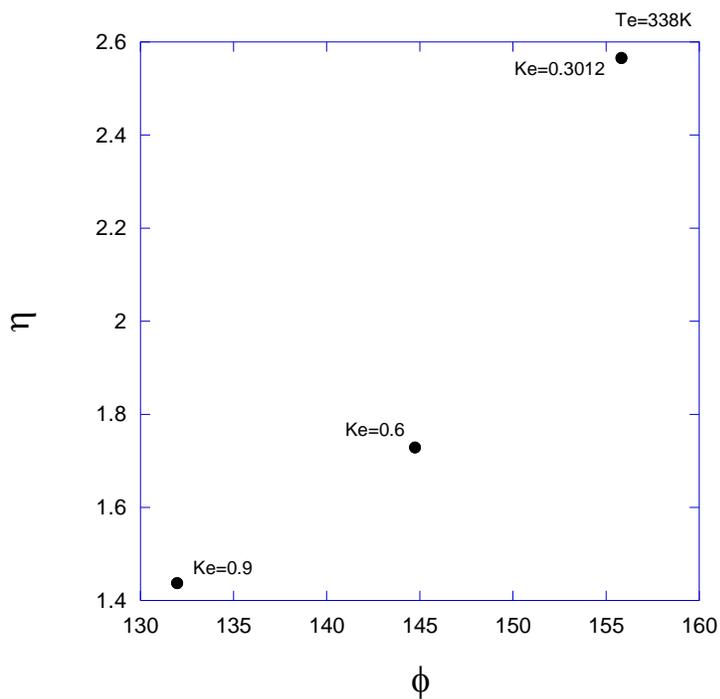


Figura 27. Factor de efectividad para diferentes conductividades efectivas cuando $T_e=338$ K.

VI.5 El efecto del coeficiente interfacial de transferencia de calor

El efecto de modificar el coeficiente de transferencia de calor está relacionado con el flujo a la entrada, esto debido a que la capa límite es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del Reynolds, $\frac{\hat{\delta}}{R_p} = O\left(\frac{1}{\sqrt{Re}}\right)^1$, [7] por lo que al aumentar la velocidad, aumenta el número de Re y disminuye el espesor de la capa límite y se ve facilitado el transporte interfacial. Como se muestra en la figura para valores del coeficiente de transferencia de calor interfacial grandes, se tienen valores grandes del número de Bi_c , y se obtienen menores diferencias de temperatura intrapartícula como se muestra en la Figura 27.

¹ Cabe mencionar que en esta relación la letra griega $\hat{\delta}$ indica el espesor de la capa límite y no el parámetro de calor de adsorción, como se ha denotado a lo largo de este trabajo [7].

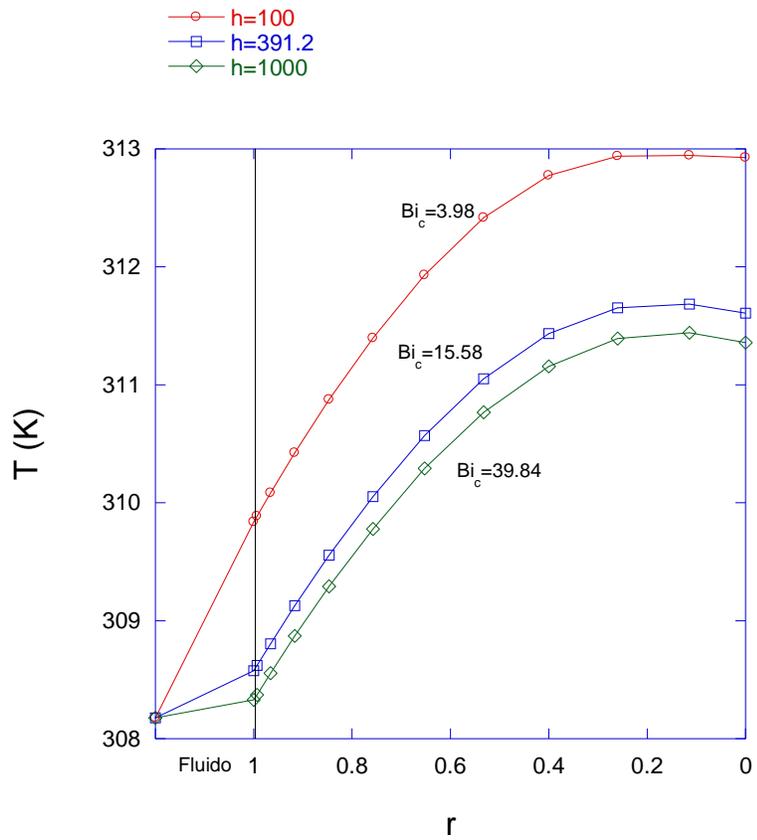


Figura 28. Perfil de temperatura interno y externo con temperatura de alimentación de $T_e=308$ K, $C_e=0.5$ mol/m³ y diferentes valores de coeficiente interfacial de transferencia de calor.

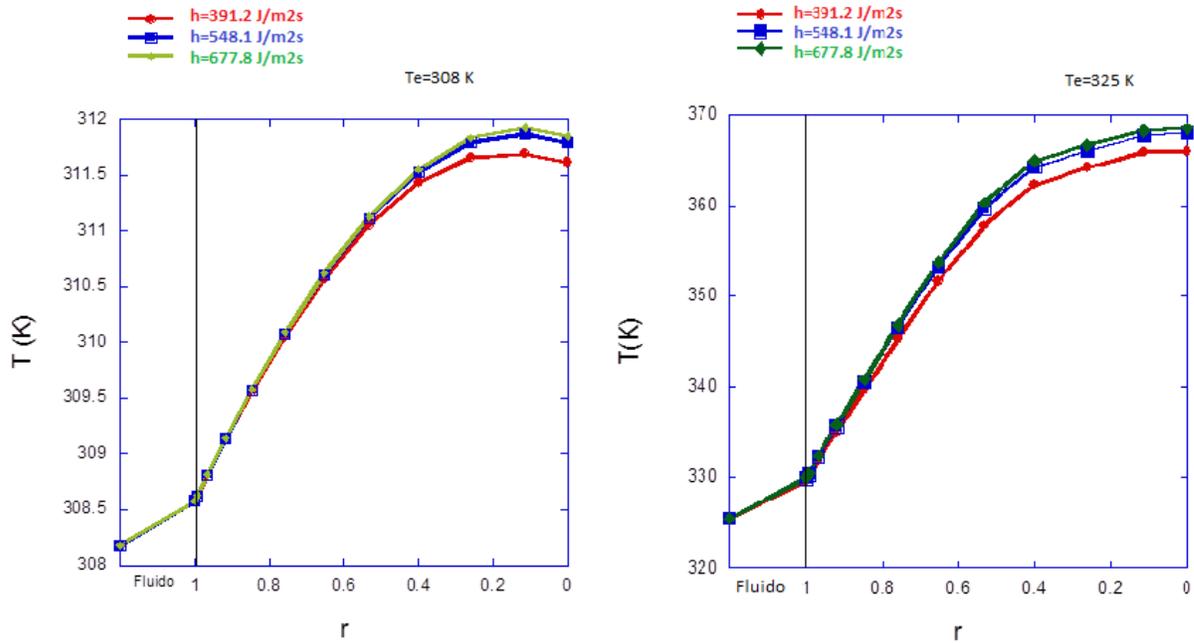


Figura 29. Efecto del coeficiente interfacial de transferencia de calor a dos diferentes temperaturas.

Las resistencias al transporte interfacial son mínimas y los reactivos pueden penetrar con facilidad a la partícula catalítica, y en consecuencia la salida de productos se facilita, por tal razón la acumulación de calor dentro de la partícula disminuye cuando los valores de h son altos.

VI.6 El efecto del tamaño de partícula (radio) en el transporte

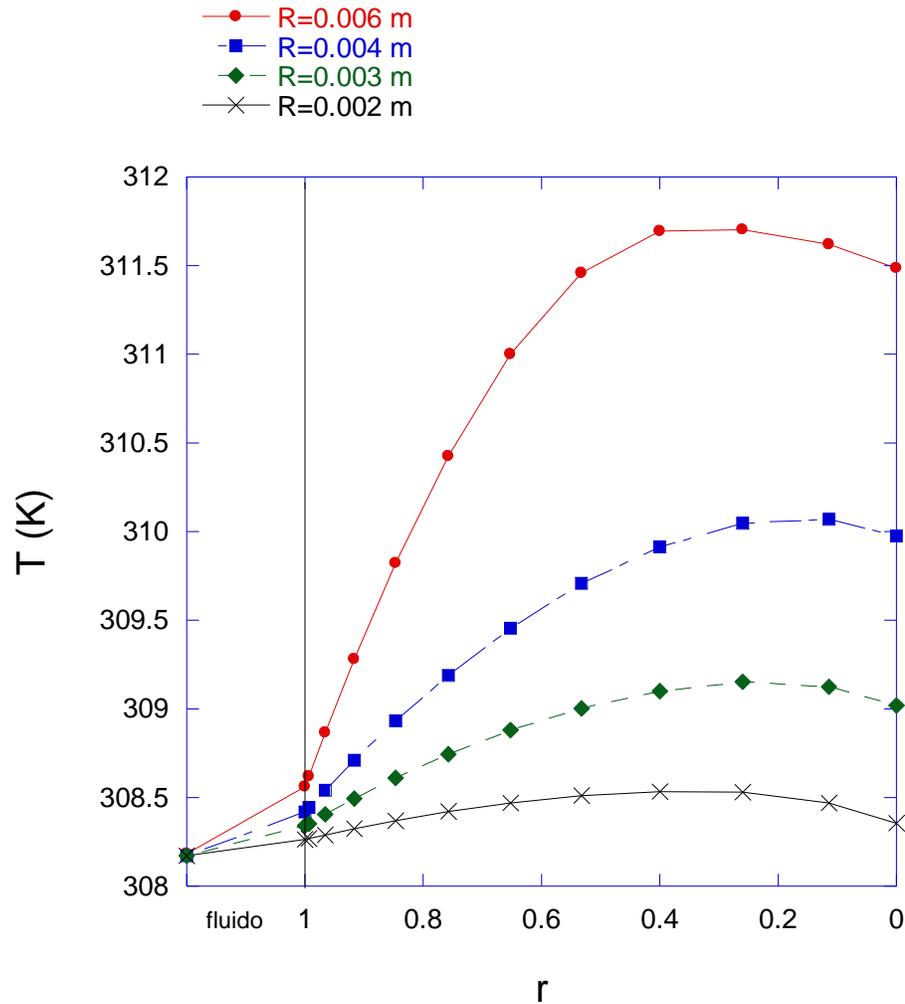


Figura 30. Perfil de temperatura interno y externo con temperatura de alimentación de $T_e=308$ K, y concentración $C_e=0.5$ mol/m³ a un flujo de 10 L/min y diferentes valores de radio de partícula.

Conforme disminuye el radio de la partícula catalítica, los perfiles internos disminuyen el gradiente de temperatura, desde la superficie del catalizador hasta el centro de la partícula. Para un radio de $R=0.0066$ m se tiene un gradiente interno de temperatura de 3 K aproximadamente, conforme el radio de la partícula tiende a cero la geometría se asemeja a una placa, lo que se traduce a tener reacción superficial por lo tanto el perfil de temperatura interno se aproxima al caso de una partícula isotérmica.

Un resultado bastante sorprendente es que la proporción entre la diferencia de temperatura intra e interfase aumenta con la desactivación de la partícula catalítica [21].

Conclusiones

Las predicciones del modelo de las difusiones de calor y masa para el flujo alrededor de una partícula catalítica porosa en una dimensión (r) fueron muy parecidas a los resultados mostrados por Kehoe y Butt en 1972 [1]. Se logró observar que existen gradientes de temperatura intrapartícula cuyos valores son significativos, y para lograr observar la interacción entre los perfiles de temperatura internos y externos de una partícula catalítica, se modificaron las variables críticas de flujo volumétrico a la entrada, quien a su vez modifica al número de Reynolds y al espesor de la capa límite, quien modifica los valores de los coeficientes interfaciales de transferencia de calor y masa, sin embargo la temperatura de entrada fue la variable que mostro una mayor diferencia en el perfil de temperatura interno e incluso en el gradiente externo, debido a la naturaleza de la reacción altamente exotérmica un pequeño cambio en la temperatura refleja un cambio muy grande en la velocidad de reacción, y la generación de calor reacción es mayor que la eliminación de calor por convección .

Por otro lado, la variación de parámetros tales como la conductividad térmica efectiva y el radio de partícula mostraron gradientes intrapartícula significativos aún bajo condiciones de operación moderadas (T_e baja y velocidad de flujo de entrada baja); Por ejemplo, para el caso de referencia se obtuvo una relación del

número de Bi_m entre el número de Bi_c de $\frac{Bi_m}{Bi_c} = \frac{k_g K_{ef}}{h_g D_e} \approx 20$ (apéndice C), el cual

indica que no es lo suficientemente grande como para que todo el gradiente térmico exista en la capa límite y no dentro de la partícula. Pequeñas modificaciones a la conductividad térmica efectiva, específicamente valores más

grandes al valor utilizado como caso de referencia en este trabajo, aumentaron el valor de esta relación cuyo efecto se vio reflejado en la disminución del gradiente interno de temperatura en la partícula catalítica, semejando a una partícula isotérmica, lo cual coincide con los resultados de Kehoe y Butt [1].

La variación del radio de partícula afecta en mayor grado los efectos de los fenómenos de transporte de masa y calor. Para radios pequeños la reacción se lleva a cabo en la superficie, el centro de la partícula catalítica se muestra inerte (no hay gradientes internos).

Nomenclatura

R_p	radio de la pastilla catalítica	m_s
C	concentración	$\frac{mol}{m^3}$
T	Temperatura	$^{\circ}C$
ε_s	Fracción vacía en la partícula	$\frac{V_s}{V_g} = \frac{m_s^3}{m_g^3}$
D_{ef}	Difusividad efectiva	$\frac{m^2}{s}$
K_{ef}	Conductividad efectiva	$\frac{J}{msK}$
ρ	Densidad	$\frac{g}{m^3}$
C_p	Capacidad calorífica	$\frac{J}{gK}$
ΔH	Entalpía de reacción	$\frac{J}{mol}$
A_s	Superficie específica en masa	$\frac{m^2}{g}$
a	Superficie específica interfacial por unidad de volumen	$\frac{m^2}{m^3}$
k_g	Coefficiente de transferencia de masa interfacial	$\frac{m}{s}$
h_g	Coefficiente de transferencia de calor interfacial	$\frac{J}{m^2 s K}$
E_A	Energía de activación	$\frac{J}{mol}$
V_R	Volumen del gas	m^3
Q	Flujo volumétrico	$\frac{m^3}{s}$
Q_a	Calor de adsorción de Benceno	$\frac{J}{mol}$
A, B	Constante pre exponencial de ecuación (V.3)	$\frac{1}{s}, \frac{m^3}{mol}$

R_g	constante de gases	$\frac{J}{molK}$
U	coeficiente global de transferencia de calor	$\frac{J}{sm^2K}$
r	distancia radial (coordenada espacial)	m
t	coordenada temporal	s

Variables Adimensionales

$\theta = \frac{T_s}{T_0}$	Temperatura adimensional
$y_{s,g} = \frac{C_{s,g}}{C_0}$	Concentración adimensional
$\xi = \frac{r}{R_p}$	Distancia adimensional
$\tau = \frac{tD_e}{R_p^2}$	Tiempo adimensional
$\gamma = \frac{E_A}{R_g T_0}$	Parámetro de Energía de activación (núm. de Arrhenius)
$\delta = \frac{Q_a}{R_g T_0}$	Parámetro de calor de adsorción
$\hat{A} = A \exp(-\gamma)$	
$\hat{B} = BC_0$	
$\phi = \frac{\hat{A}R_p^2}{\varepsilon_s D_{ef}}$	Módulo de Thiele
$Bi_m = \frac{(1-\varepsilon)k_g R_p}{\varepsilon D_{ef}}$	Biot de masa
$Le = \frac{K_{ef}}{\rho_s C_{p_s} D_{ef}}$	Número de Lewis
$Bi_c = \frac{h_g R_p}{k_{ef}}$	Biot de calor
$\zeta = R_p a$	
$\sigma = \frac{Q_0 R_p^2}{D_{ef} \varepsilon V_R}$	

$$\chi = \frac{h_g a R_p^2}{\rho_F C_{p_F} D_{ef}}$$

$$g = \frac{U A R_p^2}{\rho_F C_{p_F} D_{ef} V_R}$$

$$\psi = \frac{R_p^2 Q_0}{D_{ef} V_R}$$

$$\beta = \frac{(-\Delta H) C_0}{\rho_s C_{p_s} T_0}$$

Número de Prater

Subíndices

S	condiciones en la superficie
F	condiciones en el fluido del reactor
E	propiedad efectiva
G	fase gas
0	condiciones iniciales
b	condiciones de baño

Bibliografía

1. Kehoe, J.P.G. and J.B. Butt, *Interactions of inter- and intraphase gradients in a diffusion limited catalytic reaction*. AIChE Journal, 1972. **18**(2): p. 347-355.
2. Downing, D.M., J.W. Lee, and J.B. Butt, *Simulation models for intraparticle deactivation: Scope and reliability*. AIChE Journal, 1979. **25**(3): p. 461-469.
3. J.P.G. Kehoe, J.B.B., *Chemical reaction engineering. Proceedings of the fifth European/ second International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Amsterdam, 2, 3 and 4 May, 1972, in Transient response and stability of a diffusionally limited exothermic catalytic reaction*1972, Elsevier Pub. Co.: Amsterdam; New York.
4. Prater, C.D., *The temperature produced by heat of reaction in the interior of porous particles*. Chemical Engineering Science, 1958. **8**(3-4): p. 284-286.
5. D.Luss, *Chemical reactor theory a review*, in *Steady-state and dynamic behavior of a single catalytic pellet*, N.R.A. L.Lapidus, Editor 1977, pretince-hall. p. 191-268.
6. Smith, J.M., *Ingeniería de la cinetica química*, 1970, McGraw-Hill.
7. R.B.Bird, W.E.S., E.N.Lightfoot, *Fenomenos de Transporte*2010. 1048.
8. Davis, M.E.D., Robert J., *Fundamentals of chemical reaction engineering*2003, New York: McGraw-Hill Higher education.
9. Hlaváček, V. and M. Kubíček, *Modeling of chemical reactors—XXI effect of simultaneous heat and mass transfer inside and outside of a pellet on reaction rate—I*. Chemical Engineering Science, 1970. **25**(10): p. 1537-1547.
10. Hlavacek, V., et al., *Propagation of reaction fronts in exothermic heterogeneous noncatalytic systems solid-solid and solid-gas*. Chemical Engineering Science, 1986. **41**(4): p. 877-882.
11. Kehoe, J.P.G. and J.B. Butt, *Kinetics of benzene hydrogenation by supported nickel at low temperature*. Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 1972. **22**(1): p. 23-30.
12. Thiele, E.W., *Relation between Catalytic Activity and Size of Particle*. Industrial & Engineering Chemistry, 1939. **31**(7): p. 916-920.
13. Satterfield, C.N., *Mass transfer in heterogeneous catalysis*1970: M.I.T. Press.
14. Weisz, P.B. and J.S. Hicks, *The behaviour of porous catalyst particles in view of internal mass and heat diffusion effects*. Chemical Engineering Science, 1995. **50**(24): p. 3951-3958.
15. Page, J.F.L., *Applied heterogeneous catalysis: design, manufacture, use of solid catalysts*1987: Éditions Technip.
16. Sandler, S.I., *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*2006: John Wiley & Sons.
17. Reklaitis, G.V., *Balances de materia y energía*1986: Interamericana.
18. Keane, M.A. and P.M. Patterson, *Compensation behaviour in the hydrogenation of benzene, toluene and o-xylene over Ni/SiO₂. Determination of true activation energies*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1996. **92**(8): p. 1413-1421.
19. Franco, H.A. and M.J. Phillips, *Gas phase hydrogenation of benzene on supported nickel catalyst*. Journal of Catalysis, 1980. **63**(2): p. 346-354.
20. Pine, S.H., *Química orgánica*1982: McGraw-Hill.
21. Lee, J.W., J.B. Butt, and D.M. Downing, *Kinetic, transport, and deactivation rate interactions on steady state and transient responses in heterogeneous catalysis*. AIChE Journal, 1978. **24**(2): p. 212-222.

22. Villadsen, J. and M.L. Michelsen, *Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation* 1978: Prentice-Hall.
23. Finlayson, B., *The Method of Weighted Residuals and Variational Principles*. The Method of Weighted Residuals and Variational Principles 1972.
24. Carey, G.F. and B.A. Finlayson, *Orthogonal collocation on finite elements*. Chemical Engineering Science, 1975. **30**(5): p. 587-596.
25. Roberts, G.W. and C.N. Satterfield, *Effectiveness Factor for Porous Catalysts*. *Langmuir-Hinshelwood Kinetic Expressions*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1965. **4**(3): p. 288-293.
26. Carberry, J.J. and A. Varma, *Chemical reaction and reactor engineering* 1987: Marcel Dekker Inc., New York, NY; None. Medium: X; Size: Pages: 1088.
27. Kehoe, J.P.G., & Butt, J. B., *Chemical reaction engineering*. *Proceedings of the fifth European/second International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Amsterdam, 2, 3 and 4 May, 1972*, in *Transient response and stability of a diffusional limited exothermic catalytic reaction*, 1972, Elsevier Pub. Co.: Amsterdam; New York. p. B8-B13.

Apéndice A. Desarrollo para la adimensionalización del modelo

Se definen las siguientes variables

$$y_s = \frac{C_{ns}}{C_0}; \quad \xi = \frac{r}{R_p}; \quad y_g = \frac{C_{ng}}{C_0}; \quad \theta = \frac{T_s}{T_0}$$

Balance de materia en la partícula catalítica

Sustituyendo las variables adimensionales antes propuestas en la ecuación (V.1) del capítulo V.1, se obtiene la siguiente expresión

$$\frac{\varepsilon_s C_0 R_p^2}{D_{ef}} \frac{\partial y_{ns}}{\partial \tau} = \frac{\varepsilon_s D_{ef} C_0}{R_p^2} \left[\frac{\partial^2 y_{ns}}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial y_{ns}}{\partial \xi} \right] - \frac{A \exp\left(-\frac{EA}{R_g T_s}\right) y_n C_0}{1 + B \exp\left(\frac{Q}{R_g T_s}\right) y_n C_0} \quad (\text{A.1})$$

Multiplicando la ecuación A.1 por

$$\frac{\varepsilon_s C_0 R_p^2}{D_{ef}} \quad (\text{A.2})$$

Reacomodando la parte de la exponencial en el numerador de la ecuación A.2

$$\exp\left(\frac{-EA}{R_g T_s}\right) = \exp\left(\frac{-EA}{R_g T_0}\right) \exp\left(\frac{EA}{R_g T_0}\right) \exp\left(\frac{-EA}{R_g T_s}\right)$$

Aplicando propiedades de las exponenciales y multiplicando por T_0/T_0

$$\exp\left(\frac{-EA}{R_g T_s}\right) = \exp\left(\frac{-EA}{R_g T_0}\right) \exp\left(\frac{EA}{R_g T_0}\right) \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)$$

Se define $\gamma = \frac{EA}{R_g T_0}$, entonces:

$$\exp\left(\frac{-EA}{R_g T_s}\right) = \exp(-\gamma) \exp \gamma \left(1 - \frac{1}{\theta}\right) \quad (\text{A.3})$$

Se realiza el mismo procedimiento para la exponencial del denominador de la ecuación A.2 y se obtiene la siguiente relación:

$$\exp\left(\frac{-Q_a}{R_g T_s}\right) = \exp(-\delta) \exp \delta \left(1 - \frac{1}{\theta}\right) \quad (\text{A.4})$$

Donde

$$\delta = \frac{Q_a}{R_g T_0}$$

Sustituyendo A.3 y A.4 en A.2

$$\frac{\partial y_{ns}}{\partial \tau} = \left[\frac{\partial^2 y_{ns}}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial y_{ns}}{\partial \xi} \right] - \frac{R_p^2}{\varepsilon_s D_{ef}} \frac{A \exp(-\gamma) \exp \gamma \left(1 - \frac{1}{\theta}\right) y_n}{1 + B \exp(\delta) \exp -\delta \left(1 - \frac{1}{\theta}\right) y_n C_0} \quad (\text{A.5})$$

Reagrupando términos y definiendo variables

$$\hat{A} = A \exp(-\gamma)$$

$$\hat{B} = B C_0$$

$$\phi = \frac{\hat{A} R_p^2}{\varepsilon_s D_{ef}}$$

Sustituyendo en A.5, se obtiene la expresión A.6 adimensional, que describe los fenómenos de masa dentro de la partícula

$$\frac{\partial y_{ns}}{\partial \tau} = \left[\frac{\partial^2 y_{ns}}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial y_{ns}}{\partial \xi} \right] - \frac{\phi \exp \gamma \left(1 - \frac{1}{\theta} \right) y_n}{1 + \hat{B} \exp \left(\frac{\delta}{\theta} \right) y_n} \quad (\text{A.6})$$

Ecuación sujeta a las siguientes condiciones de frontera

$$\text{En } \xi = 0 \quad \frac{\partial y_{ns}}{\partial \xi} = 0 \quad (\text{A.7})$$

$$\text{En } \frac{\partial y_{ns}}{\partial \xi} = -Bi_m (y_n - y_{ns}) \quad (\text{A.8})$$

Donde;

$$Bi_m = \frac{(1 - \varepsilon) k_g R_p}{\varepsilon D_{ef}}$$

Balance de energía

$$\rho_s C_p \frac{\partial T_s}{\partial t} = K_{ef} \left[\frac{\partial^2 T_s}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right] + (-\Delta H) \frac{A \exp \left(-\frac{EA}{R_g T_s} \right) y_n C_0}{1 + B \exp \left(\frac{Q}{R_g T_s} \right) y_n C_0} \quad (\text{A.9})$$

Sustituyendo las variables adimensionales

$$\frac{\partial \theta_s}{\partial \tau} = \frac{K_{ef}}{\rho_s C_p D_{ef}} \left[\frac{\partial^2 \theta_s}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial \theta_s}{\partial \xi} \right] + (-\Delta H) \frac{AC_0 R_p^2}{\rho_s C_p T_0 D_{ef}} \left[\frac{A \exp \left(-\frac{EA}{R_g T_s} \right) y_n}{1 + B \exp \left(\frac{Q}{R_g T_s} \right) y_n C_0} \right] \quad (\text{A.10})$$

Bajo el procedimiento anterior para las exponenciales sabemos que

$$\exp\left(\frac{-EA}{R_g T_s}\right) = \exp(-\gamma) \exp \gamma \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)$$

$$\exp\left(\frac{-Q}{R_g T_s}\right) = \exp(-\delta) \exp \delta \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)$$

Por lo tanto reagrupando términos se tiene la siguiente expresión

$$\frac{\partial \theta_s}{\partial \tau} = Le \left[\frac{\partial^2 \theta_s}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial \theta_s}{\partial \xi} \right] + \phi \left[\frac{\beta \exp \gamma \left(1 - \frac{1}{\theta}\right) y_n}{1 + \hat{B} \exp \left(\frac{\delta}{\theta}\right) y_n} \right] \quad (\text{A.11})$$

Donde;

$$\hat{A} = A \exp(-\gamma)$$

$$\hat{B} = BC_0$$

$$\phi = \frac{\hat{A} R_p^2}{D_{ef}}$$

$$\beta = \frac{(-\Delta H) C_0}{\rho_s C p_s T_0}$$

$$Le = \frac{K_{ef}}{\rho_s C p_s D_{ef}}$$

La ecuación A.11 está sujeta a las siguientes condiciones a la frontera

$$\text{En } \xi = 0 \quad \frac{\partial \theta_s}{\partial \xi} = 0 \quad (\text{A.12})$$

$$\text{En } \xi = 1 \quad \frac{\partial \theta_s}{\partial \xi} = -Bi_c (\theta - \theta_s) \quad (\text{A.13})$$

Donde;

$$Bi_c = \frac{h_g R_p}{k_{ef}}$$

Balance de materia (fase fluida)

Sustituyendo las variables adimensionales en la ecuación (V.8), se obtiene la siguiente expresión;

$$\frac{dy_n}{d\tau} = \frac{Q_0 R_p^2}{D_{ef} \varepsilon V_R} (1 - y_n) - \frac{(1 - \varepsilon) k_g R_p^2 a}{\varepsilon D_{ef}} (y_{ns} - y_n) \quad (A.14)$$

Agrupando términos en números adimensionales

$$Bi_m = \frac{(1 - \varepsilon) k_g R_p}{\varepsilon D_{ef}}$$

$$\zeta = R_p a$$

$$\sigma = \frac{Q_0 R_p^2}{D_{ef} \varepsilon V_R}$$

Por lo tanto C.14 se puede describir de la siguiente forma

$$\frac{dy_n}{d\tau} = \sigma (1 - y_n) - Bi_m (y_{ns} - y_n) \zeta \quad (A.15)$$

Balance de energía (fase fluida)

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{R_p^2 Q_0}{D_{ef} V_R} (1 - \theta) + \frac{h_g a R_p^2}{\rho_F C_{pF} D_{ef}} (\theta_s - \theta) - \frac{U A R_p^2}{\rho_F C_{pF} D_{ef} V_R} (\theta - \theta_b) \quad (A.16)$$

Reagrupando términos adimensionales

$$\chi = \frac{h_g a R_p^2}{\rho_F C p_F D_{ef}}$$

$$\mathcal{G} = \frac{U A R_p^2}{\rho_F C p_F D_{ef} V_R}$$

$$\psi = \frac{R_p^2 Q_0}{D_{ef} V_R}$$

Por lo tanto la expresión B.16 puede ser expresada de la siguiente forma

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \psi(1-\theta) + \chi(\theta_s - \theta) - \mathcal{G}(\theta - \theta_b) \quad (\text{A.17})$$

Apéndice B. Desarrollo de Colocación Ortogonal

Aplicando colocación ortogonal con 10 puntos interiores, a las ecuaciones V.10 a V.13, se obtiene lo siguiente

Para los balances de materia,

$$\frac{dC_{ns,i}}{dt} = \frac{D_{ef}}{R_p^2} \left[\sum_{j=1}^{N+2} B_{(i,j)} C_{ns,j} + \frac{1}{\varepsilon_s} \sum_{j=1}^{N+2} A_{(i,j)} C_{ns,j} \right] - \frac{\rho_B}{\varepsilon_s} \mathfrak{R}_{n,i} \quad (\text{B.1})$$

Para Para $i = 2, \dots, N+1$

$$\text{En } \xi = 0 \quad \sum_{j=1}^{N+2} A_{(1,j)} C_{ns,j} = 0$$

$$\text{En } \xi = 1 \quad \frac{-\varepsilon_s D_{ef}}{R_p} \sum_{j=1}^{N+2} A_{(N+2,j)} C_{ns,j} = (1 - \varepsilon_s) k_g (C_n - C_{ns,N+2})$$

De estas expresiones se puede obtener $C_{ns,1}$ y $C_{ns,N+2}$,

$$0 = A_{(1,1)} C_{ns,1} + \sum_{j=1}^{N+1} A_{(1,j)} C_{ns,j} + A_{(1,N+2)} C_{ns,N+2}$$

$$C_{ns,1} = - \sum_{j=1}^{N+1} \frac{A_{(1,j)}}{A_{(1,1)}} C_{ns,j} - \frac{A_{(1,N+2)}}{A_{(1,1)}} C_{ns,N+2} \quad (\text{B.2})$$

$$C_{ns,N+2} = \frac{\frac{(1 - \varepsilon_s) k_g R_p}{D_{ef} \varepsilon_s} C_n + \sum_{j=1}^{N+1} A_{(N+2,j)} C_{ns,j} - \frac{A_{(N+2,1)}}{A_{(1,1)}} \sum_{j=1}^{N+1} A_{(1,j)} C_{ns,j}}{\frac{(1 - \varepsilon_s) k_g R_p}{D_{ef} \varepsilon_s} - A_{(N+2,N+2)} + \frac{A_{(N+2,1)} A_{(1,N+2)}}{A_{(1,1)}}} \quad (\text{B.3})$$

Para los balances de energía,

$$\frac{dT_{s,i}}{dt} = \frac{K_{ef}}{R_p^2 \rho_s C_{ps}} \left[\sum_{j=1}^{N+2} B_{(i,j)} T_{s,j} + \sum_{j=1}^{N+2} A_{(i,j)} T_j \right] + \frac{(-\Delta H)}{\rho_s C_{ps}} \mathfrak{R}_{n,i} \quad (\text{B.4})$$

Para $i = 2, \dots, N+1$

$$\text{En } \xi = 0 \quad \sum_{j=1}^{N+2} A_{(1,j)} T_{s,j} = 0$$

$$\text{En } \xi = 1 \quad \sum_{j=1}^{N+2} A_{(N+2,j)} T_{s,j} = \frac{h_g R_p}{-K_{ef}} (T - T_{s,N+2})$$

De estas expresiones se puede obtener $T_{s,1}$ y $T_{s,N+2}$,

$$T_{s,1} = - \sum_{j=1}^{N+1} \frac{A_{(1,j)}}{A_{(1,1)}} T_{s,j} - \frac{A_{(1,N+2)}}{A_{(1,1)}} T_{s,N+2} \quad (\text{B.5})$$

$$T_{s,N+2} = \frac{\frac{h_g R_p}{K_{ef}} T + \sum_{j=1}^{N+1} A_{(N+2,j)} T_{s,j} - \frac{A_{(N+2,1)}}{A_{(1,1)}} \sum_{j=1}^{N+1} A_{(1,j)} T_{s,j}}{\frac{h_g R_p}{K_{ef}} - A_{(N+2,N+2)} + \frac{A_{(N+2,1)} A_{(1,N+2)}}{A_{(1,1)}}} \quad (\text{B.6})$$

Apéndice C. Valores de los diferentes números adimensionales

Tabla 4. Valores adimensionales para diferentes corridas del modelo

	Corrida	Le	Bi _m	Bi _c	ϕ	δ	γ
T_e=299 K Q=5 L/min	1	0.02422	173.7692	15.5856	19.2322	14.08	4.82
		K _e =0.1506					
	2	0.04845	173.7692	7.7928	19.23	14.08	4.82
		K _e =0.3012					
	3	0.01208	173.7692	31.2543	19.23	14.08	4.82
		K _e =0.0751					
Te=325 K Q=5 L/min	4	0.02422	173.7692	15.5856	28.2968	13.6186	4.4408
		K _e =0.1506					
	5	0.04845	173.7692	7.7928	28.2968	13.6186	4.4408
		K _e =0.3012					
	6	0.01208	173.7692	31.296	28.2968	13.6186	4.4408
		K _e =0.075					
Te=338 K Q=5 L/min	7	0.02422	173.7692	15.5856	33.5672	13.0948	4.2700
		K _e =0.1506					

	8 $K_e=0.075$	0.01208	173.7692	31.296	33.5672	13.0948	4.2700
	9 $K_e=0.1506$	0.02422	173.7692	15.5856	33.5672	13.0948	4.2700
Te=308 Q=5 L/min	12 h=100	0.02422	173.7692	3.984	22.1455	14.3703	4.6859
	13 h=1000	0.02422	173.7692	39.84	22.14	14.3703	4.6859
Te=299 Q=5 L/min	20 $R_p=0.004$	0.01208	115.8461	20.83	8.5476	14.8028	4.8270
	22 $R_p=0.002$	0.01208	57.9230	10.4181	2.1369	14.0828	4.8270
Te=299 Q=10 L/min	30 h=548.1	0.02422	173.7692	21.8366	19.2322	14.8028	4.8270



TRANSPORTE DE MATERIA Y
ENERGÍA EN PARTÍCULAS
CATALÍTICAS PARA REACCIONES
EXOTÉRMICAS

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 13 del mes de julio del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. HECTOR FELIPE LOPEZ ISUNZA
DRA. MIRIAM NOEMI MORENO MONTIEL
DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

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

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: ANA ALEXIS GOMEZ LLANOS

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

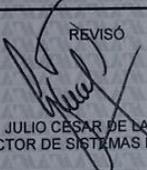
Aprobar

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



ANA ALEXIS GOMEZ LLANOS
ALUMNA

REVISÓ



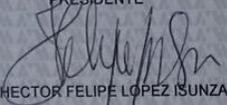
LIC. JULIO CÉSAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI



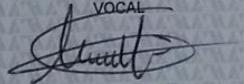
DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE



DR. HECTOR FELIPE LOPEZ ISUNZA

VOCAL



DRA. MIRIAM NOEMI MORENO MONTIEL

SECRETARIO



DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

*“Transporte de
materia y energía en
partículas catalíticas
para reacciones
exotérmicas”*

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS
(INGENIERÍA QUÍMICA).

PRESENTA:

I.Q. Ana Alexis Gómez Llanos

ASESOR:

Dr. Héctor Felipe López Isunza

Jurado evaluador:

Presidente: Dr. Héctor Felipe López Isunza

Secretario: Dr. Carlos Omar Castillo Araiza

Vocal: Dra. Miriam Noemí Moreno Montiel

México, D.F. Julio 2017