

Análisis del transporte y reacción en un reactor trifásico isotérmico tipo tanque agitado.

Tesis que presenta para obtener el grado de Maestro en ciencias (Ingeniería Química)
El Ingeniero Químico Jorge Gamaliel Frade Chávez.
México DF., 2 de Junio del 2008.

Análisis del transporte y reacción en un reactor trifásico isotérmico tipo tanque agitado.

Tesis que presenta para obtener el grado de Maestro en ciencias de Ingeniería Química

El Ingeniero Químico

Jorge Gamaliel Frade Chávez.

Asesor.

Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia.

México DF., 2 de Junio del 2008.

Resumen

En este trabajo se obtiene la solución de un modelo simplificado que describe la dinámica de un reactor trifásico tipo tanque agitado isotérmico. La finalidad es analizar la influencia que tienen las resistencias al transporte de masa cuando se desea determinar la velocidad de reacción que ocurre en la superficie de un catalizador poroso. Como primer paso en el análisis de la solución del problema se utilizó el modelo adimensional del reactor con un componente clave, y se usaron tres relaciones constitutivas para la cinética: primer orden, Langmuir-Hinshelwood con un sitio vacante y cinética de segundo orden. Se obtuvieron soluciones analíticas en estado estacionario, en estado cuasi-estacionario, y la solución numérica del estado transitorio. Para obtener las soluciones analíticas en el caso de las cinéticas no lineales se empleó un procedimiento de linealización. Posteriormente se procedió a la interpretación de las soluciones analíticas y numéricas para analizar el efecto de las limitaciones en el transporte de masa. También se resolvieron numéricamente los modelos que describen la dinámica cuando existen dos y tres componentes para lo cual se usaron tres distintas cinéticas. Las gráficas de las soluciones analíticas y numéricas se usaron para obtener los perfiles de evolución temporal para las concentraciones adimensionales en las fases fluidas (líquida y gaseosa), también es posible obtener la evolución espacio-temporal de la concentración adimensional en el interior del catalizador poroso. En las gráficas donde se representan los perfiles temporales de las fases fluidas se observa que no existe una gran diferencia cuando se usan cinéticas de primer orden y cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood una situación similar ocurre en el caso en el que en la reacción química participa más de un reactivo.

CONTENIDO	Página
Resumen.....	i
Nomenclatura.....	iv
Índice de Figuras.....	vi
Índice de Tablas.....	viii
Introducción.....	1
CAPITULO I.....	2
Antecedentes	2
Reactores bifásicos	3
Reactores de Lecho fluidizado.....	4
Reactores trifásicos.....	5
Expresiones cinéticas obtenidas experimentalmente en sistemas multifásicos.....	6
Objetivo general.....	8
Objetivos particulares.....	8
CAPITULO II	9
Planteamiento del problema.....	9
Ecuación que describe la concentración de la especie <i>i</i> en el catalizador poroso	13
Ecuación dimensional de la concentración de la especie <i>i</i> en la fase líquida (fase λ).....	14
Ecuación dimensional de la concentración de la especie <i>i</i> en la fase gaseosa (fase γ).....	16
Problema adimensional.....	17
Ecuación adimensional del sólido poroso.....	19
Ecuación adimensional de la fase líquida.....	19
Ecuación adimensional de la fase gaseosa.....	19
Parámetros adimensionales.....	20
CAPITULO III.....	25
Solución del modelo.....	25
Estado estacionario.....	28
Estado cuasi-estacionario en el catalizador poroso.....	28
Solución del problema con un componente con cinéticas no lineales	29
Método de linealización.....	30
Descripción de la obtención de una solución analítica para el estado estacionario con un componente usando cinéticas no lineales.....	33
Procedimiento para evaluar los números adimensionales.....	34
CAPITULO V.....	43
Resultados.....	43

Estado estacionario con un solo componente y cinética de primer orden.....	44
Estado cuasi-estacionario en el catalizador poroso con un componente y cinética lineal.....	47
Estados estacionarios con cinéticas no lineales.....	59
Simulaciones con dos componentes.....	65
Simulaciones con tres componentes.....	71
Discusión y conclusiones.....	76
Referencias.....	81
Apéndice 1 Ecuaciones adimensionales.....	87
Apéndice 2 Solución del estado estacionario con un Componente y cinética lineal.....	94
Apéndice 3 Solución del estado cuasiestacionario en el catalizador poroso con cinética lineal.....	101
Apéndice 4 Solución del estado cuasiestacionario para un componente con cinéticas no lineales.....	120
Apéndice 5 Solución del estado cuasiestacionario en el catalizador poroso con cinética lineal.....	131
Apéndice 6 Métodos de solución numérica.....	137

NOMENCLATURA

<i>A</i>	Reactivo que participa en la reacción química	
<i>A</i>	Área interfacial entre las fases	(m^2)
<i>a</i>	Coefficiente estequiométrico del reactivo <i>A</i>	
<i>a</i>	Área interfacial en el catalizador poroso	(m^2)
<i>a</i>	Área interfacial por volumen de catalizador	(m^{-1})
<i>B</i>	Reactivo que participa en la reacción química	
<i>B</i>	Constante de integración en la Ec. (A2.7)	
<i>Bi</i>	Número de Biot	
<i>C</i>	Concentración dimensional	$(mol\ m^{-3})$
\bar{C}	Constante en el dominio de Laplace en la Ec. (A4.48).	
<i>C</i>	Vector de concentraciones	$(mol\ m^{-3})$
<i>D</i>	Coefficiente de difusividad efectiva	$(m^2\ s^{-1})$
<i>K</i>	Constante de equilibrio en la interfase	$\left(\frac{C\ \text{en}\ \lambda}{C\ \text{en}\ \gamma}\right)$
<i>K</i>	Constante de equilibrio de adsorción	$(mol^{-1}\ m^3)$
<i>k</i>	Constante de velocidad de reacción	(s^{-1})
<i>k</i>	coeficiente de transferencia de masa	$(mol\ m^{-2}\ t^{-1})$
<i>M</i>	Constante definida por la Ec. (A3.9)	
\bar{M}	Constante en el dominio de Laplace definida, en la Ec. (A4.44).	
<i>m</i>	Constante de equilibrio adimensional	
<i>P(s)</i>	Polinomio en el dominio de Laplace	
<i>Q</i>	Flujo volumétrico	$(m^3\ s^{-1})$
<i>Q(s)</i>	Polinomio en el dominio de Laplace definido en la Ec. (A3.69).	
<i>R</i>	Velocidad de la reacción química	$(mol\ m^{-2}\ s^{-1})$
<i>R</i>	Radio de la partícula catalítica	(m)
<i>s</i>	Parámetro del dominio de Laplace	
<i>T</i>	Polinomio en el dominio de Laplace	
<i>t</i>	Tiempo dimensional	(s)
<i>U</i>	Concentración adimensional	
\bar{U}	Concentración adimensional en el dominio de Laplace	

Letras griegas

β	Variable muda
χ	Constante
$\delta(s)$	Polinomio en el dominio de Laplace dado por la Ec. (A3-37).
ε	Fracción de espacios vacíos
γ	Fase gaseosa
κ	Constante en la Ecuación
$\bar{\kappa}$	Constante en el dominio de Laplace
λ	Fase líquida
μ	Constante
ν	Coefficiente estequiométrico
τ	Tiempo adimensional
ξ	Coordenada radial adimensional
ψ	Parámetro adimensional en la Ecuación (3.2)

Subíndices griegas

γ	Fase gas
λ	Fase líquida
σ	Fase catalizador poroso

Superíndices Letras Griegas

$\lambda\gamma$	Interfase líquido-gas
$\lambda\sigma$	Interfase líquido-sólido.

Subíndices

<i>eff</i>	efectiva (difusividad)
<i>i</i>	especie química <i>i</i> -ésima
<i>in</i>	entrada al sistema
<i>k</i>	paso de integración temporal
<i>P</i>	Partículas.
<i>ref</i>	valor de referencia

Otros símbolos.

$\langle \rangle$	Operador promedio
-------------------	-------------------

INDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1. Esquema representativo del sistema a analizar (reactor trifásico tipo tanque agitado isotérmico), en el que se indica cada fase	10
Figura 2.2. Esquema representativo del sistema a analizar (reactor trifásico tipo tanque agitado isotérmico), en el que se indica cada fase	12
Figura 4.1. Estados estacionarios de la concentración adimensional en el líquido con cinética de primer orden y un compuesto a diferentes valores del modulo de Thiele, los parámetros usados se indican en la tabla 4.1	52
Figura 4.2. Estados estacionarios de la concentración adimensional en el gas con cinética de primer orden y un compuesto a diferentes valores del modulo de Thiele, los parámetros usados se indican en la tabla 4.1	53
Figura 4.3. Estados transitorio (—) y cuasiestacionario (----) de la concentración en la fase gas con cinética de primer orden y un compuesto, los parámetros usados se indican en la Tabla 4.2 y el parámetro que se varia se indica en ésta figura.	55
Figura 4.4. Estados transitorio (—) y cuasiestacionario (----) de la concentración en la fase líquida con cinética de primer orden y un compuesto, los parámetros usados se indican en la Tabla 4.2 y el parámetro que se varia se indica en ésta figura.	56
Figura 4.5. Perfil de concentración en el catalizador poroso transitorio (—) y cuasiestacionario (----) de la concentración en la fase gas con cinética de primer orden y un compuesto, los parámetros usados se indican en la Tabla 4.2 y el parámetro que se varia se indica en esta figura.	58
Figura 4.6. Estados estacionarios de la concentración en la fase gas con cinética de primer orden, Langmuir y segundo orden y un compuesto, los parámetros fijos se indican en la Tabla 4.3, y el parámetro que varia se indica en esta figura.	60
Figura 4.7 Estados estacionarios de la concentración en la fase líquida con cinética de primer orden, cinética de Langmuir y segundo orden y un compuesto, los parámetros usados se indican en la Tabla 4.3	61
Figura 4.8. Estado transitorio y cuasiestacionario de la concentración en la fase líquida con cinética de primer orden (—), Langmuir (----) y segundo orden (····) y un compuesto, los parámetros usados se indican en la Tabla 4.4	63

Figura 4.9 Estado transitorio y cuasiestacionario de la concentración en la fase líquida con cinética de primer orden (—), Langmuir (----) y segundo orden (····) y un compuesto, los parámetros usados se indican en la Tabla 4.4	64
Figura 4.10. Estado transitorio de la concentración en la fase líquida del componente A con cinética de primer orden (—), Langmuir (----) y segundo orden (····) , los parámetros usados se indican en la Tabla 4.5	67
Figura 4.11. Estado transitorio de la concentración en la fase gas del componente A con cinética de primer orden (—), Langmuir (----) y segundo orden (····) , los parámetros usados se indican en la Tabla 4.5	68
Figura 4.12. Estado transitorio de la concentración en la fase líquida del componente B con cinética de primer orden (—), Langmuir (----) y segundo orden (····) , los parámetros usados se indican en la Tabla 4.5	69
Figura 4.13. Estado transitorio de la concentración en la fase gas del componente B con cinética de primer orden (—), Langmuir (----) y segundo orden (····) , los parámetros usados se indican en la Tabla 4.5	70
Figura 4.14. Estado transitorio de la concentración en la fase líquida del componente A con cinética de primer orden (—), Langmuir (----) y segundo orden (····) , los parámetros usados se indican en la Tabla 4.6	74
Figura 4.15. Estado transitorio de la concentración en la fase gas del componente B con cinética de primer orden (—), Langmuir (----) y segundo orden (····) , los parámetros usados se indican en la Tabla 4.6	74
Figura 4.16. Estado transitorio de la concentración en la fase gas del componente C con cinética de primer orden (—), Langmuir (----) y segundo orden (····) , los parámetros usados se indican en la Tabla 4.6	75

INDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 2.12 Ecuaciones que definen los parámetros adimensionales	17
Tabla 3.1. Tabla que muestra los valores típicos de las cantidades físicas necesarias para la evaluación de los parámetros dados por las ecuaciones 2.23 a 2.32.	35
Tabla 3.2 .Tabla que muestra los valores usados para calcular los parámetros adimensionales de la Tabla 4.1.	37
Tabla 3.3 .Tabla que muestra los valores usados para calcular los parámetros adimensionales de la Tabla 4.2.	40
Tabla 3.4 .Tabla que muestra los valores usados para calcular los parámetros adimensionales de la Tabla 4.3.	41
Tabla 3.5 .Tabla que muestra los valores usados para calcular los parámetros adimensionales de la Tabla 4.4, 4.5 y 4.6.	42
Tabla 4.1 Parámetros del estado estacionario del sistema con cinética de primer orden y un componente en función del coeficiente de transferencia de masa en la interfase líquido gas en la película líquida.	51
Tabla 4.2 Parámetros del estado cuasi-estacionario y transitorio del sistema con cinética de primer orden y un componente.	54
Tabla 4.3 Parámetros del estado estacionario usando tres distintas expresiones cinéticas con un compuesto.	59
Tabla 4.4 Parámetros de estado transitorio y cuasiestacionario del sistema con cinética de primer orden, segundo orden y Langmuir con un componente.	62
Tabla 4.5 Parámetros de estado transitorio y cuasiestacionario del sistema con cinética de primer orden, segundo orden y Langmuir con dos componentes.	66
Tabla 4.6 Parámetros de estado transitorio y cuasiestacionario del sistema con cinética de primer orden, segundo orden y Langmuir con tres componentes.	73

Agradecimientos.

No se que cosa eres sin embargo te encuentras presente entre todos y eres parte de todos nosotros, se que existes aunque te concibo de una manera muy distinta como los que profesan una u otra religión, se que día a día siempre estas allí en todas partes, en el día muestras tu bondad con la energía nuclear del astro rey, te manifiestas en el agua y en el viento, también en la noche te muestras en el firmamento y enseñas parte del inmenso mar cósmico, se que eres mas que el tiempo y el espacio y que tal vez juegas con nosotros que aun no sabemos y quizás nunca llegemos a saber nuestro origen, realmente me gustaría saber mas cosas pero estoy convencido de que el tiempo de este paraíso es tan corto que nunca voy a descubrir que demonios somos.

Agradezco a CONACYT por la beca otorgada para estos estudios.

En lo personal agradezco a:

A mi madre Maria Inés Chávez Barrera y a mi padre Jorge Frade Herrera porque me han dado absolutamente todo y porque también me han soportado absolutamente todo de verdad gracias no he sido un hijo modelo pero me esfuerzo aunque no me sale.

Angela Gracias por todo este tiempo y las experiencias compartidas ha sido genial y a veces no tan genial pero me gusta lo nuestro.

A Gretchen Lapidus por su amistad y por saberme escuchar en cuestiones personales.

A Mauricio Sales Cruz y Teresa López Arenas por su amistad y consejos en las cuestiones de programación.

A los amigos y amigas de Orestes Pereyra todo lo que me regalaron me hicieron dar cuenta que definitivamente no soy un caso perdido.

A todos los miembros de la pandilla: Luis Verduzco, Abraham Sandoval, Miguel Arellano, Miguel Cruz, Cesar Barrales, Juan Cabello, Victor, Julio, por las buenas y las no tan buenas, sea como sea he aprendido de ustedes, a todos y todas los y las de una generación y dos generaciones anteriores de la mía, Rocha, Vicky, Eliseo, Alex, Matías, Luis, Agustín, Dafnis, Paty, Lucy, J.C. por su amistad y algo mas.

A todas las personas que me hicieron pasar momentos inolvidables en el 29 Amidiq en Puerto Vallarta

En lo académico agradezco a:

Dr Botello por su revisión y consejos respecto a lo que faltaba. Dr Rafael Herrera por su revisión Dr Ochoa por su casi infinita paciencia de verdad entiendo y se que no ha de ser facil trabajar con alguien como yo. Dr Lobo por sus consejos, su revisión y por la enseñanza.

Introducción

En la Ingeniería Química siempre ha existido interés por comprender y describir los sistemas multifásicos porque con frecuencia aparecen en la práctica. Un ejemplo de sistema multifásico común es la columna de destilación convencional, en la cual, participan dos fases: líquido y vapor; por medio del contacto entre éstas se lleva a cabo el transporte simultáneo de masa y calor, para llevar a cabo una separación. Otro ejemplo son los reactores catalíticos gas-sólido, en donde se llevan a cabo reacciones de cracking o reformación de petróleo, o los reactores trifásicos donde ocurren reacciones tales como la de hidrodesulfuración. Sin llevar a cabo estudios teóricos exhaustivos, los ingenieros químicos de antaño ya diseñaban y escalaban equipos de transferencia de masa, transferencia de calor, y reacción química como los mencionados previamente, para esto, se basaban en reglas heurísticas, algunos métodos aproximados y correlaciones empíricas. Desde el punto de vista de la Ingeniería Química las bases para el diseño de todos los equipos que involucren sistemas multifásicos, se encuentran en las ecuaciones basadas en la suposición del medio continuo y las ecuaciones de diseño macroscópicas que pueden ser obtenidas de una manera intuitiva o de una manera rigurosa a partir de las primeras. Una manera formal y rigurosa para resolver un problema de Ingeniería es partir de las ecuaciones básicas del continuo, en la actualidad gracias a las computadoras es posible resolver problemas desde este punto de vista y explorar fenómenos algunas veces sin la necesidad de hacer experimentos o, si estos se llevan a cabo, es posible predecir los resultados que cabe esperar y diseñarlos adecuadamente. En este trabajo se aborda el problema de un reactor trifásico tipo tanque agitado basándose en un modelo obtenido de manera rigurosa, el cual fue resuelto para casos particulares.

CAPITULO I

Antecedentes

En éste capítulo se mencionan los aspectos más relevantes de los sistemas multifásicos reactivos investigados en el campo de la Ingeniería Química y reportados en la literatura. Dentro de la revisión bibliográfica sobresalen los temas del modelado matemático sin embargo, no se encuentran investigaciones reportadas acerca del análisis del efecto de las limitaciones del transporte de masa en sistemas experimentales de más de dos fases cuando el objetivo es la obtención de cinéticas.

Existen muchos equipos usados para separaciones y reacciones químicas en los que está involucrada más de una fase; esto se debe primordialmente a los requerimientos y mejoras que han ido surgiendo a través del tiempo. De fundamental interés son los reactores ya que estos son el corazón de cualquier proceso en la manufactura de un producto químico a nivel industrial. Una tecnología que se está investigando actualmente debido a que ofrece ventajas en los costos de operación con respecto a los procesos convencionales es la destilación reactiva. La destilación reactiva se caracteriza porque en un mismo dispositivo se lleva a cabo la separación y la reacción química además en algunos sistemas están presentes la fase líquida, la fase vapor y el catalizador poroso. En este capítulo, no se hará mención de los sistemas multifásicos de separación y de separación reacción, porque el tema fundamental de esta investigación es sobre un sistema reactivo trifásico, y por lo tanto, se tomará en cuenta sólo el estado de arte de los sistemas reactivos en los que participa más de una fase. Los principales sistemas multifásicos reportados en la literatura que tienen aplicaciones en el campo de la industria y del laboratorio son: los reactores bifásicos, en ésta categoría se encuentran los reactores de lecho fluidizado, los reactores tipo tanque agitado (lecho suspendido), los reactores de lecho escurrido, y los reactores de catalizador externamente depositado. A continuación se menciona un breve estado de arte de ellos.

Reactores bifásicos.

En la categoría de sistemas bifásicos reactivos están los reactores de lecho empacado, los reactores de lecho fluidizado, los reactores de lecho suspendido y los reactores de catalizador externamente depositado. En estos reactores están presentes los siguientes fenómenos: el transporte de calor y de masa del seno de la fase fluida a la interfase fluido-catalizador, el transporte de masa en la interfase catalizador-fluido y/o en la intratase catalizador altamente poroso, la reacción en la superficie externa en el caso de que el catalizador sea no poroso, el transporte a través de los poros en el caso del catalizador poroso junto con la reacción química que se lleva a cabo en los sitios activos de la superficie, también está presente la transferencia de calor en el interior de la fase sólida o catalizador poroso y el intercambio de energía entre el seno de la fase fluida y el catalizador. Dependiendo de la configuración del reactor estarán presentes uno o varios de los fenómenos previamente mencionados. Existen muchos trabajos que describen los fenómenos que ocurren dentro de un catalizador poroso, por ejemplo: Hlavacek; 1968, Petersen; 1962, Stewart; y Villådsen; 1969; Vernikovskaya y col. 1999. En todos ellos se hace hincapié en el comportamiento dinámico, o estacionario de la concentración de las especies químicas en el interior de la partícula catalítica. En estos trabajos se dan las bases para el cálculo del factor de efectividad y se proporcionan los fundamentos para comprender el comportamiento dinámico de la pastilla de catalizador a nivel macroscópico en los reactores multifásicos. En lo que respecta a la construcción de modelos rigurosos Whitaker (1999), y otros autores desarrollaron la metodología del promedio volumétrico para la obtención de modelos matemáticos que describen el fenómeno de difusión reacción en un catalizador poroso, esta metodología permite una investigación sistemática de los fenómenos que ocurren en el interior del catalizador poroso, también es importante señalar que con la metodología del promedio volumétrico es posible construir rigurosamente modelos de sistemas reactivos multifásicos.

Un sistema multifásico cuya mínima unidad es la pastilla de catalizador poroso es el reactor de lecho empacado, existen en la literatura una gran cantidad de trabajos dedicados a su

estudio, por ejemplo: Hlavacek, 1970; Karanth y col; 1972, Marwaha y Luss; 2003. En estos y otros trabajos acerca de reactores catalíticos bifásicos se encuentra que las ecuaciones utilizadas para describir el comportamiento dinámico del sistema son generadas de una manera intuitiva; además, no se hace énfasis en el uso de la simulación cuando se trata de diseñar un experimento en el cual el principal objetivo es la obtención de datos cinéticos en el laboratorio. Aquí es importante señalar que de cualquier manera el análisis que se presenta en estos trabajos y su descripción de resultados es valiosa como una ayuda en la comprensión del comportamiento dinámico de un sistema más complicado. Actualmente se está investigando la influencia de la hidrodinámica en los reactores de lecho fijo (Mantle y col; 2001), debido a que una descripción adecuada del campo de velocidad del fluido permitirá comprender mejor los fenómenos de transporte y como consecuencia se tendrán mejores conocimiento para el diseño y la optimización.

Una clase de reactor que merece ser mencionado es el reactor de tanque agitado en el que se encuentran suspendidas las partículas catalíticas. Existen trabajos tales como: Relyea y Perlmutter, 1968; Marroquín y col., 2002; Marroquín y col., 2006 donde se presenta un análisis de los fenómenos de transporte y reacción basado en expresiones analíticas, Ravindra y Rinker; (1984) investigaron el caso del comportamiento dinámico de un reactor trifásico cuando el reactivo alimentado en la fase gaseosa es moderada y altamente soluble en la fase líquida. Muy importantes son este tipo de trabajos como antecedentes en la presente investigación, ya que su comprensión permitirá llevar a acabo una generalización de estos casos.

Reactores de lecho fluidizado

Otro tipo de reactores muy importantes son los reactores utilizados en la producción de acrilonitrilo (Stergiou y col, 1983; Chen y col., 1996), así como los usados en la reacción de cracking catalítico (Theologos y Markatos, 1993), por mencionar algunos. Este tipo de reactores son del tipo lecho fluidizado. Los fenómenos que ocurren en los reactores de lecho fluidizado son discutidos extensamente por Kunii y Levenspiel, (1991), quienes mencionan aspectos relacionados a la hidrodinámica el transporte de calor, masa, y la

reacción química. Es importante señalar que en la mayoría de los reactores de lecho fluidizado se considera que no existen limitaciones de transferencia de masa intrapartícula, la aproximación se usa bajo el argumento de que el diámetro de partícula usado varía entre, 15 μm . y 6 mm., (Geldart, 1986). Aunque no siempre es válida la aproximación mencionada anteriormente, siempre es deseable contar con sistemas de este tipo a nivel experimental si se desea obtener datos cinéticos, es decir es deseable que los fenómenos del transporte de masa no interfieran en las mediciones.

Otra aproximación considerada como válida en muchos trabajos es que el reactor tiene un comportamiento isotérmico, y esta suposición se debe a la fuerte agitación y el buen mezclado. A pesar de ser extensa la bibliografía en este rubro, existen solo unos cuantos trabajos en los que se hace uso de una metodología rigurosa para la derivación de ecuaciones. Uno de los trabajos en los que se lleva a cabo una deducción rigurosa es en el Anderson y Jackson (1967), el cual presenta ideas básicas utilizadas posteriormente por muchos otros autores. Por otra parte, no se encuentran reportadas soluciones analíticas para reactores de lecho fluidizado a partir de las cuales sea posible un análisis sistemático de los fenómenos de transporte de masa y la participación de éstos en la determinación de parámetros cinéticos en sistemas experimentales.

Reactores Trifásicos

Los reactores de lecho escurrido son reactores trifásicos en donde participan una fase sólido poroso (catalizador), una fase líquida y una fase gaseosa. Existen diferentes configuraciones de este tipo de reactores, y ésta dependerá del proceso particular. Los fenómenos más importantes que ocurren en esta clase de sistemas, al igual que en los reactores bifásicos, son el transporte de los reactivos desde el seno de las fases fluidas y la reacción química en la superficie del catalizador poroso sin embargo, existen algunos otros fenómenos de transferencia de calor y masa que deben de tomarse en cuenta en el caso de sistemas no isotérmicos tales como el cambio de fase y el cambio de área interfacial de transferencia de calor y de masa. Un reactor de esta categoría muy usado en la industria petrolera es el reactor en el que se lleva a cabo la reacción de hidrosulfuración. Existen

muchos trabajos acerca de la descripción del funcionamiento de los reactores de hidrodesulfuración por ejemplo: Goto y Smith, (1975); Satterfield, (1975) por citar algunos, también hay trabajos en los que se discute de su hidrodinámica Nemeć y Levec, (2005). Además de las aplicaciones en la industria del petróleo, los reactores trifásicos se usan cada vez más en procesos de Ingeniería ambiental, aplicaciones en la biotecnología, y en la síntesis de fármacos y pesticidas (Dudukovic y col., 1995). Otra área en la que interesan los conceptos relacionados a los reactores trifásicos está vinculada a la extracción de metales (Dixon y Hendrix, 1993; Sánchez-Chacón, 1995).

El comportamiento dinámico de una pila de lixiviación (heap-leaching) puede ser modelado con las ecuaciones que describen a un reactor trifásico isotérmico del tipo lecho escurrido. En el caso de la industria de la metalurgia existe interés por saber la cantidad de metales valiosos que se pueden extraer en el tiempo. Contando con un modelo adecuado en el cual se consideren las limitaciones de la transferencia de masa es posible realizar un análisis teórico para estimar el tiempo requerido para extraer una determinada cantidad de metal valioso.

En la mayoría de los trabajos cuyo tema son los reactores trifásicos no existe un análisis de las limitaciones del transporte de masa, y solo se encuentran pocas expresiones analíticas reportadas para tal efecto. Un problema adicional es la falta de datos o métodos confiables para determinar los coeficientes de transferencia calor y de masa por ello siempre existe una incertidumbre en los resultados. El último punto señalado es clave y debería de ser una motivación para realizar un análisis teórico formal antes de una actividad experimental. A continuación se presenta una revisión bibliográfica breve de sistemas reactivos multifásicos experimentales y se hace hincapié en la problemática.

Expresiones cinéticas obtenidas experimentalmente en sistemas multifásicos.

Muchos sistemas bifásicos son ampliamente usados en la determinación de parámetros cinéticos y los fenómenos de transporte de calor y masa han sido investigados

extensamente en éstos, no es el caso de los reactores trifásicos. Una reacción química que ocurre en un reactor trifásico de mucho interés en la actualidad es la reacción de hidrodesulfuración debido a que día a día las normas ambientales son mas estrictas con respecto al contenido de azufre en los combustibles (Song, 2003). Muchos investigadores se dedican a la determinación de parámetros cinéticos para esta reacción y para tal fin utilizan reactores bifásicos o trifásicos (Frye y Mosby 1967; Scamangas y Papayannakos, 1982; VanParijs y Froment, 1986) y, moléculas modelo como el 4-6 di-metil di-benzotiofeno sin embargo, ninguno presenta un marco teórico del cual se deduzca que es lo que cabe esperar al realizar un determinado experimento, es decir, ninguno considera el uso de una simulación antes de llevar a cabo la experimentación. En un trabajo se comenta acerca de la influencia de las limitaciones de transferencia de masa intrapartícula en el caso de la reacción de hidrodesulfuración (VanParijs y Froment, 1984); sin embargo, no se analizan las limitaciones de transporte de masa en las fases fluidas. El principal problema en la investigación sobre la determinación experimental de datos cinéticos en reactores trifásicos es la incertidumbre en los coeficientes de transporte en las interfases y también la falta de un modelo representativo que describa la influencia de la transferencia de masa en el comportamiento dinámico en las fases fluidas líquida y gaseosa.

A manera de resumen de éste capítulo se comentará lo siguiente: los fenómenos de transporte y reacción en sistemas bifásicos han sido ampliamente explorados lo que permite una mejor comprensión del papel que estos juegan en la determinación de parámetros cinéticos sin embargo, aún se está investigando el papel que juega la hidrodinámica en la evolución espacio-temporal de las variables de interés tales como concentración y temperatura. En el caso de los reactores trifásicos aunque la hidrodinámica ya ha sido explorada y ésta es mas complicada que la de los reactores bifásicos existe una carencia en el análisis de los fenómenos de transporte de masa, tampoco existe un análisis teórico de las limitaciones del transporte de masa cuando se quiere determinar datos cinéticos en estos sistemas. En algunos trabajos se emplea el modelado sin embargo este solo sirve como restricción al ajuste estadístico que se hace posteriormente En este trabajo se propone la exploración de las limitaciones de transferencia de masa sin ajuste de parámetros este

último punto que es crucial en la comprensión y diseño de experimentos adecuados en estos sistemas que son muy usados en la práctica. Se analizará un reactor trifásico tipo tanque agitado isotérmico, como herramienta de análisis se utilizará un modelo que fue construido de manera rigurosa por Ochoa y col. (2004); a fin de conseguir los siguientes objetivos:

Objetivo general

Cuantificar el efecto de las resistencias a la transferencia de masa sobre la concentración en la corriente líquida y gaseosa de salida en un reactor trifásico tipo tanque agitado isotérmico, y así evaluar si es posible o no distinguir el tipo de cinética que ocurre en las partículas catalíticas porosas.

Objetivos particulares

1. Resolver analíticamente el modelo del reactor en estado estacionario (esto es cuando las concentraciones de las fases gas, líquida y catalizador poroso son independientes del tiempo), y resolver analíticamente para el estado cuasi estacionario (esto es cuando las únicas variables dependientes del tiempo son las concentraciones en los fluidos gas y líquido) ambos modelos con tres distintas expresiones cinéticas.
2. Resolver el modelo del reactor numéricamente en el caso de estado transitorio con tres expresiones cinéticas distintas.
3. Resolver el modelo numéricamente cuando participan dos y tres componentes clave siendo estos últimos los que representan el consumo de uno o más reactivos en un esquema cinético complejo.
4. Analizar el efecto de las resistencias a la transferencia de masa sobre el sistema postulando tres distintas cinéticas.

A fin de lograr los objetivos planteados es necesario plantear y definir el problema en su forma matemática lo que se hace en el siguiente capítulo

CAPITULO II

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En este capítulo se presenta el planteamiento del problema matemático a resolver. Se comienza con una descripción física del reactor trifásico tipo tanque agitado isotérmico (RCTATI). Posteriormente, se mencionan las herramientas con las cuales se construyó un modelo (ecuaciones de conservación puntuales), el cual describe el comportamiento dinámico del sistema. Entonces se presenta el modelo constituido por las ecuaciones dimensionales promedio válidas a escala macroscópica, y, por último se escribe el modelo en forma adimensional. Es importante señalar que en la presente investigación no se llevo a cabo el procedimiento de promediado sino que se partió del modelo que fue obtenido por otros autores (Ochoa-Tapia y col., 2004).

En la siguiente figura, se esquematiza un reactor trifásico tipo tanque agitado isotérmico, donde está presente la fase gas, la fase líquida y, el catalizador poroso en cuya superficie interna se llevan a cabo la (s) reacción(es) química(s).

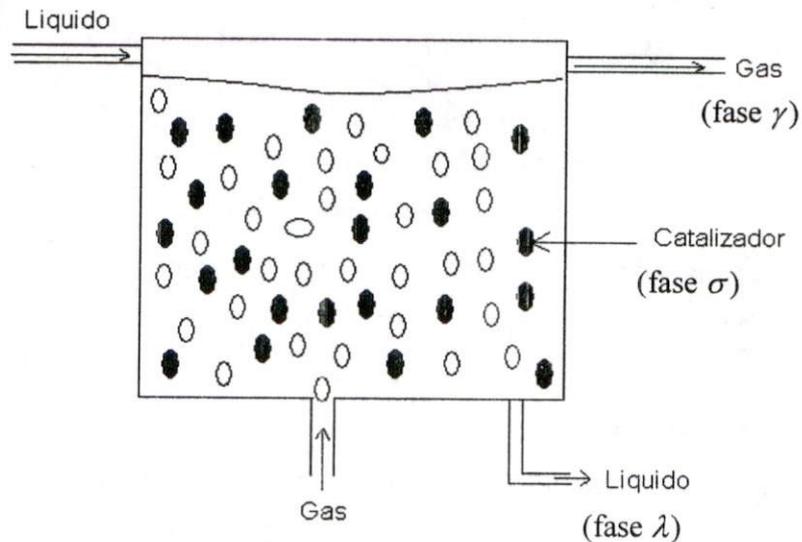


Figura 2.1. Esquema representativo del sistema a analizar (reactor trifásico tipo tanque agitado isotérmico), en el se indica cada una de las fases.

Como se muestra en la figura 2.1, la fase gaseosa (fase γ) está dispersa en forma de burbujas en la fase líquida (fase λ); esta última se encuentra en contacto con la fase gas y el catalizador poroso (fase σ), el cual está en contacto con la fase líquida pero no con la fase gaseosa, es importante señalar que las partículas de catalizador se mantienen en todo momento suspendidas en la fase líquida. El volumen del reactor es ocupado por: (a) el gas; (b) el líquido; (c) el líquido que se encuentra en el interior de las partículas porosas; y (d) el sólido que constituye las partículas de catalizador poroso. Por esta razón existen cinco diferentes fracciones volumétricas: 1) la fracción volumétrica de gas ε_γ , 2) la fracción volumétrica de líquido externo (ε_λ), 3) la fracción volumétrica de partículas catalíticas ($1 - \varepsilon_\gamma - \varepsilon_\lambda$), además en las partículas catalíticas 4) la fracción volumétrica de líquido en el interior del catalizador poroso (ε_σ) y 5) la fracción volumétrica de sólido ($1 - \varepsilon_\sigma$). Un caso particular y de interés en este trabajo es aquel en el que existe más de un compuesto y en el que se lleva a cabo solo una reacción química. Esta, por ejemplo, puede ser la

reacción de hidrogenólisis en la hidrosulfuración del compuesto 4-6 di-metil-dibenzotiofeno.

Considerando las restricciones:

1. La solución es diluida.
2. El reactor está perfectamente mezclado.
3. Los efectos térmicos debidos a la reacción son despreciables (reactor isotermico).
4. El modelo de una ecuación es válido para describir la concentración promedio en el catalizador poroso (catalizador poroso homogéneo)
5. La superficie del catalizador poroso es homogénea.
6. La fracción de huecos en el reactor es constante.
7. La fracción de huecos en el interior del catalizador es constante.
8. La transferencia de masa intrafasial líquido-gas se puede describir con un coeficiente de película.
9. En la interfase líquido-gas existe equilibrio termodinámico.

Ochoa-Tapia y col., (2004) obtuvieron el modelo que describe la dinámica de la concentración del compuesto i en las tres fases del RCTATI, el cual es válido con las suposiciones que se mencionan a continuación:

Se consideran partículas esféricas sólidas porosas con difusividad efectiva $D_{eff,i}$ del compuesto i , y, fracción volumétrica vacía ε_σ . También se considera que el transporte de masa en el interior de las partículas porosas solo es importante en la dirección radial.

Se supone que el gas y el líquido están perfectamente mezclados en el interior del RCTATI., es decir no existen variaciones espaciales de concentración en el interior del reactor en las fases líquida y gaseosa.

Con las suposiciones mencionadas el modelo del reactor que se presentará a continuación describe el comportamiento dinámico de la concentración en las tres fases. Con la finalidad de representar físicamente las resistencias a la transferencia de masa se presenta una figura

de las resistencias de transporte de masa en el reactor, posteriormente se escriben las ecuaciones dimensionales que describen la dinámica de la concentración del sólido poroso en cuya superficie la especie i reacciona químicamente; enseguida se escriben las condiciones de frontera a las que está sujeta la ecuación del sólido poroso y, por último la condición inicial. Posteriormente, se escribe la ecuación que describe la dinámica de concentración de la especie i en el seno de la fase líquida junto con sus condiciones de frontera e iniciales. Finalmente se escribe la ecuación que describe el comportamiento dinámico de la concentración de la especie i en el seno de la fase gaseosa y la condición inicial

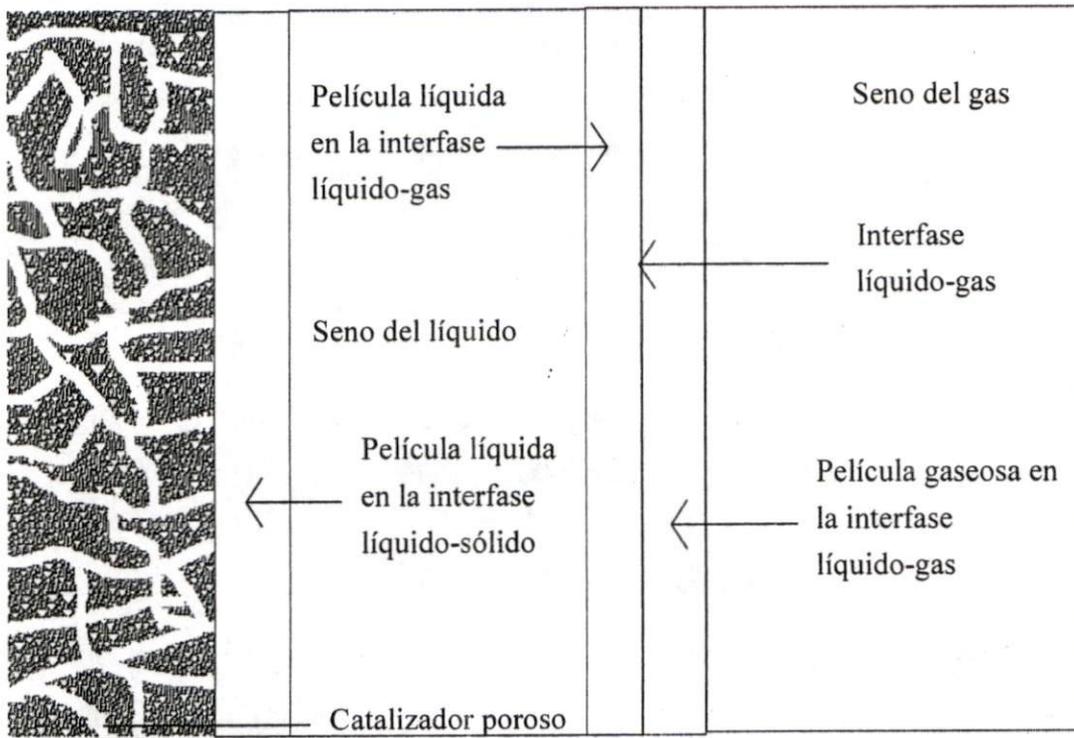


Figura 2.2. Resistencias a la transferencia de masa en el reactor en este caso en las películas gaseosa y líquida en la interfase líquido-gas y también en la película líquida en la interfase líquido-sólido así como en el interior del catalizador poroso.

Problema dimensional

Las siguientes ecuaciones describen el comportamiento dinámico del reactor trifásico representado en la Figura (2.1).

Ecuación que describe la concentración promedio en la esfera sólida porosa que soporta el catalizador

$$\underbrace{\varepsilon_{\sigma} \frac{\partial C_{\sigma i}}{\partial t}}_{\text{Acumulación de masa en el catalizador poroso}} = \underbrace{\varepsilon_{\sigma} D_{eff,i} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial C_{\sigma i}}{\partial r} \right]}_{\text{Difusión de masa en los poros del catalizador}} - \underbrace{\nu_i R(C_{\sigma})}_{\text{Consumo}} \quad (2.1)$$

$R(C_{\sigma})$ es la expresión cinética, C_{σ} es un vector cuyas componentes son las concentraciones de la especie i en el catalizador poroso, ν_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i que participa en la reacción química, r es la coordenada radial, ε_{σ} es la fracción volumétrica de líquido en el interior de las partículas catalíticas y, $C_{\sigma i}$ es la concentración promedio de la especie i en el sólido poroso.

La ecuación (2.1) está sujeta a las condiciones siguientes condiciones de frontera

$$C_{\sigma i} \text{ es finita en } 0 \leq r \leq R_p \quad (2.2)$$

La condición de frontera dada por la Ecuación (2.2) se describe en detalle en el libro de Bird et al; (2006) y esta dice que el campo de concentración es finito en el centro de la pastilla porosa de catalizador

En $r = R_p$ (superficie externa de las partículas de catalizador)

$$\underbrace{-\varepsilon_{\sigma} D_{eff,i} \frac{\partial C_{\sigma,i}}{\partial r} \Big|_{r=R_p}}_{\text{Flux difusivo en la interfase liquidocatalizador poroso en el interior del catalizador}} = \underbrace{k_{\lambda,i}^{\lambda\sigma} [C_{\lambda,i}^{\lambda\sigma} - C_{\lambda,i}]}_{\text{Flux en la interfase liquido catalizador poroso en la película líquida}} \quad (2.3)$$

En la Ecuación (2.3), $k_{\lambda,i}^{\lambda\sigma}$ es el coeficiente global de transferencia de masa de película para la especie química i en la interfase líquido-sólido ($\lambda - \sigma$), $C_{\lambda,i}^{\lambda\sigma}$ es la concentración en la interfase líquido-sólido de la especie i y, ε_{σ} es la fracción volumétrica de líquido en el interior de las partículas catalíticas y $C_{\lambda,i}$ es la concentración de la especie i en la fase líquida. La Ecuación (2.3) define la continuidad (no acumulación) en la transferencia de masa de la fase líquida a la fase catalizador poroso.

La condición inicial de la ecuación (2.1) es:

$$C_{\sigma,i}(r,0) = C_{\sigma i,0} \quad (2.4)$$

donde $C_{\sigma i,0}$ es la concentración inicial $t = 0$ de la especie i en el interior del catalizador $C_{\sigma,i}(r,0)$.

Ecuación dimensional de la fase líquida (fase λ) para la especie i

$$\underbrace{\frac{dC_{\lambda,i}}{dt}}_{\text{Acumulación de masa}} = \underbrace{\frac{Q_{\lambda}}{V_{\lambda}} (C_{\lambda,i}^{in} - C_{\lambda,i})}_{\text{Entradas y salidas de masa por flujo}} + \underbrace{\frac{k_{\lambda,i}^{\lambda\sigma}}{V_{\lambda}} (C_{\lambda,i}^{\lambda\sigma} - C_{\lambda,i}) A_{\lambda\sigma}}_{\text{Intercambio de masa en la interfase líquido-sólido}} + \underbrace{\frac{k_{\lambda,i}^{\lambda\gamma}}{V_{\lambda}} (C_{\lambda,i}^{\lambda\gamma} - C_{\lambda,i}) A_{\lambda\gamma}}_{\text{Intercambio de masa en la interfase líquido-gas}} \quad (2.5)$$

En la Ecuación (2.5) $C_{\lambda,i}$ es la concentración de la especie i en el seno del líquido, $C_{\lambda,i}^{in}$ es la concentración de la especie i en la entrada del reactor, Q_{λ} es el flujo volumétrico del líquido, V_{λ} es el volumen total de líquido en el interior del reactor, $C_{\lambda,i}^{\lambda\sigma}$ es la

concentración interfacial de la especie i en la interfase líquido-sólido, $A_{\lambda\sigma}$ es el área interfacial total líquido sólido, $C_{\lambda,i})_i^{\lambda\gamma}$ es la concentración interfacial de la especie i en la interfase líquido-gas, $k_{\lambda,i}^{\lambda\gamma}$ del lado del líquido, $A_{\lambda\gamma}$ es el área interfacial líquido-gas y, t es el tiempo.

Las condiciones a las que esta sujeta la Ecuación (2.5) son:

En $A_{\lambda\gamma}$

$$C_{\lambda,i})_i^{\lambda\gamma} = K_{eq,i} C_{\gamma,i})_i^{\lambda\gamma} \quad (2.6)$$

y

$$k_{\lambda,i}^{\lambda\gamma} [C_{\lambda,i})_i^{\lambda\gamma} - C_{\lambda,i}] = -k_{\gamma,i}^{\lambda\gamma} [C_{\gamma,i})_i^{\lambda\gamma} - C_{\gamma,i}] \quad (2.7)$$

En la Ecuación (2.6) $K_{eq,i}$ es la constante de equilibrio termodinámico de la especie i , en la interfase líquido-gas; $C_{\gamma,i})_i^{\lambda\gamma}$ es la concentración interfacial de la especie i en la interfase líquido-gas; $k_{\gamma,i}^{\lambda\gamma}$ es el coeficiente de transferencia de masa de la película gaseosa de la especie i ; y $A_{\lambda\gamma}$ representa la interfase líquido-gas.

La Ecuación (2.6) es la relación de equilibrio termodinámico en la interfase, y la Ecuación (2.7) representa el modelo de doble película para la transferencia de masa en la interfase líquido-gas.

Otra condición de frontera a la que está sujeta la Ecuación (2.5) además de:

$$-\varepsilon_{\sigma} D_{eff,i} \left. \frac{\partial C_{\sigma,i}}{\partial r} \right|_{r=R_p} = k_{\lambda,i}^{\lambda\sigma} [C_{\lambda,i})_i^{\lambda\sigma} - C_{\lambda,i}]$$

En $A_{\lambda\sigma}$

$$C_{\lambda,i})_i^{\lambda\sigma} = \varepsilon_{\sigma} C_{\sigma,i})_i^{\lambda\sigma} \quad (2.8)$$

La Ecuación (2.8) es una condición dada en el artículo de Valencia-López; (2003) y ésta describe la continuidad del campo en la concentración en la interfase líquido-sólido poroso. $A_{\lambda\sigma}$ representa la interfase líquido-sólido, ε_σ es la fracción de volumen de líquido en el interior del catalizador poroso. La Ecuación (2.8) impone la continuidad en el campo de concentración.

Por último, la condición inicial a la que está sujeta la Ecuación (2.5) es:

$$C_{\lambda,i}(0) = C_{\lambda 0,i} \quad (2.9)$$

En la Ecuación (2.9), $C_{\lambda 0,i}$ es la concentración inicial de la especie i en el seno de la fase líquida.

Ecuación dimensional de la fase gas (fase γ) para la especie i .

$$\underbrace{\frac{dC_{\gamma,i}}{dt}}_{\text{Acumulación}} = \underbrace{\frac{Q_\gamma}{V_\gamma} [C_{\gamma,i}^{in} - C_{\gamma,i}]}_{\text{Entradas y salidas por flujo}} + \underbrace{\frac{k_{\gamma,i}^{\lambda\gamma}}{V_\gamma} [C_{\gamma,i}^{\lambda\gamma}]_i - C_{\gamma,i}}_{\text{Intercambio en la interface líquido-gas}} A_{\lambda\gamma} \quad (2.10)$$

En la Ecuación (2.10), $C_{\gamma,i}$ es la concentración de la especie i en la fase gas, Q_γ es el flujo volumétrico de gas, V_γ es el volumen total de las burbujas dispersas en el líquido, $C_{\gamma,i}^{in}$ es la concentración de la especie i en la entrada del reactor, $k_{\gamma,i}^{\lambda\gamma}$ es el coeficiente de transferencia de masa de la película gaseosa de la especie i en la interfase líquido-gas, $[C_{\gamma,i}^{\lambda\gamma}]_i$ es la concentración de la especie i en la interfase líquido-gas, y $A_{\lambda\gamma}$ es el área de intercambio en la interfase líquido-gas.

En $A_{\lambda\gamma}$ las condiciones son las mismas que las expresadas por las Ecs. (2.6) y (2.7).

La condición inicial es

$$C_{\gamma,i}(0) = C_{\gamma 0,i} \quad (2.11)$$

En la Ecuación (2.11), $C_{\gamma 0, i}$ es la concentración inicial de la especie i en el seno del gas.

Las Ecuaciones (2.1) a (2.11) pueden ser expresadas en forma adimensional (véase apéndice 3) tal como se describe a continuación.

Problema adimensional

La razón principal de introducir variables adimensionales es que estas reducen considerablemente el número de parámetros y acota el valor de algunas variables, además es posible analizar los fenómenos con una menor cantidad de simulaciones.

Se define el siguiente conjunto de variables adimensionales para el problema planteado en las Ecs. (2.1) a (2.11).

Concentración adimensional de la especie i en la fase líquida.	$U_{\lambda, i} = \frac{C_{\lambda, i}}{C_{\lambda}^*}$	(2.12 A)
Concentración adimensional de la especie i en la fase gaseosa.	$U_{\gamma, i} = \frac{K_{eq, i} C_{\gamma, i}}{C_{\lambda}^*}$	(2.12 B)
Concentración promedio adimensional de la especie i en el catalizador poroso.	$U_{\sigma, i} = \frac{\varepsilon_{\sigma} C_{\sigma, i}}{C_{\lambda}^*}$	(2.12 C)
Radio adimensional	$\xi = \frac{r}{R_p}$	(2.12 D)
Tiempo adimensional	$\tau = \frac{D_{eff, ref} t}{R_p^2}$	(2.12 E)
Difusividad efectiva adimensional	$\Delta_i = \frac{D_{eff, i}}{D_{eff, ref}}$	(2.12 F)
Concentración adimensional de la especie i en la interfase líquido-gas en la película líquida.	$U_{\lambda, i})_i^{\lambda\gamma} = \frac{C_{\lambda, i})_i^{\lambda\gamma}}{C_{\lambda}^*}$	(2.12 G)
Concentración adimensional de la especie i en la interfase líquido-gas en la película gaseosa.	$U_{\gamma, i})_i^{\lambda\gamma} = \frac{K_{eq, i} C_{i, \gamma})_i^{\lambda\gamma}}{C_{\lambda}^*}$	(2.12 H)
Velocidad de reacción adimensional.	$R = \frac{R_A}{R_A^*}$	(2.12 I)

(2.12)

En las ecuaciones (2.12) $U_{\lambda,i}$ es la concentración adimensional de la i -ésima especie química en la fase líquida, $C_{\lambda,i}$ es la concentración dimensional de la i -ésima especie en la fase líquida, C_{λ}^* es la concentración de referencia en la fase líquida, $U_{\gamma,i}$ es la concentración adimensional de la especie i en la fase gaseosa, $K_{eq,i}$ es la constante de la especie i de equilibrio termodinámico en la interfase líquido-gas, $C_{\gamma,i}$ es la concentración dimensional de la especie i en la fase gaseosa, $U_{\sigma,i}$ es la concentración adimensional de la especie i en el catalizador poroso, ε_{σ} es la fracción de espacios vacíos en el interior del catalizador poroso, $C_{\sigma,i}$ es la concentración dimensional de la especie i en el catalizador poroso, ξ es la coordenada radial adimensional del catalizador poroso, r es la coordenada radial dimensional del catalizador poroso, R_p es el radio de la partícula del catalizador poroso, τ es el tiempo adimensional, t es el tiempo dimensional, $D_{eff,ref}$ es la difusividad efectiva de referencia, $D_{eff,i}$ es la difusividad efectiva de la especie i , Δ_i es la razón de difusividades efectivas, $U_{\lambda,i})_i^{\lambda\gamma}$ es la concentración adimensional de la película líquida en la interfase líquido-gas, $C_{\lambda,i})_i^{\lambda\gamma}$ es la concentración dimensional de la especie i en la película líquida de la interfase líquido gas, $U_{\gamma,i})_i^{\lambda\gamma}$ es la concentración adimensional de la especie química i en la película gaseosa en la interfase líquido-gas, $C_{i,\gamma})_i^{\lambda\gamma}$ es la concentración dimensional de la especie química i en la película gaseosa en la interfase líquido-gas, R es la velocidad de reacción adimensional, R_A es la velocidad de reacción y R_A^* es la velocidad de reacción de referencia es decir la velocidad de reacción evaluada a las condiciones donde $r = R_p$. La introducción de las variables adimensionales definidas en las ecuaciones (2.12) en las ecuaciones (2.1) a (2.11), lleva al siguiente problema adimensional (véase los detalles en el Apéndice A1)

Ecuación adimensional del sólido poroso (fase σ)

$$\frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \tau} = \Delta_i \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \xi} \right] - v_i \Phi^2 R(U_\sigma) \quad (2.13)$$

En la ecuación (2.13), U_σ representa un vector de concentración adimensional.

Ecuación adimensional de la fase liquido (fase λ).

$$\frac{dU_{\lambda,i}}{d\tau} = \psi_\lambda^{in} (U_{\lambda,i}^{in} - U_{\lambda,i}) + \psi_{\lambda,i}^{\lambda\sigma} (U_{\sigma,i} |_{\xi=1} - U_{\lambda,i}) + \psi_{\lambda,i}^{\lambda\gamma} (U_{\lambda,i})_i^{\lambda\gamma} - U_{\lambda,i} \quad (2.14)$$

Ecuación adimensional de la fase gas (fase γ).

$$\frac{dU_{\gamma,i}}{d\tau} = \psi_\gamma^{in} [U_{\gamma,i}^{in} - U_{\gamma,i}] + \psi_{\gamma,i}^{\lambda\gamma} [U_{\lambda,i})_i^{\lambda\gamma} - U_{\gamma,i}] \quad (2.15)$$

Las condiciones de frontera a las que están sujetas las ecuaciones (2.13) a (2.15) se mencionan a continuación

En $A_{\lambda\sigma}$

$$\text{En } \xi = 0 \quad U_\sigma \text{ es finita} \quad (2.16)$$

$$-\frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} = Bi_i^{\lambda\sigma} [U_{\sigma,i} |_{\xi=1} - U_{\lambda,i}] \quad (2.17)$$

En $A_{\lambda\gamma}$

$$U_{\lambda,i})_i^{\lambda\gamma} = U_{\gamma,i})_i^{\lambda\gamma} \quad (2.18)$$

$$[U_{\lambda,i})_i^{\lambda\gamma} - U_{\lambda,i}] = -m_i [U_{\gamma,i})_i^{\lambda\gamma} - U_{\gamma,i}] \quad (2.19)$$

Las condiciones iniciales a las que están sujetas las ecuaciones (2.13) a (2.15) son:

$$U_{\sigma,i}(\xi,0) = U_{\sigma 0,i} \quad (2.20)$$

$$U_{\lambda,i}(0) = U_{\lambda 0,i} \quad (2.21)$$

$$U_{\gamma,i}(0) = U_{\gamma 0,i} \quad (2.22)$$

Aquí es importante señalar que las ecuaciones (2.20) a (2.22) son solo una representación simbólica que se utiliza con la finalidad de no perder generalidad, en algunos casos de interés práctico como en sistemas experimentales $U_{\sigma 0,i} = 0$, es decir a un tiempo inicial (generalmente $t = 0$) la pastilla catalítica esta libre de reactivos y/o productos, $U_{\lambda 0,i} = 0$, es decir en el tiempo inicial en el líquido no existen reactivos y/o productos, $U_{\gamma 0,i} = 0$, es decir al tiempo inicial no existen reactivos y/o productos en la fase gaseosa:

Parámetros adimensionales

Es importante comprender el papel de los parámetros adimensionales de las ecuaciones del modelo adimensional, ya que dichos parámetros están relacionados con *las limitaciones del transporte de masa*. Por ello a continuación se da una breve discusión del significado físico de los parámetros adimensionales que aparecen en las Ecs. (2.13) a (2.22), para esto se escriben las ecuaciones y un significado físico como se muestra a continuación

$$\tau_{\gamma} = \frac{V_{\gamma}}{Q_{\gamma}} = \text{tiempo de residencia del gas} \quad (2.23)$$

$$\tau_{\lambda} = \frac{V_{\lambda}}{Q_{\lambda}} = \text{tiempo de residencia del líquido} \quad (2.24)$$

$$\psi_{\gamma}^{in} = \frac{1}{\tau_{\gamma}} \frac{R_p^2}{\varepsilon_{\sigma} D_{eff,ref}} = \frac{\text{tiempo característico de difusión del componente clave en el sólido poroso}}{\text{tiempo de residencia (del componente clave) del gas en el reactor}} \quad (2.25)$$

$$\psi_{\lambda}^{in} = \frac{R_p^2}{\tau_{\lambda} \varepsilon_{\sigma} D_{eff,ref}} = \frac{\text{tiempo característico de difusión del componente clave en el sólido poroso}}{\text{tiempo de residencia (del componente clave) del líquido en el reactor}} \quad (2.26)$$

$$\psi_{\lambda,i}^{\lambda\gamma} = \frac{A_{\lambda\gamma} k_{\lambda,i}^{\lambda\gamma} R_p^2}{V_{\lambda} \varepsilon_{\sigma} D_{eff,ref}} = \frac{\text{tiempo característico de difusión del componente clave en el sólido poroso}}{\text{tiempo característico de transporte de la especie } i \text{ en la interface líquido gas}} \quad (2.27)$$

$$\psi_{\gamma,i}^{\lambda\gamma} = \frac{A_{\lambda\gamma} k_{\gamma,i}^{\lambda\gamma} R_p^2}{V_{\gamma} \varepsilon_{\sigma} D_{eff,ref}} = \frac{\text{tiempo característico de difusión del componente clave en el sólido poroso}}{\text{tiempo característico de transporte de } i \text{ en la interface líquido gas}} \quad (2.28)$$

$$\psi_{\lambda,i}^{\lambda\sigma} = \frac{A_{\lambda\sigma} k_{\lambda,i}^{\lambda\sigma} R_p^2}{D_{eff,ref} V_{\lambda}} = \frac{\text{tiempo característico de difusión del componente clave en el sólido}}{\text{tiempo característico de transporte de la especie } i \text{ en la interface líquido sólido}} \quad (2.29)$$

$$m_i = \frac{k_{\gamma,i}^{\gamma\lambda}}{k_{\lambda,i}^{\lambda\gamma} K_{eq,i}} = \frac{\frac{1}{k_{\lambda,i}^{\lambda\gamma} K_{eq,i}}}{\frac{1}{k_{\gamma,i}^{\gamma\lambda}}} = \frac{\text{resistencia al transporte en la interface del líquido}}{\text{resistencia al transporte en la interface del gas}} \quad (2.30)$$

$$Bi_i^{\lambda\sigma} = \frac{k_{\lambda,i}^{\lambda\sigma} R_p}{\varepsilon_{\sigma} D_{eff,ref}} = \frac{\text{resistencia al transporte difusivo en el sólido}}{\text{resistencia al transporte convectivo y difusivo en el líquido}} \quad (2.31)$$

$$\Phi^2 = \frac{a_v R_A^* R_p^2}{\varepsilon_{\sigma} C_{\lambda}^* D_{eff}} = \frac{\text{tiempo de reacción en el sólido}}{\text{tiempo de difusión en el sólido}} \quad (2.32)$$

Los parámetros definidos en las ecuaciones (2.23) a (2.32) que aparecen en las ecuaciones (2.13) a (2.19) (modelo adimensional) son tiempos adimensionales, y, en estos se tiene la información de la velocidad relativa a la que ocurren los fenómenos característicos en el sistema. Como ejemplos de tiempos característicos que participan en los grupos adimensionales se tiene el tiempo de reacción en el sólido poroso, los tiempos de residencia de las fases fluidas, el tiempo de difusión del componente clave en el sólido poroso, y el tiempo de transporte de la especie i en la interfase líquido-gas; todos estos tiempos característicos en los grupos adimensionales están comparados con respecto al tiempo de difusión del componente clave en el sólido poroso.

Por otro lado, en las ecuaciones (2.30) y (2.31) se tiene el efecto de las resistencias al transporte interfacial en la interfase líquido-sólido; la Ecuación (2.30) es la comparación de las resistencias en la interfase líquido-gas en la película del líquido y del lado en la película gaseosa. En la ecuación (2.31) $k_{\lambda,i}^{\lambda\sigma}$ es el coeficiente de transferencia de masa en la película líquida que rodea la pastilla catalítica e indica cuál es la razón de las resistencias del transporte difusivo al convectivo en la interfase líquido-sólido poroso, el número de Biot definido por la Ecuación (2.31) indica la razón de resistencias en el interior del catalizador y en la película líquida externa éste juega un papel fundamental en el modelo, ya que físicamente refleja la cantidad de reactivo que existirá en el interior del catalizador poroso. Cuando el número de Biot dado por la Ecuación (2.31) es muy pequeño (p. ej. del orden de 10^{-3}) las limitaciones por transferencia de masa son grandes en la interfase líquido-sólido poroso, es decir existirá menor cantidad de reactivo en el interior del catalizador poroso debido a la gran resistencia al transporte en la película de líquido que rodea a la pastilla. Esto puede tener un impacto en sistemas en los cuales se requiere determinar con precisión parámetros cinéticos, ya que el comportamiento de algunas ecuaciones cinéticas constitutivas se puede confundir bajo ciertas condiciones de concentración tal es el caso de la cinética de tipo Langmuir-Hinshelwood y la cinética de primer orden, las cuales muestran un comportamiento similar cuando la concentración adimensional del componente clave es del orden de magnitud menores de 10^{-1} ó hasta 10^{-3} .

Otros parámetros que juegan un papel fundamental son los que están definidos en las Ecs. (2.26) a (2.28), debido a que dependen de los coeficientes de transferencia de masa. Cuando éstos últimos son muy pequeños (del orden de 10^{-3} cm/s) la concentración de reactivo en el seno del líquido será pequeña, cuestión poco favorable para sistemas experimentales destinados a la determinación de la expresión cinética. Es importante tener en cuenta la manera en la cual pueden influir los parámetros en el comportamiento dinámico del sistema, es por eso que se ha presentado una breve explicación de lo que representan físicamente. De hecho, un cálculo preliminar de dichos parámetros adimensionales permite saber cual (cuales) proceso (procesos) controlan el comportamiento global de un sistema dado, lo cual se presenta en el siguiente capítulo. Otra manera de ver la utilidad de estos parámetros, es analizar cuales son los valores que deben de tener para controlar el comportamiento del sistema, es decir ubicar donde existe la mayor resistencia al transporte de masa y reducirla lo anterior es importante en sistemas experimentales. Con base en lo discutido anteriormente, las Ecs. (2.13) a (2.22) constituyen el problema matemático a resolver.

En resumen, en este capítulo se ha presentado el modelo matemático general de un RCTATI que representa la dinámica de concentración de N especies químicas en las fases fluidas y el catalizador poroso, en el modelo se representa la producción o consumo de especies por reacción química en el catalizador poroso. El modelo consiste de ecuaciones generales que describen la dinámica de las concentraciones promedio de cada especie en cada fase. Interesa ahora resolver algunos casos particulares.

Un modelo que se usó en este trabajo consiste en las ecuaciones de conservación, las condiciones iniciales y de frontera dadas por las ecs. (2.13) a (2.22) en donde el número de compuestos y la expresión del consumo se mencionan a continuación

1. Un componente con cinética de primer orden
2. Un componente con dos cinéticas no lineales: segundo orden y Langmuir-Hinshelwood de un sitio activo.
3. Dos componentes y tres cinéticas: cinética tipo Langmuir-Hinshelwood de un sitio activo, cinética de segundo orden, y cinética de primer orden.
4. Tres componentes y dos distintas cinéticas: Langmuir-Hinshelwood de un sitio activo y primer orden.

En el siguiente capítulo, se describen los casos especiales para los cuales se obtuvo una solución analítica, una solución analítica aproximada, el procedimiento para la obtención de éstas, y también los casos en los que se llevó a cabo una solución numérica y el método empleado en la obtención de esta última, también se precisan los detalles para cada caso en particular.

CAPITULO III

SOLUCION DEL MODELO

Como se mencionó en el capítulo anterior, existen algunos casos particulares para los que interesa obtener una solución analítica, ó numérica del modelo matemático planteado y discutido en el capítulo II. Estos son:

1. Un componente y cinética de primer orden
2. Un componente y cinéticas de segundo orden y de tipo Langmuir-Hinshelwood
3. Dos componentes y cinéticas de segundo orden y tipo Langmuir- Hinshelwood
4. Tres componentes y cinéticas de segundo orden y tipo Langmuir- Hinshelwood

En este capítulo se plantean los problemas específicos que se resolverán. Se comienza con el modelo del reactor en el caso de un componente y cinética de primer orden, mostrando el problema que ha de resolverse para los casos de estado estacionario, estado cuasi-estacionario, y régimen transitorio. Después del planteamiento del problema particular, se describen los pasos para obtener la solución analítica cuando se trata del estado estacionario y cuasi-estacionario, y numérica cuando es el caso del estado transitorio. Posteriormente, se procede a mostrar los problemas que deben de resolverse en estado estacionario, cuasi-estacionario, y transitorio para el caso de un componente y cinéticas no lineales describiendo los pasos realizados para la obtención de la solución analítica aproximada en los casos de estado estacionario y cuasi-estacionario, y, el método para obtener la solución numérica en el caso del estado transitorio. Posteriormente se escriben las ecuaciones donde participan dos y tres componentes describiendo brevemente los métodos numéricos utilizados para obtener su solución. Por último se describe la obtención de los números adimensionales.

Solución del problema con un componente con cinética de primer orden.

El problema general presentado en el Capítulo II para el caso de un componente y cinética de primer orden se reduce al siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales

Ecuación del catalizador poroso (fase σ).

$$\underbrace{\frac{\partial U_\sigma}{\partial \tau}}_{\text{Acumulación}} = \underbrace{\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \frac{\partial U_\sigma}{\partial \xi} \right]}_{\text{Difusión}} - \underbrace{\Phi^2 U_\sigma}_{\text{Reacción}} \quad (3.1)$$

Ecuación de transporte en el seno del líquido (fase λ).

$$\underbrace{\frac{dU_\lambda}{d\tau}}_{\text{Acumulación}} = \underbrace{\psi_\lambda^{in} (U_\lambda^{in} - U_\lambda)}_{\text{Transporte de reactivo por flujo en entradas y salidas del sistema}} + \underbrace{\psi_\lambda^{\lambda\sigma} (U_\sigma|_{\xi=1} - U_\lambda)}_{\text{Transporte de reactivo en la interface líquido sólido}} + \underbrace{\psi_\lambda^{\lambda\gamma} (U_\lambda)_i^{\lambda\gamma} - U_\lambda}_{\text{Transporte de reactivo en la interface líquido gas}} \quad (3.2)$$

Ecuación de transporte en el gas (fase γ).

$$\underbrace{\frac{dU_\gamma}{d\tau}}_{\text{Acumulación}} = \underbrace{\psi_\gamma^{in} [U_\gamma^{in} - U_\gamma]}_{\text{Transporte de reactivo por flujo en entradas y salidas}} + \underbrace{\psi_\gamma^{\lambda\gamma} [(U_\gamma)_i]^{\lambda\gamma} - U_\gamma}_{\text{Transporte de reactivo en la interface líquido gas}} \quad (3.3)$$

Con las condiciones de frontera e iniciales

$$\text{En } \xi = 0 \quad U_\sigma \text{ es finita} \quad (3.4)$$

$$-\frac{\partial U_\sigma}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} = Bi^{\lambda\sigma} [U_\sigma|_{\xi=1} - U_\lambda] \quad (3.5)$$

En $A_{\lambda\gamma}$

$$U_{\lambda}^{\lambda\gamma} = U_{\gamma}^{\lambda\gamma} \quad (3.6)$$

$$\left[U_{\lambda}^{\lambda\gamma} - U_{\lambda} \right] = -m \left[U_{\gamma}^{\lambda\gamma} - U_{\gamma} \right] \quad (3.7)$$

$$U_{\sigma}(\xi, 0) = U_{\sigma 0} \quad (3.8)$$

$$U_{\lambda}(0) = U_{\lambda 0} \quad (3.9)$$

$$U_{\gamma}(0) = U_{\gamma 0} \quad (3.10)$$

Las ecuaciones (3.1) a (3.10) describen el problema cuando existe un componente y la cinética es de primer orden. Este caso es representativo del seguimiento en el consumo de hidrógeno en la reacción de hidrodesulfuración, o del consumo del componente clave de una reacción que tiene lugar en un sistema con características similares. Cabe señalar que para simplificar la notación las concentraciones expresadas en las ecuaciones (3.1) a (3.10) se refieren en este caso a la de la única especie química presente en el sistema. También, es preciso señalar aquí que del problema dado por (3.1) a (3.10), se pueden obtener el planteamiento del problema para la descripción del estado estacionario, y el estado cuasi-estacionario en el catalizador poroso es decir cuando la derivada temporal de la Ecuación (3.1) es igual a cero.

A continuación se especifica el problema que debe de resolverse para obtener las concentraciones de estado estacionario con un componente y cinética de primer orden.

Estado estacionario

En el estado estacionario los términos de acumulación (derivadas temporales) son iguales a cero. Así, el modelo está dado por las ecuaciones (3.1)-(3.10) con las restricciones mencionadas previamente.

A continuación se describe cómo se obtuvo la solución analítica del estado estacionario del sistema en el caso de un componente y cinética de primer orden.

- a) Resolver la ecuación diferencial ordinaria del catalizador poroso.
- b) Determinar las constantes de integración de la solución obtenida en (a) con las condiciones de frontera dadas en las ecuaciones (3.4) y (3.5)
- c) Utilizar las condiciones de frontera y para eliminar las variables desconocidas $U_{\lambda}^{\lambda\gamma}$ y $U_{\gamma}^{\lambda\gamma}$ en las ecuaciones
- d) Resolver simultáneamente las ecuaciones algebraicas de la fase líquida y gaseosa.

Llevando a cabo los pasos descritos es posible obtener la solución en estado estacionario. Para más detalles véase el Apéndice 2:

Otro caso de interés es el estado cuasi-estacionario en el catalizador poroso. A continuación se describe el problema que debe resolverse para esta situación en donde existe un compuesto y la cinética es de primer orden

Estado cuasi-estacionario en el catalizador poroso

En el caso del modelo en estado cuasi-estacionario en el catalizador poroso las ecuaciones son: (3.1)-(3.3), pero en este caso el término de acumulación de la ecuación (3.1) se hace cero. Las condiciones de frontera e iniciales son las del modelo general dado por las ecs. (3.4) a (3.10).

Los pasos para la obtener la solución en estado cuasi-estacionario en e catalizador poroso son:

- I. Resolver la ecuación diferencial ordinaria del catalizador poroso.
- II. Determinar las constantes de integración de la solución obtenida en (I) con las condiciones de frontera (3.4) y (3.5).
- III. Aplicar el operador transformada de Laplace a ambos miembros de (3.2) y (3.3) y a las condiciones iniciales (3.9) y (3.10) para obtener dos ecuaciones algebraicas en el dominio de Laplace.
- IV. Resolver las ecuaciones algebraicas obtenidas en (IV), simultáneamente.
- V. Invertir la solución al dominio temporal del resultado en (V).

Para mayores detalles consúltese el Apéndice 3.

En el régimen transitorio, el problema esta dado por las ecuaciones (3.1) a (3.10), con las condiciones iniciales y de frontera expresadas en las ecuaciones (3.4) a (3.10). En este caso al tener un término fuente lineal en la ecuación (3.1) es posible llevar a cabo una solución analítica, se evaluará posteriormente la solución aproximada de estado cuasi-estacionario, y se realizará una comparación con la solución numérica del estado transitorio. Para obtener la solución numérica del estado transitorio se aplico el método numérico de diferencias finitas véase los detalles en el Apéndice 5.

Solución del problema con un componente con cinéticas no lineales.

$$\underbrace{\frac{\partial U_{\sigma}}{\partial \tau}}_{\text{Acumulacion}} = \underbrace{\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \frac{\partial U_{\sigma}}{\partial \xi} \right]}_{\text{Difusion}} - \underbrace{\Phi^2 R(U_{\sigma})}_{\text{Reaccion}} \quad (3.11)$$

En los casos donde se usan diferentes expresiones para la velocidad de reacción, la función $R(U_\sigma)$ está dada por:

Cinética de tipo Langmuir-Hinshelwood

$$R(U_\sigma) = \frac{k_2 U_\sigma}{1 + k_1 U_\sigma} \quad (3.12)$$

donde:

$$k_2 = (1 + k_1) \quad (3.13)$$

Cinética de segundo orden

$$R(U_\sigma) = U_\sigma^2 \quad (3.14)$$

Cuando las velocidades de reacción están dadas por la Ecuación (3.12) o por la Ecuación (3.14), el problema es no lineal. En estos casos siempre es posible obtener una solución numérica. Sin embargo, existe un procedimiento de linealización de la expresión cinética que permite obtener una solución analítica aproximada. La ventaja es que se puede analizar algún caso de interés vía la interpretación de cada expresión algebraica aproximada que describe la concentración en cada fase en lugar de tener que llevar a cabo una simulación. A continuación se describe el procedimiento de linealización y las ecuaciones resultantes después de la aplicación del procedimiento de linealización.

Método de linealización.

De acuerdo con la metodología propuesta por Marroquín y col. (1998) la velocidad de reacción se puede expresar como una serie de Taylor truncada y desarrollada alrededor de las condiciones de la superficie externa cuya expresión es:

$$R \approx \frac{R_A|_{\xi=1}}{R_A^*} + \sum_{i=1}^{NC} \frac{\partial R}{\partial U_{\sigma,i}} \Big|_{\xi=1} (U_{\sigma,i} - U_{\sigma,i}|_{\xi=1}) \quad (3.15)$$

donde NC es el número de componentes clave, $R_A|_{\xi=1}$ es la velocidad de reacción evaluada en las condiciones superficiales, $U_{\sigma,i}$ es la concentración adimensional de la i -ésima especie, $U_{\sigma,i}|_{\xi=1}$ es la concentración adimensional de la i -ésima especie evaluada en las condiciones de la superficie externa del catalizador. A pesar de que esta metodología es una buena aproximación cuando el modulo de Thiele es pequeño (del orden de 10^{-1} a 1), el procedimiento de linealización alrededor de las condiciones en la superficie externa es el que tiene un mayor porcentaje de error de acuerdo con los resultados presentados por Valdés Parada y col. (2006), por ello en este trabajo se decidió emplear la linealización de la expresión cinética alrededor de la concentración promedio cuya expresión matemática es la siguiente

$$R \approx \frac{R_A|_{\langle U_{\sigma,i} \rangle}}{R_A^*} + \sum_{i=1}^{NC} \frac{\partial R}{\partial U_{\sigma,i}} \Big|_{\xi=1} (U_{\sigma,i} - \langle U_{\sigma,i} \rangle) \quad (3.16)$$

donde $\langle U_{\sigma,i} \rangle$ es la concentración promedio de la i -ésima especie, la cual no se conoce a priori, la estrategia para evaluar esta cantidad desconocida es descrita en detalle por Valdés Parada y col. (2006).

Si se usa la ecuación (3.16), el problema linealizado puede escribirse como:

$$\epsilon_{\sigma} \frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \tau} = \Delta_i \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \xi} \right] - \Lambda_{1,i} U_{\sigma,i} - \Lambda_{2,i} \quad (3.17)$$

$$\frac{dU_{\lambda,i}}{d\tau} = \psi_{\lambda}^{in} (U_{\lambda,i}^{in} - U_{\lambda,i}) + \psi_{\lambda,i}^{\lambda\sigma} (U_{\sigma,i}|_{\xi=1} - U_{\lambda,i}) + \psi_{\lambda,i}^{\lambda\gamma} (U_{\lambda,i})_{\lambda\gamma} - U_{\lambda,i} \quad (3.18)$$

$$\frac{dU_{\gamma,i}}{d\tau} = \psi_{\gamma}^{in} [U_{\gamma,i}^{in} - U_{\gamma,i}] + \psi_{\gamma,i}^{\lambda\gamma} [U_{\gamma,i}]_{\lambda\gamma} - U_{\gamma,i} \quad (3.19)$$

donde:

$$\Lambda_{1,i} = \Phi^2 \left. \frac{\partial R}{\partial U_{\sigma,i}} \right|_{\langle U_{\sigma,i} \rangle} \quad (3.20)$$

$$\Lambda_{2,i} = \Phi^2 \left[\frac{R_A|_{\langle U_{\sigma,i} \rangle}}{R_A^*} - \left. \frac{\partial R}{\partial U_{\sigma,i}} \right|_{\langle U_{\sigma,i} \rangle} \langle U_{\sigma,i} \rangle \right] \quad (3.21)$$

con las condiciones iniciales y de frontera que se expresan en las ecuaciones (3.4) a (3.10). A continuación se describen las ecuaciones a resolver cuando se trata de casos de cinéticas no lineales.

El problema a resolver en el caso de cinéticas no lineales se obtiene cambiando la ecuación (3.1) por la ecuación (3.17), la expresión cinética dependiendo del caso vendrá dada por las ecuaciones (3.12) y (3.14) para el caso de cinética de Langmuir-Hinshelwood o de segundo orden respectivamente. El procedimiento de solución es:

1. Aplicar el procedimiento de linealización alrededor de la concentración promedio tal como se describió previamente.
2. Igualar las derivadas temporales de (3.17), (3.18) y (3.19) a cero para obtener un conjunto de dos ecuaciones algebraicas y una ecuación diferencial ordinaria.
3. Resolver la ecuación diferencial ordinaria del catalizador poroso
4. Determinar las constantes de integración de la solución obtenida en (3) con las condiciones de frontera (3.4) y (3.5).
5. Resolver simultáneamente las ecuaciones algebraicas de la fase líquida y gaseosa.

Para mayores detalles consúltese los apéndices 3 y 4

El siguiente paso es obtener la solución del estado cuasi-estacionario en la partícula porosa, en este caso las ecuaciones a resolver son (3.17)-(3.19) con $i=1$ pero el término de

acumulación de (3.17) es igual a cero. Las condiciones de frontera e iniciales son las del modelo general dado por las ecuaciones (3.4)-(3.10).

Descripción de la obtención de una solución analítica para el estado estacionario con un componente usando cinéticas no lineales.

- i. Linealizar el termino de reacción de la ecuación (3.60)
- ii. Resolver la ecuación diferencial obtenida en el paso (i).
- iii. Determinar las constantes de integración de la solución obtenida en (ii) con las condiciones de frontera (3.4) y (3.7)
- iv. Aplicar el operador transformada de Laplace a ambos miembros de (3.61) y (3.62) y a las condiciones iniciales (3.9) y (3.10) para obtener dos ecuaciones algebraicas en el dominio de Laplace.
- v. Resolver las ecuaciones algebraicas obtenidas en (iv), simultáneamente.
- vi. Invertir la solución al dominio temporal del resultado en (V).

Llevando a cabo los pasos mencionados previamente se obtiene la solución analítica aproximada para el estado cuasi-estacionario donde la expresión cinética es no lineal. Para mayores detalles acerca de las ecuaciones (3.63) a (3.65) y su solución véase el Apéndice 5.

El planteamiento y los métodos de solución numérica para los casos con dos y tres componentes se describen en detalle en el apéndice 6, es importante mencionar que se usó el método de diferencias finitas para discretizar la parte espacial de la Ecuación (3.11) y sus condiciones de frontera lo cual condujo a un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas. En el caso del estado transitorio y expresiones de la cinética no lineales el conjunto de ecuaciones diferenciales se resolvió por el método de Runge-Kutta de cuarto orden. En el caso de estado cuasiestacionario en el catalizador poroso la discretización de la parte espacial de la Ecuación (3.17) llevó a un conjunto de ecuaciones diferenciales-algebraicas cuyo método de resolución fue el siguiente: (a) resolver las

ecuaciones algebraicas de la partícula porosa por el método de Newton-Raphson en cada paso de integración (b) aplicar el método de Runge-Kutta a las ecuaciones de las fases líquida y gaseosa. En el caso del estado estacionario se aplicó el método de Newton-Raphson.

Procedimiento para evaluar los parámetros adimensionales.

Los parámetros requeridos para simular la dinámica de un sistema experimental tales como el diámetro de la burbuja, correlaciones para los coeficientes de transferencia de masa se tomaron con base en la literatura (Treybal, 1988) y estos se usan para evaluar los números adimensionales definidos en la Ecuación (2.12), la difusividad efectiva se obtiene aplicando estimaciones dadas por Bird y col; (2006), el diámetro de la partícula catalítica y los flujos de gas y líquido se proponen con base a la experimentación reportada por VanParijs y Froment (1986), y Scamangas y Papayannakos (1982), correlaciones para los coeficientes de transferencia de masa son dadas por Larachi y col; (1998), a continuación se muestra una tabla en la cual se dan intervalos característicos de valores para los parámetros previamente mencionados.

Parámetro (Símbolo)	Intervalo de valores	Unidades
Volúmen del reactor (V)	0.0001 – 0.003	(m^3)
Diámetro de la burbuja (d_b)	0.001 - 0.01	(m)
Diámetro de la partícula catalítica (d_p)	0.00001 - 0.01	(m)
Flujo volumétrico de líquido (Q_l)	0.000001 - 0.0001	($m^3 s^{-1}$)
Flujo volumétrico de gas (Q_g)	0.0005- 0.001	($m^3 s^{-1}$)
Fracción volúmetrica de gas en el reactor (ϵ_g)	0.25	Adimensional
Fracción volúmetrica de líquido en el reactor (ϵ_l)	0.6	Adimensional
Fracción volúmetrica de líquido en el reactor (ϵ_p)	0.15	Adimensional

Tabla 3.1. Valores típicos de las cantidades físicas necesarias para la evaluación de los parámetros dados por las ecuaciones 2.23 a 2.32.

Parámetro (Símbolo)	Intervalo de valores	Unidades
Fracción volumétrica de sólido en una pastilla catalítica ($1 - \varepsilon_\sigma$)	0.4 - 0.6	Adimensional
Fracción volumétrica líquido sólido en una pastilla catalítica ε_σ	0.6 - 0.4	Adimensional
Difusividad en el gas (D_γ)	1×10^{-6}	($m^2 s^{-1}$)
Difusividad en el líquido (D_λ)	1×10^{-9}	($m^2 s^{-1}$)
Difusividad efectiva en el interior del catalizador poroso (D_{eff})	1×10^{-6}	($m^2 s^{-1}$)
Constante de equilibrio K_{eq}	0.0001 - 0.1	Adimensional
Coefficiente de transferencia de masa en la película líquida ($k_\lambda^{\lambda\gamma}$)	$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-3}$	($m s^{-1}$)
Coefficiente de transferencia de masa en la película gaseosa ($k_\gamma^{\lambda\gamma}$)	$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2}$	($m s^{-1}$)
Coefficiente de transferencia de masa en la interfase sólido-Líquido ($k_\sigma^{\lambda\sigma}$)	$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-1}$	($m s^{-1}$)

Tabla 3.1. Valores típicos de las cantidades físicas necesarias para la evaluación de los parámetros dados por las ecuaciones 2.23 a 2.32.

Por otra parte las áreas interfaciales en las interfases líquido-gas y líquido-sólido pueden ser estimadas con las ecuaciones dadas por Treybal (1988) como:

$$A_{\lambda\gamma} = \frac{3\varepsilon_\gamma}{R_b} \quad (3.22)$$

$$A_{\lambda\sigma} = \frac{3\varepsilon_p}{R_p} \quad (3.23)$$

En la Ecuación (3.23) ε_p es la fracción volumen de reactor ocupado por las partículas catalíticas.

A continuación se presenta la tabla de valores usados para la evaluación de números adimensionales.

R_p	$1 \times 10^{-3} m$		$A_{\lambda\gamma}$	$1.248 m^2$
R_b	$6.25 \times 10^{-4} m$		$A_{\lambda\sigma}$	$0.468 m^2$
$1 - \varepsilon_\sigma$	0.6		$k_\lambda^{\lambda\gamma}$	$2 \times 10^{-5} m s^{-1}$
ε_σ	0.4		$k_\gamma^{\lambda\gamma}$	$8.346 \times 10^{-5} m s^{-1}$
ε_λ	0.6		$k_\lambda^{\lambda\sigma}$	$4 \times 10^{-5} m s^{-1}$ $2 \times 10^{-3} m^{-1}$
ε_γ	0.25		K_{eq}	0.2
ε_p	0.15		k	$1.6 s^{-1}$
V_{Total}	$1.04 \times 10^{-3} m^3$		k	$40 s^{-1}$
Q_λ	$2.5 \times 10^{-5} m^3 s^{-1}$		k	$160 s^{-1}$
Q_γ	$1.04 \times 10^{-4} m^3 s^{-1}$		C_λ^*	$0.0002 mol m^{-3}$
D_{eff}	$1 \times 10^{-6} m^2 s^{-1}$			

Tabla 3.2. Definiciones de los valores usados para calcular los parámetros adimensionales de la Tabla 4.1

El área volumétrica en la interfase líquido-gas y en la interfase líquido-sólido se cálculo de la siguiente manera:

$$a_{\lambda\gamma} = \frac{3\varepsilon_\gamma}{R_b} = \frac{3(0.25)}{6.25 \times 10^{-4} \text{ m}} = 1200 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3} \quad (3.24)$$

$$a_{\lambda\sigma} = \frac{3\varepsilon_p}{R_p} = \frac{3(0.15)}{1 \times 10^{-3} \text{ m}} = 450 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3} \quad (3.25)$$

A continuación se muestra como se obtuvieron los parámetros de la Tabla 4.1 con base en los datos de la tabla 3.2

$$V_\sigma = \varepsilon_p V_{Total} = (0.15)(1.04 \times 10^{-3} \text{ m}^3) = 1.562 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \quad (3.26)$$

$$V_\gamma = \varepsilon_\gamma V_{Total} = (0.25)(1.04 \times 10^{-3} \text{ m}^3) = 2.604 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \quad (3.27)$$

$$V_\lambda = \varepsilon_\lambda V_{Total} = (0.6)(1.04 \times 10^{-3} \text{ m}^3) = 6.25 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \quad (3.28)$$

$$A_{\lambda\gamma} = a_{\lambda\gamma} V_{Total} = (1200 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3})(1.04 \times 10^{-3} \text{ m}^3) = 1.248 \text{ m}^2 \quad (3.29)$$

$$A_{\lambda\sigma} = a_{\lambda\sigma} V_{Total} = (450 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3})(1.04 \times 10^{-3} \text{ m}^3) = 0.468 \text{ m}^2 \quad (3.30)$$

$$\tau_\gamma = \frac{V_\gamma}{Q_\gamma} = \frac{2.604 \times 10^{-4} \text{ m}^3}{1.0416 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}} = 2.5 \text{ s} \quad (3.31)$$

$$\tau_\lambda = \frac{V_\lambda}{Q_\lambda} = \frac{6.25 \times 10^{-4} \text{ m}^3}{2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}} = 25 \text{ s} \quad (3.32)$$

$$\psi_\gamma^m = \frac{1}{\tau_\gamma} \frac{R_p^2}{\varepsilon_\sigma D_{eff,ref}} = \frac{(1 \times 10^{-3} \text{ m})^2}{(2.5 \text{ s})(0.4)(1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})} = 1 \quad (3.33)$$

$$\psi_{\lambda}^{in} = \frac{R_p^2}{\tau_{\lambda} \varepsilon_{\sigma} D_{eff, ref}} = \frac{(1 \times 10^{-3} m)^2}{(25 s)(0.4)(1 \times 10^{-6} m^2 s^{-1})} = 0.1 \quad (3.34)$$

$$\psi_{\lambda}^{\lambda\gamma} = \frac{A_{\lambda\gamma} k_{\lambda}^{\lambda\gamma} R_p^2}{V_{\lambda} \varepsilon_{\sigma} D_{eff, ref}} = \frac{(1.248 m^2)(2 \times 10^{-5} m s^{-1})(1 \times 10^{-3} m)^2}{(6.25 \times 10^{-4} m^3)(0.4)(1 \times 10^{-6} m^2 s^{-1})} = 0.1 \quad (3.35)$$

$$\psi_{\gamma}^{\lambda\gamma} = \frac{A_{\lambda\gamma} k_{\gamma}^{\lambda\gamma} R_p^2}{V_{\gamma} \varepsilon_{\sigma} D_{eff, ref}} = \frac{(1.248 m^2)(8.346 \times 10^{-5} m s^{-1})(1 \times 10^{-3} m)^2}{(2.604 \times 10^{-4} m^3)(0.4)(1 \times 10^{-6} m^2 s^{-1})} = 1 \quad (3.36)$$

$$\psi_{\lambda}^{\lambda\sigma} = \frac{A_{\lambda\sigma} k_{\lambda}^{\lambda\sigma} R_p^2}{\varepsilon_{\sigma} D_{eff, ref} V_{\lambda}} = \frac{(0.468 m^2)(4 \times 10^{-5} m s^{-1})(1 \times 10^{-3} m)^2}{(0.4)(1 \times 10^{-6} m^2 s^{-1})(6.25 \times 10^{-4} m^3)} = 0.0748 \quad (3.37)$$

$$m = \frac{k_{\gamma}^{\lambda\gamma}}{k_{\lambda}^{\lambda\gamma} K_{eq}} = \frac{\frac{1}{k_{\lambda}^{\lambda\gamma} K_{eq}}}{\frac{1}{k_{\gamma}^{\lambda\gamma}}} = \frac{8.346 \times 10^{-5} m s^{-1}}{(4 \times 10^{-5} m s^{-1})(0.2)} = 10 \quad (3.38)$$

$$Bi^{\lambda\sigma} = \frac{k_{\lambda}^{\lambda\sigma} R_p}{\varepsilon_{\sigma} D_{eff, ref}} = \frac{(4 \times 10^{-5} m s^{-1})(1 \times 10^{-3} m)}{(0.4)(1 \times 10^{-6} m^2 s^{-1})} = 0.1 \quad (3.39)$$

$$\Phi = \sqrt{\frac{k R_p^2}{\varepsilon_{\sigma} D_{eff}}} = \sqrt{\frac{(1.6)(1 \times 10^{-3} m)^2}{(0.4)(1 \times 10^{-6} m^2 s^{-1})}} = 2 \quad (3.40)$$

Para obtener los parámetros mostrados en la tabla 4.2 se usaron los siguientes datos:

R_p	$1 \times 10^{-3} m$		Área Volumétrica $\lambda - \gamma$	$1200 m^2 m^{-3}$
R_b	$6.25 \times 10^{-4} m$		Área Volumétrica $\lambda - \sigma$	$450 m^2 m^{-3}$
ε_σ	0.4		$A_{\lambda\gamma}$	$1.248 m^2$
ε_λ	0.6		$A_{\lambda\sigma}$	$0.468 m^2$
ε_γ	0.25		$k_\lambda^{\lambda\gamma}$	$2 \times 10^{-4} m s^{-1}$
ε_p	0.15		$k_\gamma^{\lambda\gamma}$	$8.346 \times 10^{-5} m s^{-1}$
V_σ	$1.562 \times 10^{-4} m^3$		$k_\lambda^{\lambda\sigma}$	$4 \times 10^{-4} m s^{-1}$
V_γ	$2.604 \times 10^{-4} m^3$		K_{eq}	2.08
V_λ	$6.25 \times 10^{-4} m^3$		k	0.4
V_{Total}	$1.04 \times 10^{-3} m^3$		Q_λ	$2.5 \times 10^{-5} m^3 s^{-1}$
Q_γ	$1.04 \times 10^{-4} m^3 s^{-1}$		Q_λ	$2.5 \times 10^{-4} m^3 s^{-1}$
D_{eff}	$1 \times 10^{-6} m^2 s^{-1}$		Q_λ	$2.5 \times 10^{-3} m^3 s^{-1}$

Tabla 3.3. Valores usados para calcular los parámetros adimensionales de la Tabla 4.2

Para obtener los números adimensionales de la Tabla 4.2 se llevo a cabo un procedimiento similar al mostrado en las ecuaciones (3.26) a (3.40) siendo diferentes los valores de K_{eq} , k y Q_λ este ultimo toma tres valores distintos.

Para obtener los parámetros mostrados en la tabla 4.3 se usaron los siguientes datos:

R_p	$1 \times 10^{-3} m$	Área Volumétrica $\lambda - \gamma$	$1200 m^2 m^{-3}$
R_b	$6.25 \times 10^{-4} m$	Área Volumétrica $\lambda - \sigma$	$450 m^2 m^{-3}$
ε_σ	0.4	$A_{\lambda\gamma}$	$1.248 m^2$
ε_λ	0.6	$A_{\lambda\sigma}$	$0.468 m^2$
ε_γ	0.25	$k_\lambda^{\lambda\gamma}$	$2 \times 10^{-4} m s^{-1}$
ε_p	0.15	$k_\gamma^{\lambda\gamma}$	$8.346 \times 10^{-5} m s^{-1}$
V_σ	$1.562 \times 10^{-4} m^3$	$k_\lambda^{\lambda\sigma}$	$4 \times 10^{-4} m s^{-1}$
V_γ	$2.604 \times 10^{-4} m^3$	K_{eq}	0.2
V_λ	$6.25 \times 10^{-4} m^3$	Q_λ	$2.5 \times 10^{-3} m^3 s^{-1}$
V_{Total}	$1.04 \times 10^{-3} m^3$	k	
Q_γ	$1.04 \times 10^{-4} m^3 s^{-1}$		
D_{eff}	$1 \times 10^{-6} m^2 s^{-1}$		

Tabla 3.4. Definiciones de los valores usados para calcular los parámetros adimensionales de la Tabla 4.3

En este caso cambian los valores de Q_λ , y K_{eq} .

Para obtener los parámetros mostrados en la tabla 4.4 a 4-6 se usaron los siguientes datos para todos los componentes:

R_p	$1 \times 10^{-3} m$		Área Volumétrica $\lambda - \gamma$	$1200 m^2 m^{-3}$
R_b	$6.25 \times 10^{-4} m$		Área Volumétrica $\lambda - \sigma$	$450 m^2 m^{-3}$
ε_σ	0.4		$A_{\lambda\gamma}$	$1.248 m^2$
ε_λ	0.6		$A_{\lambda\sigma}$	$0.468 m^2$
ε_γ	0.25		$k_\lambda^{\lambda\gamma}$	$2 \times 10^{-4} m s^{-1}$
ε_p	0.15		$k_\gamma^{\lambda\gamma}$	$8.346 \times 10^{-5} m s^{-1}$
V_σ	$1.562 \times 10^{-4} m^3$		$k_\lambda^{\lambda\sigma}$	$5.341 \times 10^{-3} m^{-1}$
V_γ	$2.604 \times 10^{-4} m^3$		K_{eq}	0.2
V_λ	$6.25 \times 10^{-4} m^3$			
V_{Total}	$1.04 \times 10^{-3} m^3$			
Q_λ	$2.5 \times 10^{-6} m^3 s^{-1}$			
Q_γ	$1.04 \times 10^{-4} m^3 s^{-1}$			
D_{eff}	$1 \times 10^{-6} m^2 s^{-1}$			

Tabla 3.5. Definiciones de los valores usados para calcular los parámetros adimensionales de la Tabla 4.4 a 4.6.

CAPITULO IV

RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al resolver los problemas planteados en los dos capítulos anteriores.

Los resultados obtenidos en esta investigación pueden ser clasificados en dos grupos:

1. Resultados analíticos y analíticos aproximados.
2. Resultados numéricos.

El primer grupo de resultados consiste en expresiones algebraicas que describen las concentraciones adimensionales de estado estacionario en el sistema, y, también de las expresiones algebraicas que describen la concentración adimensional en las tres fases cuando existe estado cuasi-estacionario en el catalizador poroso es decir cuando la derivada temporal de la Ecuación (2.13) es igual a cero. El segundo grupo de resultados está constituido por los obtenidos al evaluar numéricamente las soluciones analíticas, las analíticas aproximadas y, los obtenidos vía solución numérica.

El orden en el que se presentan los resultados es el siguiente:

1. Presentación de expresiones algebraicas del estado estacionario, cuasi-estacionario y transitorio en el caso de cinética de primer orden.
2. Breve análisis de algunas de las expresiones algebraicas analíticas.
3. Presentación y descripción de los resultados numéricos del estado estacionario, cuasi-estacionario y transitorio con cinética de primer orden y un componente
4. Presentación y descripción de los resultados numéricos del estado estacionario y transitorio y un componente con cinéticas de primer orden, Langmuir-Hinshelwood y de segundo orden

5. Presentación de resultados en el estado transitorio con dos y tres componentes y tres diferentes expresiones cinéticas.

Para fines de interpretación se presentará únicamente la solución analítica de estado estacionario y cuasi-estacionario con cinética de primer orden, la solución analítica aproximada con cinéticas no lineales en el estado estacionario y cuasi-estacionario donde participa un componente tiene la misma forma y por esta razón se remite al lector al Apéndice 5.

Estado estacionario con un solo componente y cinética de primer orden.

La solución analítica en este caso esta dada por las siguientes expresiones algebraicas:

$$U_\gamma = \frac{\kappa_1 (\psi_\gamma^{in} U_\gamma^{in}) + \kappa_3 (\psi_\lambda^{in} U_\lambda^{in})}{\kappa_1 \kappa_4 + \kappa_2 \kappa_3} \quad (4.1)$$

$$U_\lambda = \frac{\kappa_4 (\psi_\lambda^{in} U_\lambda^{in}) - \kappa_2 (\psi_\gamma^{in} U_\gamma^{in})}{\kappa_1 \kappa_4 + \kappa_2 \kappa_3} \quad (4.2)$$

$$U_\sigma(\xi) = \frac{Bi^{\lambda\sigma} \sinh(\Phi\xi)}{M \xi} U_\lambda \quad (4.3)$$

donde:

$$M = (\sinh(\Phi)(Bi^{\lambda\sigma} - \varepsilon_\sigma) + \varepsilon_\sigma \Phi \cosh(\Phi)) \quad (4.4)$$

$$\kappa_1 = \psi_\lambda^{in} - C_2 \psi_\lambda^{\lambda\sigma} + \psi_\lambda^{\lambda\sigma} - \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \quad (4.5)$$

$$\kappa_2 = -\frac{m}{1+m} \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \quad (4.6)$$

$$\kappa_3 = \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} \quad (4.7)$$

$$\kappa_4 = \psi_\gamma^{in} - \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{m}{1+m} + \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \quad (4.8)$$

$$C_2 = \frac{Bi^{\lambda\sigma}}{M} \sinh(\Phi) \quad (4.9)$$

Las Ecs. (4.1) a (4.3) describen la concentración adimensional en las fases líquida y gaseosa en el sistema en estado estacionario, las cuales dependen de las alimentaciones en el gas (U_γ^{in}), y, la alimentación en el líquido (U_λ^{in}). De acuerdo con las Ecs. (4.1) a (4.3) las concentraciones en las fases fluidas dependen de los tiempos de residencia del líquido y del gas debido a que los parámetros ψ_γ^{in} y ψ_λ^{in} dependen de estos. Por otro lado existe una dependencia de los efectos reactivos y las resistencias al transporte de masa que están agrupados en los parámetros κ_1 a κ_4 de acuerdo con las definiciones dadas en las ecuaciones (4.4) a (4.9). En el estado estacionario si el reactivo solamente se alimenta en la fase gaseosa a una tasa constante, entonces:

$$U_\gamma^{in} = 1 \quad (4.10)$$

$$U_\lambda^{in} = 0 \quad (4.11)$$

Ente este caso, las Ecs. (4.1) y (4.2) se reducen a:

$$U_\gamma = \frac{\kappa_1 \psi_\gamma^{in}}{\kappa_1 \kappa_4 + \kappa_2 \kappa_3} \quad (4.12)$$

$$U_\lambda = \frac{\kappa_2 \psi_\gamma^{in}}{\kappa_1 \kappa_4 + \kappa_3 \kappa_2} \quad (4.13)$$

Cuando en las ecuaciones (4.12) y (4.13)

$$\kappa_1 \kappa_4 \gg \kappa_2 \kappa_3 \quad (4.14)$$

la Ecuación (4.12) se reduce a

$$U_{\gamma} = \frac{\psi_{\gamma}^{in}}{\kappa_4} \quad (4.15)$$

La Ecuación (4.13) muestra que en los casos en los que el reactivo se alimenta en el gas y además la Ecuación (4.14) se cumple, los efectos de reacción no se pueden medir en la fase gaseosa, esto se debe a que la única constante que tiene información cinética (κ_1) (véase apéndices 2 y 3) no aparece en la Ec. (4.15). Por otra parte bajo las mismas circunstancias para la fase líquida se tiene

$$U_{\lambda} = \frac{\kappa_2 \psi_{\gamma}^{in}}{\kappa_1 \kappa_4} \quad (4.16)$$

La ecuación (4.16) indica que en el líquido los efectos de las resistencias al transporte de masa agrupados en las constantes κ_2 y κ_4 pueden enmascarar los efectos reactivos que están contenidos en κ_1 . Más importante aún, la ecuación (4.16) señala que bajo las condiciones que la Ecuación (4.15) es válida, la concentración adimensional en el seno del líquido es constante

Estado cuasi-estacionario en el catalizador poroso, con un componente y cinética lineal.

Bajo estas circunstancias el sistema se describe por las ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 U_{\lambda}(\tau) = & \frac{\mu_1 + \kappa_4}{\mu_1 - \mu_2} \left[\int_0^{\tau} \psi_{\lambda}^{in} e^{-\mu_1(\beta-\tau)} U_{\lambda}^{in}(\beta) d\beta - \frac{\kappa_2 \psi_{\gamma}^{in}}{(\mu_1 + \kappa_4)} \int_0^{\tau} e^{-\mu_1(\beta-\tau)} U_{\gamma}^{in}(\beta) d\beta \right] \\
 & + U_{\lambda 0} - \frac{\kappa_2 U_{\gamma 0}}{(\mu_1 + \kappa_4)} \\
 & + \frac{\mu_2 + \kappa_4}{\mu_2 - \mu_1} \left[\psi_{\lambda}^{in} \int_0^{\tau} e^{-\mu_2(\beta-\tau)} U_{\lambda}^{in}(\beta) d\beta - \frac{\kappa_2 \psi_{\gamma}^{in}}{(\mu_2 + \kappa_4)} \int_0^{\tau} e^{-\mu_2(\beta-\tau)} U_{\gamma}^{in}(\beta) d\beta \right] \\
 & + U_{\lambda 0} - \frac{\kappa_2 U_{\gamma 0}}{(\mu_2 + \kappa_4)}
 \end{aligned}
 \tag{4.17}$$

$$\begin{aligned}
 U_{\gamma}(\tau) = & \psi_{\gamma}^{in} \frac{\mu_1 + \kappa_1}{\mu_1 - \mu_2} \left[\int_0^{\tau} e^{-\mu_1(\beta-\tau)} U_{\gamma}^{in}(\beta) d\beta + \frac{\kappa_3 \psi_{\lambda}^{in}}{\psi_{\gamma}^{in} (\mu_1 + \kappa_1)} \int_0^{\tau} e^{-\mu_1(\beta-\tau)} U_{\lambda}^{in}(\beta) d\beta \right] \\
 & + \frac{U_{\gamma 0}}{\psi_{\gamma}^{in}} + \frac{U_{\lambda 0} \kappa_3}{\psi_{\gamma}^{in} (\mu_1 + \kappa_1)} \\
 & + \psi_{\gamma}^{in} \frac{\mu_2 + \kappa_1}{\mu_2 - \mu_1} \left[\int_0^{\tau} e^{-\mu_2(\beta-\tau)} U_{\gamma}^{in}(\beta) d\beta + \frac{\kappa_3 \psi_{\lambda}^{in}}{\psi_{\gamma}^{in} (\mu_2 + \kappa_1)} \int_0^{\tau} e^{-\mu_2(\beta-\tau)} U_{\lambda}^{in}(\beta) d\beta \right] \\
 & + \frac{U_{\gamma 0}}{\psi_{\gamma}^{in}} + \frac{U_{\lambda 0} \kappa_3}{\psi_{\gamma}^{in} (\mu_2 + \kappa_1)}
 \end{aligned}
 \tag{4.18}$$

$$U_o(\xi) = \frac{Bi^{\lambda\sigma}}{M} \frac{\sinh(\Phi \xi)}{\xi} U_{\lambda}(\tau)
 \tag{4.19}$$

donde:

$$\mu_1 = -\frac{\kappa_4 + \kappa_1}{2} + \frac{\sqrt{(\kappa_4 - \kappa_1)^2 - 4\kappa_2\kappa_3}}{2} \quad (4.20)$$

$$\mu_2 = -\frac{\kappa_4 + \kappa_1}{2} - \frac{\sqrt{(\kappa_4 - \kappa_1)^2 - 4\kappa_2\kappa_3}}{2} \quad (4.21)$$

En las Ecuaciones (4.17) a (4.21) las constantes referidas con la letra κ y un subíndice así como con la letra M están dadas por las Ecuaciones (4.4) a (4.9).

De acuerdo con la ecuación (4.17) y (4.18), y por los detalles que se muestran en el Apéndice 3 las constantes que aparecen en los términos exponenciales μ_1 y μ_2 deben de ser negativas, es decir la solución esta acotada. La interpretación de las ecuaciones (4.17) y (4.18) se puede llevar a cabo por medio de las funciones Green. A continuación se escribirá el significado de los términos que aparecen en las ecuaciones (4.17) a (4.19) con base en la interpretación de las funciones de Green.

$$\begin{aligned}
 U_\lambda(\tau) = & \frac{\mu_1 + \kappa_4}{\mu_1 - \mu_2} \left[\underbrace{\int_0^\tau \psi_\lambda^{in} e^{\mu_1(\tau-\beta)} \underbrace{U_\lambda^{in}(\beta)}_{\text{Fuente}} d\beta - \frac{\kappa_2 \psi_\gamma^{in}}{(\mu_1 + \kappa_4)} \int_0^\tau e^{\mu_1(\tau-\beta)} \underbrace{U_\gamma^{in}(\beta)}_{\text{Fuente}} d\beta}_{\text{Respuesta al tiempo } \tau \text{ en la fase líquida debida a un impulso en el tiempo } \beta} \right. \\
 & + \underbrace{U_{\lambda 0} - \frac{\kappa_2 U_{\gamma 0}}{(\mu_1 + \kappa_4)}}_{\text{Respuesta causada por las condiciones iniciales}} \left. \right] \\
 & + \frac{\mu_2 + \kappa_4}{\mu_2 - \mu_1} \left[\underbrace{\psi_\lambda^{in} \int_0^\tau e^{\mu_2(\tau-\beta)} \underbrace{U_\lambda^{in}(\beta)}_{\text{Fuente}} d\beta - \frac{\kappa_2 \psi_\gamma^{in}}{(\mu_2 + \kappa_4)} \int_0^\tau e^{\mu_2(\tau-\beta)} \underbrace{U_\gamma^{in}(\beta)}_{\text{Fuente}} d\beta}_{\text{Respuesta en el tiempo } \tau \text{ en la fase líquida debida a un impulso en el tiempo } \beta} \right. \\
 & + \underbrace{U_{\lambda 0} - \frac{\kappa_2 U_{\gamma 0}}{(\mu_2 + \kappa_4)}}_{\text{Respuesta causada por las condiciones iniciales}} \left. \right] \quad (4.22)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
U_{\gamma}(\tau) = & \psi_{\gamma}^{in} \frac{\mu_1 + \kappa_1}{\mu_1 - \mu_2} \left[\underbrace{\int_0^{\tau} e^{\mu_1(\tau-\beta)} U_{\gamma}^{in}(\beta) d\beta + \frac{\kappa_3 \psi_{\lambda}^{in}}{\psi_{\gamma}^{in}(\mu_1 + \kappa_1)} \int_0^{\tau} e^{\mu_1(\tau-\beta)} U_{\lambda}^{in}(\beta) d\beta}_{\text{Respuesta al tiempo } \tau \text{ en la fase gas debida a un impulso en el tiempo } \beta} \right. \\
& \left. + \underbrace{\frac{U_{\gamma 0}}{\psi_{\gamma}^{in}} + \frac{U_{\lambda 0} \kappa_3}{\psi_{\gamma}^{in}(\mu_1 + \kappa_1)}}_{\text{Respuesta causada por las condiciones iniciales}} \right] \\
+ \psi_{\gamma}^{in} \frac{\mu_2 + \kappa_1}{\mu_2 - \mu_1} & \left[\underbrace{\int_0^{\tau} e^{\mu_2(\tau-\beta)} U_{\gamma}^{in}(\beta) d\beta + \frac{\kappa_3 \psi_{\lambda}^{in}}{\psi_{\gamma}^{in}(\mu_2 + \kappa_1)} \int_0^{\tau} e^{\mu_2(\tau-\beta)} U_{\lambda}^{in}(\beta) d\beta}_{\text{Respuesta al tiempo } \tau \text{ en la fase gas debida a un impulso en el tiempo } \beta} \right. \\
& \left. + \underbrace{\frac{U_{\gamma 0}}{\psi_{\gamma}^{in}} + \frac{U_{\lambda 0} \kappa_3}{\psi_{\gamma}^{in}(\mu_2 + \kappa_1)}}_{\text{Respuesta causada por las condiciones iniciales}} \right]
\end{aligned} \tag{4.23}$$

$$U_{\sigma}(\xi) = \underbrace{\frac{Bi^{\lambda \sigma}}{M}}_{\text{Influencia de los efectos reactivos y de transporte}} \underbrace{\frac{\sinh(\Phi \xi)}{\xi}}_{\xi} \underbrace{U_{\lambda}(\tau)}_{\text{Influencia de la concentración en la fase liquida}} \tag{4.24}$$

Un caso que merece un análisis es aquel en el que no existe alimentación de reactivo en la fase liquida solamente se alimenta reactivo en la fase gaseosa, en este caso las expresiones dadas por las ecuaciones (4.17)-(4.19) se reducen a las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}
U_{\lambda}(\tau) = & \frac{\mu_1 + \kappa_4}{\mu_1 - \mu_2} \left[-\frac{\kappa_2 \psi_{\gamma}^{in}}{(\mu_1 + \kappa_4)} \int_0^{\tau} e^{\mu_1(\tau-\beta)} U_{\gamma}^{in}(\beta) d\beta + U_{\lambda 0} - \frac{\kappa_2 U_{\gamma 0}}{(\mu_1 + \kappa_4)} \right] \\
& + \frac{\mu_2 + \kappa_4}{\mu_2 - \mu_1} \left[-\frac{\kappa_2 \psi_{\gamma}^{in}}{(\mu_2 + \kappa_4)} \int_0^{\tau} e^{\mu_2(\tau-\beta)} U_{\gamma}^{in}(\beta) d\beta + U_{\lambda 0} - \frac{\kappa_2 U_{\gamma 0}}{(\mu_2 + \kappa_4)} \right]
\end{aligned} \tag{4.25}$$

$$\begin{aligned}
U_{\gamma}(\tau) = & \psi_{\gamma}^{in} \frac{\mu_1 + \kappa_1}{\mu_1 - \mu_2} \left[\int_0^{\tau} e^{\mu_1(\tau-\beta)} U_{\gamma}^{in}(\beta) d\beta + \frac{U_{\gamma 0}}{\psi_{\gamma}^{in}} + \frac{U_{\lambda 0} \kappa_3}{\psi_{\gamma}^{in} (\mu_1 + \kappa_1)} \right] \\
& + \psi_{\gamma}^{in} \frac{\mu_2 + \kappa_1}{\mu_2 - \mu_1} \left[\int_0^{\tau} e^{\mu_2(\tau-\beta)} U_{\gamma}^{in}(\beta) d\beta + \frac{U_{\gamma 0}}{\psi_{\gamma}^{in}} + \frac{U_{\lambda 0} \kappa_3}{\psi_{\gamma}^{in} (\mu_2 + \kappa_1)} \right]
\end{aligned} \quad (4.26)$$

$$U_{\sigma}(\xi) = \frac{Bi^{\lambda\sigma}}{M} \frac{\sinh(\Phi\xi)}{\xi} U_{\lambda}(\tau) \quad (4.27)$$

Las ecuaciones (4.25) y (4.26) muestran que las concentraciones adimensionales en la fase líquida y gaseosa dependen de una manera complicada de las concentraciones adimensionales iniciales de reactivo en el gas y el líquido, de las resistencias al transporte y de la velocidad de reacción. El perfil cuasi-estacionario de concentración adimensional en el sólido poroso dado por la Ecuación (4.27) muestra la dependencia temporal de la concentración adimensional en la fase líquida y de la resistencia al transporte en la interfase liquido-sólido. Las resistencias al transporte de masa, tiempos característicos y efectos de la velocidad de reacción están ahora agrupados en las constantes μ_2 , μ_1 y κ_1 a κ_4 . Con base en las ecuaciones (4.17) a (4.19), se puede decir que es complicado distinguir con claridad en las fases fluidas lo que ocurre en el interior del catalizador poroso, esto, se debe fundamentalmente a la dependencia complicada de los parámetros que contienen información cinética (p.ej: μ_1 , μ_2 , y κ_1) con otros parámetros tales como los tiempos característicos, una manera de aclarar la dependencia es dar valores a los parámetros para hacer más evidente la dependencia las variables, lo cual se realiza posteriormente con simulaciones. Otro caso importante es aquel en el cual no existe alimentación de reactivo en las fases líquida y gas, sin embargo existe una operación por lotes, es decir se carga al reactor inicialmente reactivo en la fase líquida y gaseosa, se puede demostrar (véase Apéndice 6) para este caso que:

$$U_{\lambda}(\tau) = U_{\lambda 0} \quad (4.28)$$

$$U_\gamma(\tau) = U_{\gamma 0} \quad (4.29)$$

$$U_\sigma(\xi) = \frac{Bi^{\lambda\sigma}}{M} \frac{\sinh(\Phi\xi)}{\xi} U_{\lambda 0} \quad (4.30)$$

Las ecuaciones (4.28) a (4.30), dicen que cuando no existe una corriente de alimentación de reactivo en ninguna de las fases (líquida y/o gaseosa), es decir no existe ninguna perturbación, el sistema se mantiene en el valor de las concentraciones iniciales, siendo estos igual a una constante, por lo tanto la aproximación del estado cuasi-estacionario en el catalizador poroso no es válida para describir sistemas experimentales que operen por lotes ya que estos jamás están en estado estacionario. Un caso similar al primero es cuando se alimenta reactivo en la fase líquido y gas en este caso los perfiles de concentración están dados por las ecuaciones (4.22) a (4.25).

A continuación se presentan algunos resultados obtenidos al evaluar las expresiones dadas por las ecuaciones (4.1) a (4.3), donde se usó como se mencionó previamente una cinética lineal, se presenta el caso en el cual solo existe una alimentación de reactivo en la fase gaseosa.

Tabla 4.1 Parámetros estado estacionarios del sistema con cinética de primer orden y un solo componente en función del coeficiente de transferencia de masa en la interfase líquido gas en el líquido

ψ_λ^{in}	0.1	$\psi_\gamma^{\lambda\gamma}$	1
ϵ_σ	0.4	m	$\frac{1}{\psi_\lambda^{\lambda\gamma}}$
$\psi_\lambda^{\lambda\gamma}$	1	U_λ^{in}	0
ψ_γ^{in}	1	U_γ^{in}	1

La Tabla (4.1) muestra los parámetros usados en la obtención de los estados estacionarios con cinética de primer orden y un componente, estos parámetros representan la situación física en la que la principal resistencia al transporte de masa se encuentra en la interfase líquido-sólido poroso la cual está representada por el parámetro m , y $\psi_\lambda^{\lambda\gamma}$ y el caso es representativo del seguimiento del consumo de hidrógeno como si fuera único reactivo en la reacción de hidrodesulfuración.

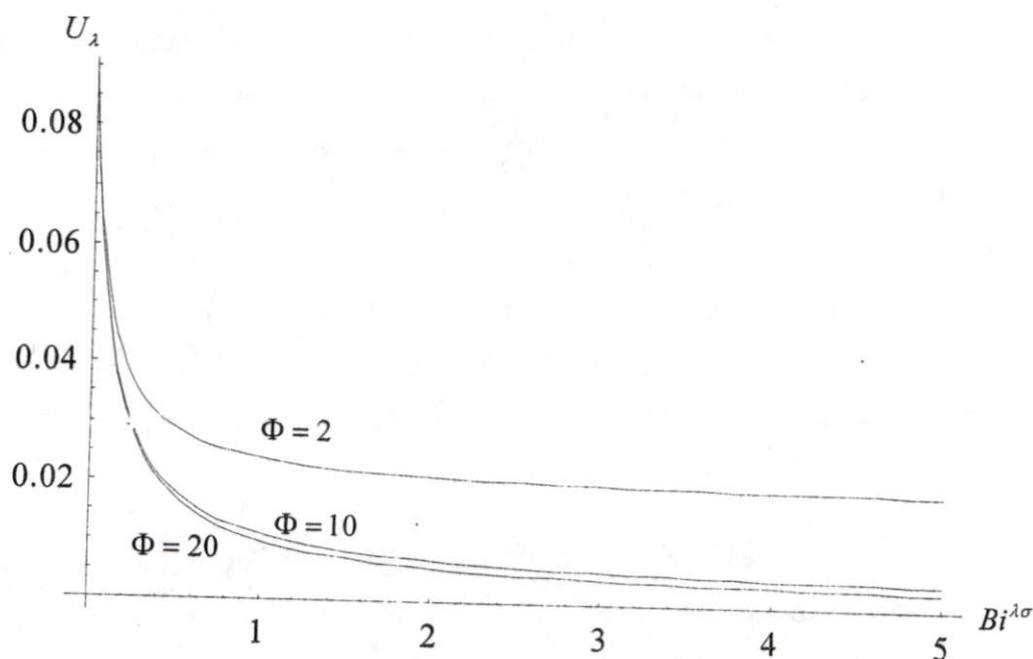


Figura 4.1 Estados estacionarios de la concentración adimensional en líquido con cinética de primer orden y un compuesto a diferentes valores del módulo de Thiele, los parámetros se indican en la tabla 4.1

La figura 4.1 muestra las concentraciones de único reactivo en el seno del líquido en el estado estacionario como función del número de Biot, los parámetros usados en la obtención de ésta se muestran en la Tabla 4.1, se usó en este caso una cinética de primer orden. Como puede observarse éste es un caso representativo de cuando existen limitaciones de transporte en la película líquida de la interfase líquido catalizador poroso porque los tiempos de contacto son cortos comparados con el tiempo de difusión del reactivo en el catalizador poroso. De acuerdo con la Figura 4.1, la concentración

adimensional en el líquido del único compuesto (reactivo) es menor a medida que aumenta el número de Thiele. También se observa en la Figura 4.1 que a medida que crecen ambos el número de Biot y el número de Thiele la disminución en la concentración adimensional es mas evidente, sin embargo existe una zona en la cual los cambios son más pronunciados, es decir la pendiente es mucho mayor, dicha zona se encuentra en números de Biot de entre 0 y 1 después de esta zona los cambios de concentración adimensional ya no son muy importantes.

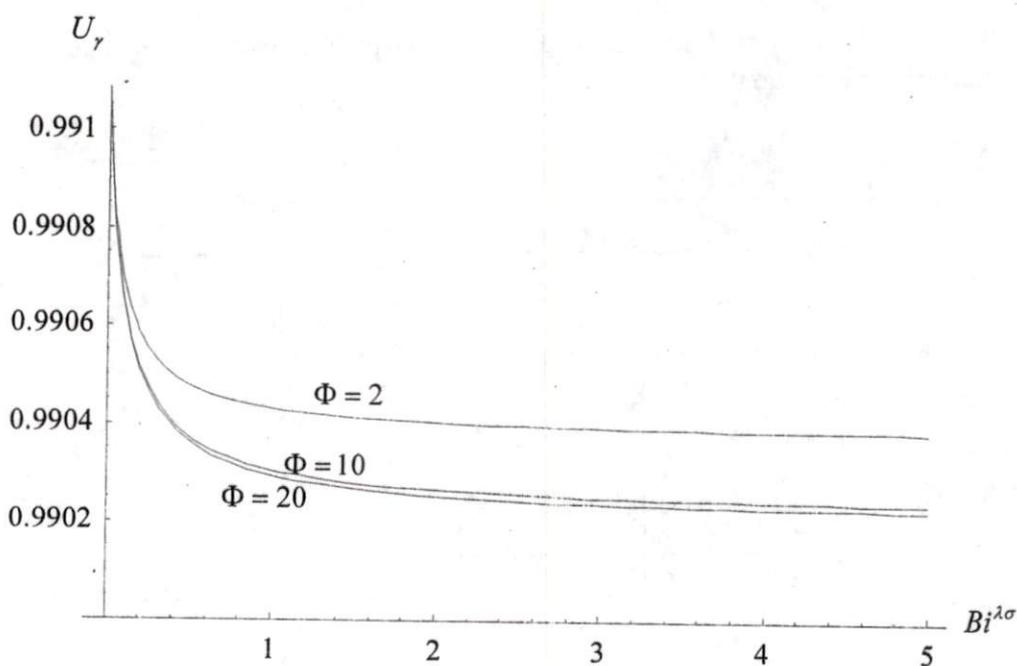


Figura 4.2 Estados estacionarios con cinética de primer orden y un compuesto a diferentes valores del modulo de Thiele, los parámetros se indican en la tabla 4.1

En la Figura 4.2 se observa la concentración adimensional de estado estacionario de reactivo en la fase gas en el estado estacionario como función del número de Biot, en la Figura 4.2 se observa que en la fase gaseosa no es posible distinguir los cambios de concentración adimensional del componente clave a menos que se tenga un error menor del 0.01% la Figura (4.2) muestra además el caso de baja tasa de transferencia de masa de la fase gaseosa a la fase líquida aquí los efectos de la reacción en la concentración adimensional de la fase gaseosa son para todos fines prácticos despreciables, también se

observa un comportamiento muy similar al de la figura (4.1). Un aspecto importante que se puede notar en la Figura (4.2) es que bajo estas circunstancias el sistema se puede modelar sin la dinámica de concentración adimensional en la fase gaseosa.

A continuación se muestran los parámetros usados al evaluar la solución analítica del estado cuasi-estacionario y en la resolución del estado transitorio con una cinética de primer orden.

Tabla 4.2 Parámetros del estado cuasi-estacionario y transitorio del sistema con cinética de primer orden y un componente

ψ_{λ}^{in}	0.1	ε_{σ}	0.4
$\psi_{\lambda}^{\lambda\sigma}$	1	$U_{\lambda 0}$	0
m	1	$U_{\gamma 0}$	0
$\psi_{\lambda}^{\lambda\gamma}$	1	$U_{\sigma 0}$	0
ψ_{γ}^{in}	1	U_{λ}^{in}	0
$\psi_{\gamma}^{\lambda\gamma}$	-	U_{γ}^{in}	1
$Bi^{\lambda\sigma}$	1	Φ	1

La Tabla 4.2 muestra los parámetros usados en el caso del estado cuasi-estacionario en el catalizador poroso y transitorio con cinética de primer orden, estos parámetros representan la situación en donde el transporte de masa en la interfase gas-líquido se puede o no favorecer por el tiempo de residencia del líquido, también representan las limitaciones de transporte de masa que pueden existir cuando el volumen del líquido en el interior del sistema es menor comparado con el volumen del gas en el interior del sistema. Otra interpretación que se puede dar a esta simulación es la siguiente: p.ej cuando $\psi_{\lambda}^{in} = 0.1$ se tiene mayor resistencia difusional en el interior del catalizador poroso, (diámetro de partícula grande), a medida que aumenta ψ_{λ}^{in} disminuye la resistencia difusiva en el

catalizador poroso. A continuación se muestran las Figuras obtenidas evaluando la solución analítica con los parámetros de la Tabla (4.2), físicamente los términos que se suponen igual a cero son : $U_{\lambda 0}$, la concentración adimensional inicial del reactivo en la fase líquida, $U_{\gamma 0}$ la concentración adimensional inicial de reactivo en la fase gaseosa, $U_{\sigma 0}$ la concentración adimensional inicial de reactivo en el catalizador poroso, U_{λ}^{in} es la concentración adimensional de reactivo en la corriente líquida, este caso representa cuando solamente se alimenta reactivo en la corriente gaseosa y no existe reactivo en el tiempo inicial.

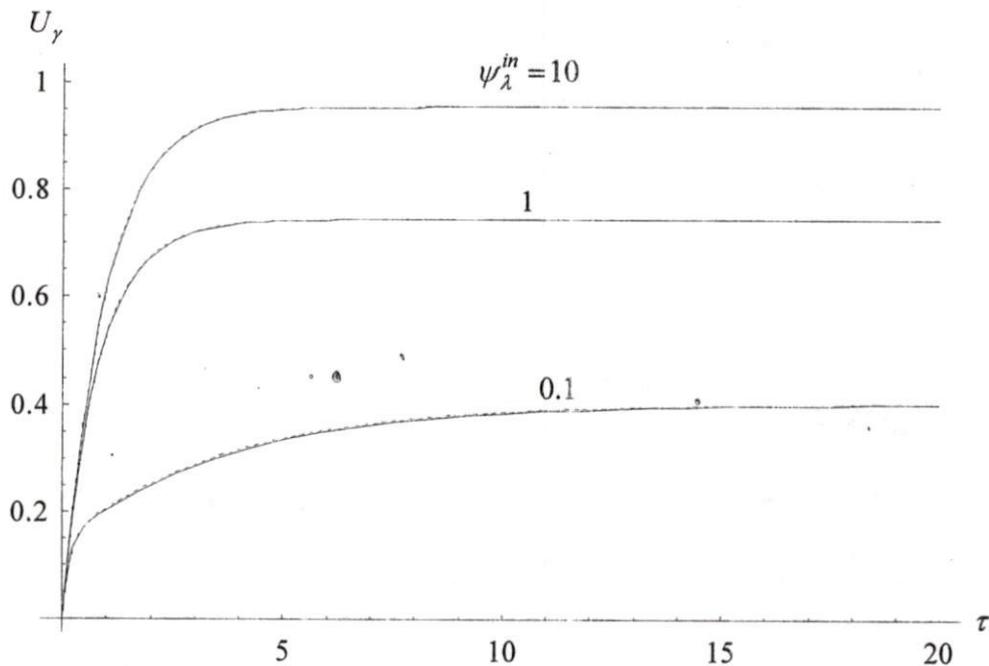


Figura 4.3 Estados transitorio (—) y cuasiestacionario (----) de la concentración en la fase gas de reactivo con cinética de primer orden y un compuesto, los parámetros fijos se indican en la Tabla 4.2, y el parámetro que se varía se indican en esta Figura.

De acuerdo con esta Figura 4.3, la aproximación del estado cuasiestacionario es satisfactoria para describir la dinámica de la concentración adimensional de la fase líquida, también se observa que a medida que crece el parámetro ψ_{λ}^{in} la concentración

adimensional aumenta es decir a menor tiempo de contacto entre el gas y el líquido disminuye la transferencia de masa de reactivo de la fase gas a la fase líquida, también en la Figura 4.3., se observan tres zonas con distinta pendiente como en el caso en que $\psi_{\lambda}^{in} = 0.1$, una zona de tiempos cortos es en donde el sistema es más sensible a las entradas y salidas de reactivo por flujo (pendiente más grande) , otra zona de transición en donde disminuye la importancia del transporte de reactivo por flujo y empiezan a ser importante los cambios por el transporte de masa en las interfases (pendiente mediana) y finalmente en donde ya no existen cambios (pendiente igual a cero) que es el estado estacionario y en donde el transporte de masa esta dominado completamente por las resistencia en la interfase líquido-gas.

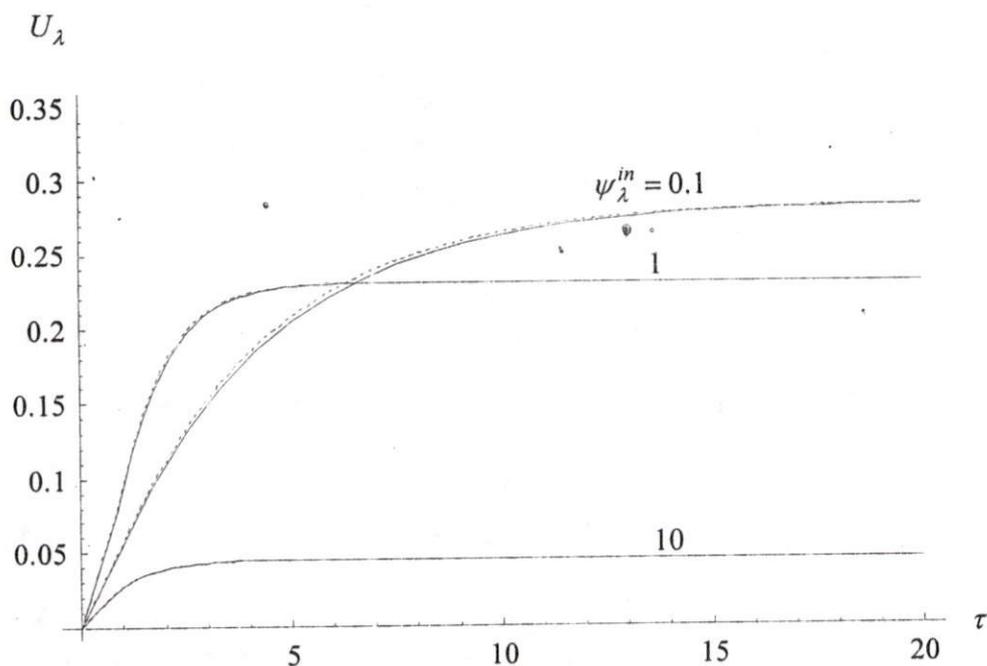


Figura 4.4 Estados transitorio (—) y cuasiestacionario (----) de la concentración en la fase líquida de reactivo con cinética de primer orden y un compuesto, los parámetros fijos se indican en la Tabla 4.2, y el parámetro que se varía se indican en esta Figura.

La Figura 4.4 muestra los perfiles temporales de concentración adimensional del reactivo en la fase líquida con cinética de primer orden en estado transitorio y cuasiestacionario en el catalizador poroso, como puede observarse en la fase líquida la aproximación del estado cuasi-estacionario al igual que en el perfil temporal de concentración adimensional de reactivo en la fase gaseosa mostrado en la Figura 4.3 también es satisfactoria, la Figura 4.4 dice que a medida que el tiempo de residencia del líquido aumenta en un orden de magnitud se favorece la transferencia de masa de reactivo hacia la fase líquida, la Figura (4.4) no esta en contradicción con lo que se ve en la Figura (4.3) la razón es que existe una interdependencia entre las concentraciones de reactivo en las fases fluidas, sin embargo es importante señalar que debido a las limitaciones dadas por el equilibrio en la interfase la concentración de la fase líquida depende fuertemente de la concentración en la fase gaseosa. Al igual que en la Figura (4.4) existen tres zonas con diferentes pendientes sin embargo en este caso todas son menores con respecto a las de la Figura (4.3). El punto de intersección no tiene un significado especial.

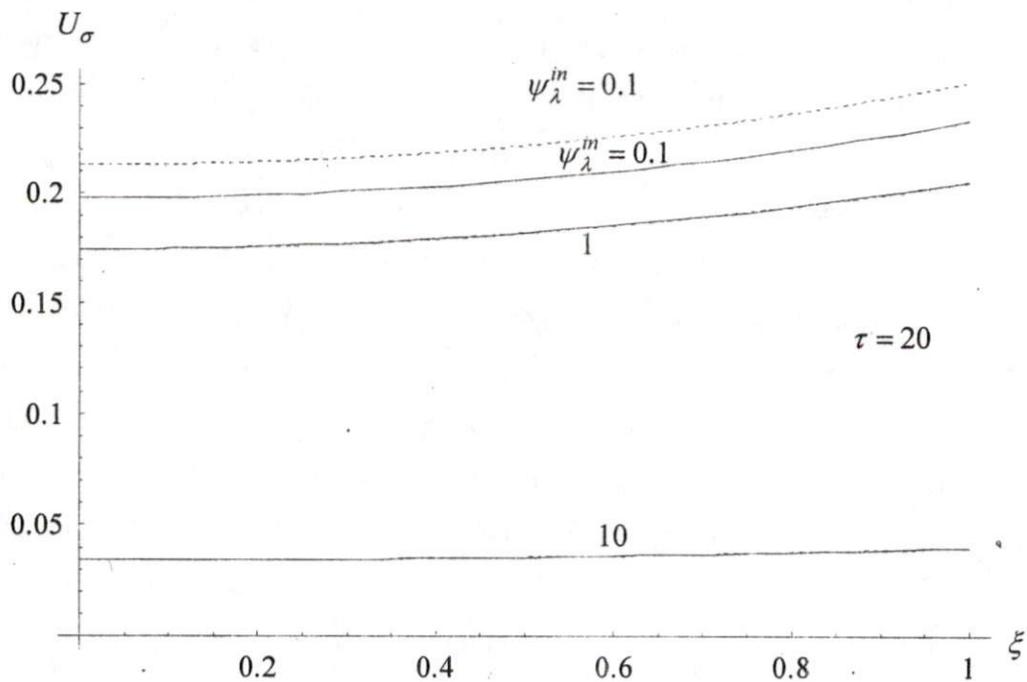


Figura 4.5 Perfil de concentración transitorio (—) y cuasi-estacionario (----) en el sólido poroso con cinética de primer orden y un solo compuesto, los parámetros fijos se indican en la Tabla 4.2, y el parámetro que se varia se indica en esta Figura.

La Figura (4.5) muestra el perfil de concentración adimensional en el catalizador poroso a un tiempo adimensional $\tau = 20$, es decir a un tiempo cercano al estado estacionario en esta pseudo fase. La Figura (4.5) también muestra la influencia del tiempo de residencia del líquido en el perfil de concentración en el catalizador poroso, debido a que el parámetro ψ_λ^{in} es una función inversa del tiempo de residencia del líquido en el caso en que $\psi_\lambda^{in} = 10$ no existe una situación favorable a la transferencia de masa en la interfase gas-líquido se tienen concentraciones bajas de reactivo en el catalizador. Lo que también representa la Figura 4.5 es la comparación de perfiles con diferentes diámetros de partículas. A diferencia de las Figuras (4.3) y (4.4), se observa que la aproximación del estado cuasi-estacionario es buena solo cuando $\psi_\lambda^{in} > 1$.

Estados estacionarios con cinéticas no lineales.

Tabla 4.3 Parámetros de estados estacionarios usando tres distintas expresiones cinéticas con un compuesto

ε_{σ}	0.4	m	10
ψ_{λ}^{in}	10	U_{λ}^{in}	0
$\psi_{\lambda}^{\lambda\sigma}$	$Bi^{\lambda\sigma} = \psi_{\lambda}^{\lambda\sigma}$	U_{γ}^{in}	1
$\psi_{\lambda}^{\lambda\gamma}$	1	k_1	0.05
ψ_{γ}^{in}	1	k_2	$1 + k_1$
$\psi_{\gamma}^{\lambda\gamma}$	1		

La Tabla 4.3 muestra los parámetros usados en la solución del problema de estado estacionario para el caso de un compuesto y cinéticas no lineales. Los parámetros de la Tabla 4.3 representan la situación en donde la transferencia de masa esta limitada por el tiempo de contacto entre el la fase gaseosa y líquida reflejándose en el valor del parámetro ψ_{λ}^{in} , el cual indica que el tiempo característico de difusión del reactivo en la pastilla catalítica porosa es diez veces mayor que el tiempo de residencia del reactivo en la fase líquida mientras algunos de los parámetros restantes tales como $\psi_{\lambda}^{\lambda\sigma}$, y $\psi_{\gamma}^{\lambda\gamma}$ indican que los tiempos de transporte en las interfases líquido-sólido y líquido-gas son igual a la velocidad de difusión del reactivo en el catalizador poroso, lo mismo puede decirse para el valor del parámetro ψ_{γ}^{in} , un comportamiento que se espera es que la dinámica esté controlada por las altas velocidades de entrada y salida de reactivo en la fase líquida y por esta razón probablemente los efectos reactivos no podrán observarse en las fases fluidas, resumiendo la simulación es representativa del caso en que el paso limitante esta en la interfase líquido gas en el lado del líquido.

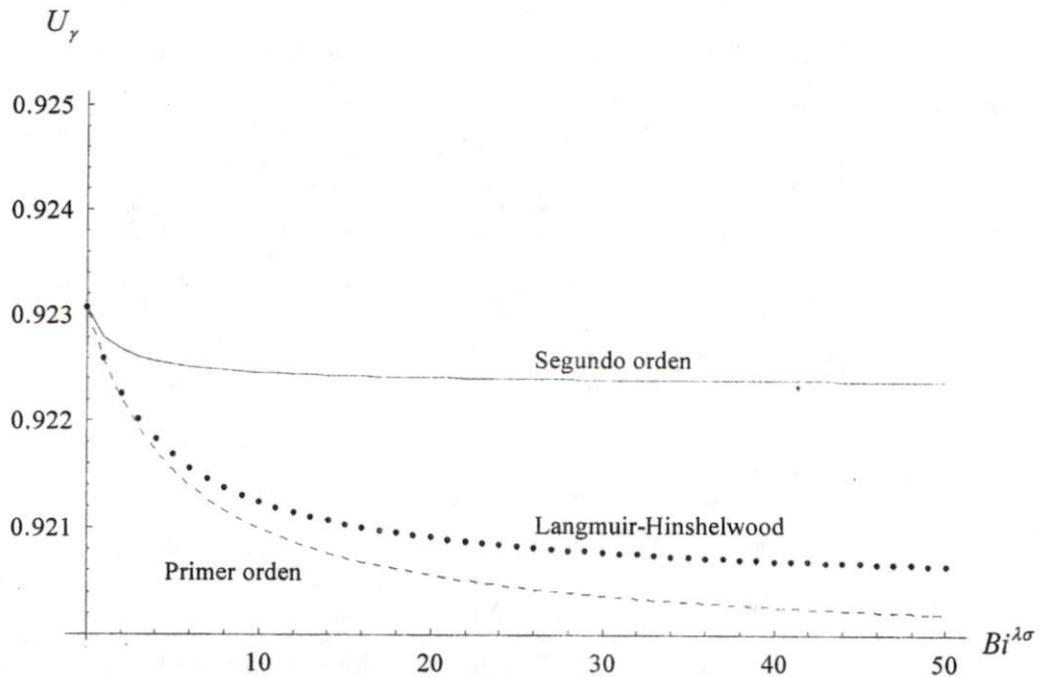


Figura 4.6 Estados estacionarios de la concentración en la fase gas con cinética de primer orden (---), Langmuir (***) y segundo orden (—) y un compuesto, los parámetros fijos se indican en la Tabla 4.3.

A diferencia de la Figura (4.1) y (4.2) en la Figura (4.6) se usaron diferentes expresiones cinéticas, lo que se observa aquí es un comportamiento muy similar al observado en las Figuras (4.1) y (4.2). Lo que dice la Figura (4.6) a simple vista es que no es posible distinguir cual es la cinética si el error es mayor de 0.1%, la escala empleada es lo que permite distinguir los valores de concentración adimensional de acuerdo a la expresión cinética empleada. Cuando existe mayor resistencia a la transferencia de masa en la interfase líquido-sólido ($Bi^{\lambda\sigma} < 1$) los valores de concentración adimensional en la fase gaseosa obtenidos con cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood y de primer orden son los mismos, conforme disminuye la resistencia a la transferencia de masa en la interfase líquido-sólido es decir aumenta el valor de $Bi^{\lambda\sigma}$ comienza a notarse una clara diferencia de concentración adimensional entre la cinética de segundo orden con la de Langmuir-

Hinshelwood y de primer orden sin embargo la diferencia no es muy grande entre estas dos últimas.

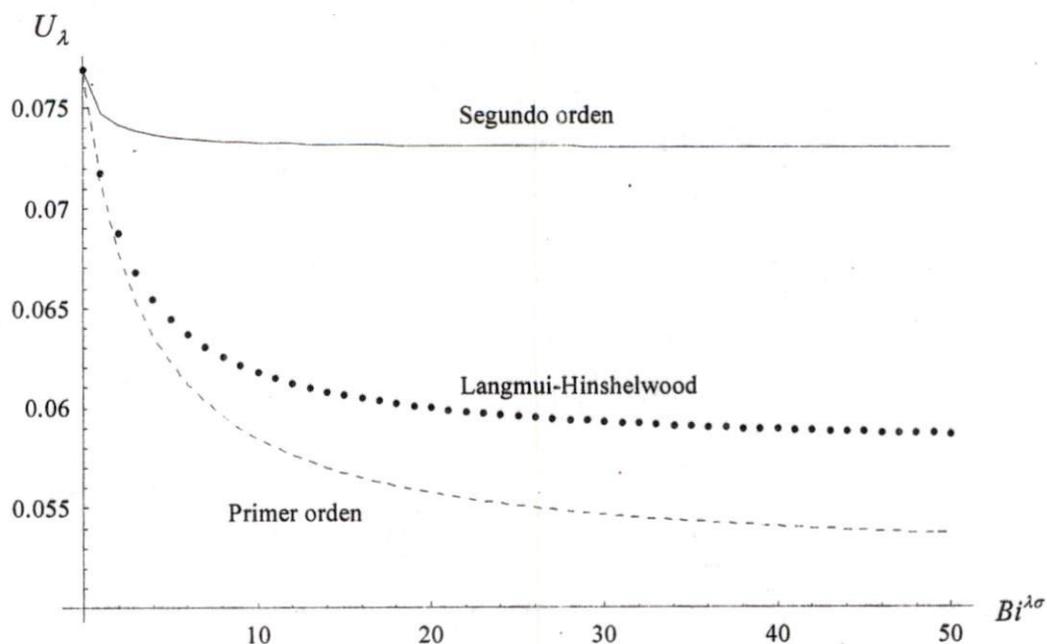


Figura 4.7 Estados estacionarios de la concentración en la fase líquida con cinética de primer orden (---), Langmuir (***) y segundo orden (—) y un compuesto, los parámetros fijos se indican en la Tabla 4.3.

La Figura 4.7 muestra las concentraciones adimensionales de estado estacionario en la fase líquida como función del número de Biot, en este caso también se usaron tres distintas cinéticas. En la Figura 4.7 se observa que para todos fines prácticos los valores de las concentraciones adimensionales con tres distintas cinéticas son indistinguibles debido a que las diferencias entre éstas son del orden de magnitud de 10^{-3} . Las figuras 4.6 y 4.7 son un ejemplo de la situación que se presenta cuando en estado estacionario controla el transporte de masa en la interfase líquido-gas.

Tabla 4.4 Parámetros de estado transitorio y cuasiestacionario del sistema con cinética de primer orden, segundo orden y del tpo Langmuir en el sistema participa un componente (reactivo)

ψ_{λ}^{in}	0.01
$\psi_{\lambda}^{\lambda\sigma}$	10
m	1
$\psi_{\lambda}^{\lambda\gamma}$	1
ψ_{γ}^{in}	1
$\psi_{\gamma}^{\lambda\gamma}$	1
$Bi^{\lambda\sigma}$	10
ε_{σ}	0.4
$U_{\lambda 0}$	0
$U_{\gamma 0}$	0
$U_{\sigma 0}$	0
U_{λ}^{in}	$1 + \tau \text{ Sen}(10 \tau)$
U_{γ}^{in}	$3 + \tau \text{ Sen}(10 \tau)$
k_2	0.5
k_1	0.5

La Tabla 4.4 muestra los parámetros usados en la simulación del estado transitorio y cuasiestacionario en el caso donde se alimenta reactivo en la fase gaseosa y en la fase líquida siendo esta última oscilatoria en la variable tiempo adimensional, también en la Tabla 4.4 se representa el caso en el que la concentración adimensional de reactivo en el tiempo adimensional inicial es igual a cero en todas las fases presentes ($U_{\lambda 0} = 0, U_{\gamma 0} = 0, U_{\sigma 0} = 0$), este es un caso en el que las resistencias en las interfases líquido-gas y líquido-sólido no son muy significativas

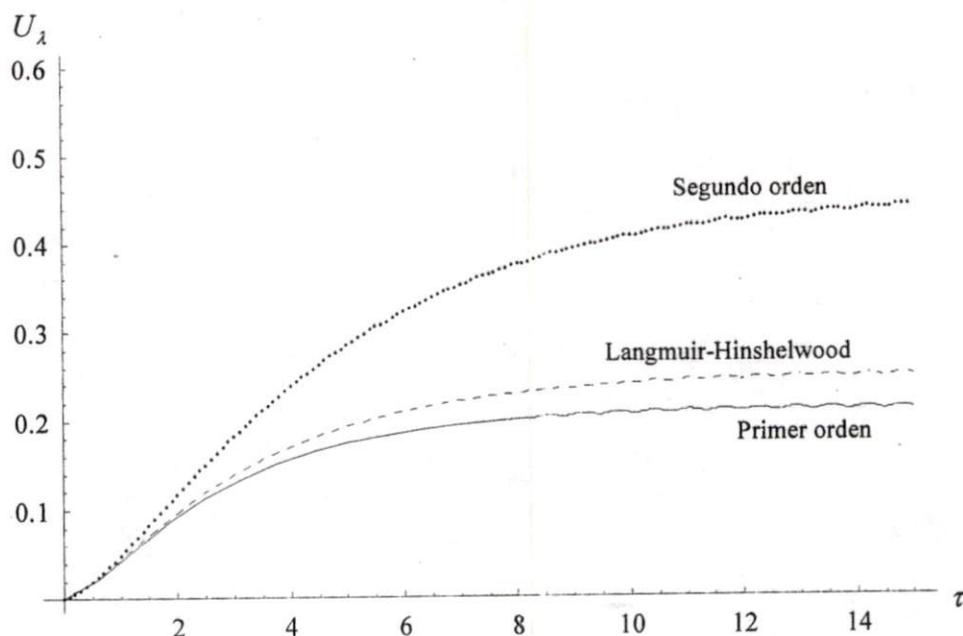


Figura 4.8 Estado transitorio y cuasi-estacionario de la concentración en la fase líquida con cinética de primer orden (—), Langmuir (---) y segundo orden (····) y un compuesto, los parámetros fijos se indican en la Tabla 4.4, y el parámetro que se varía se indica en esta Figura.

De acuerdo con la Figura 4.8 no existe marcada influencia del tipo de alimentación de reactivo en la fase líquida o gas en el perfil de concentración adimensional para el reactivo en la fase líquida a pesar de que es una fuerte perturbación. Como se ve en la Figura (4.8) existen también tres diferentes zonas: a tiempos adimensionales cortos ($0 \leq \tau \leq 1$) en donde no se distingue la cinética del catalizador poroso esto se debe al comportamiento funcional similar de las tres relaciones constitutivas a bajas concentraciones, a tiempos adimensionales cuyo intervalo es $1 \leq \tau \leq 8$ en donde hay una clara diferencia entre la cinética de segundo orden con las cinéticas de Langmuir-Hinshelwood y de primer orden cuyas curvas están más cercanas, y a tiempos adimensionales $\tau \geq 8$ en donde el sistema tiende al estado estacionario. A diferencia de la Figura 4.9, en la figura 4.8 se aprecian una clara diferencia en las curvas obtenidas con tres distintas cinéticas

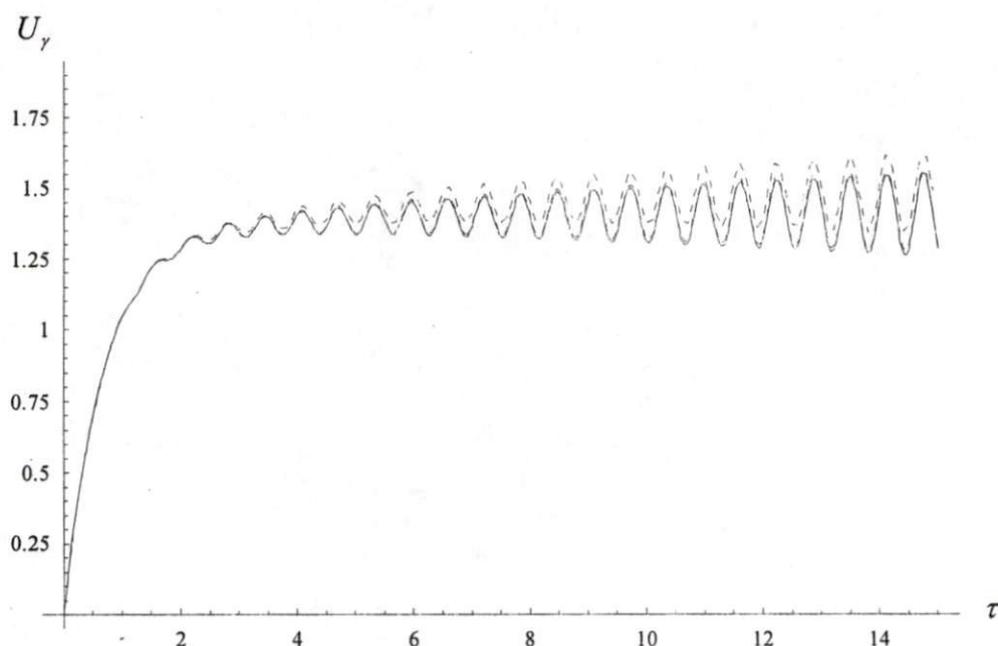


Figura 4.9 Estados transitorio y cuasiestacionario de la concentración en la fase líquida con cinética de primer orden (—), Langmuir (----) y segundo orden (····) y un solo compuesto, los parámetros fijos se indican en la Tabla 4.4, y el parámetro que se varia se indica en esta Figura.

La Figura (4.9) a diferencia de la Figura (4.8) muestra que en la fase gaseosa los perfiles de concentración adimensional se superponen es decir si se llevarán a cabo mediciones en la fase gaseosa no es posible distinguir la cinética del catalizador poroso, otra diferencia con la Figura (4.8) es que existe una fuerte influencia de la alimentación de reactivo (oscilatoria) en la evolución temporal de la concentración adimensional de la fase gaseosa sin embargo, no es posible distinguir bajo estas circunstancias en ésta fase cual es la expresión cinética, el motivo de que sea más notoria la influencia de la alimentación oscilatoria en la fase gaseosa es en la única fase en donde se alimenta reactivo.

Simulaciones con dos componentes

A continuación se presentan las simulaciones del mismo caso general presentado en las ecuaciones (2.1) a (2.11) con $i=1,2$.

La reacción química se puede representar mediante la siguiente ecuación química.



Los parámetros usados en las simulaciones se muestran en la Tabla 4.5. En este caso se usaron tres diferentes relaciones constitutivas para la cinética, una de primer orden con respecto al componente A , una del tipo Langmuir-Hinshelwood, y una cinética de segundo orden con respecto al componente A , las cinéticas se muestran después de la Tabla 4.5. En las figuras 4.10-4.13 se muestran los resultados de las simulaciones.

Los coeficientes estequiométricos son:

$$v_A = 1$$

$$v_B = 0.5$$

:

$$v_C = 1$$

Las ecuaciones de velocidad de reacción se muestran a continuación:

Primer orden:

$$R_A = U_{\sigma A}$$

Segundo orden:

$$R_A = U_{\sigma A}^2$$

Langmuir-Hinshelwood

$$R_A = \frac{U_{\sigma A}}{1 + U_{\sigma A} + U_{\sigma B}}$$

Tabla 4.5 Parámetros de estado transitorio y cuasiestacionario del sistema con cinética de primer orden, segundo orden y del tipo Langmuir en el sistema participan dos componentes.

	Componente A	Componente B
ψ_{λ}^{in}	0.01	0.01
$\psi_{\lambda}^{\lambda\sigma}$	10	10
m	1	1
$\psi_{\lambda}^{\lambda\gamma}$	1	1
ψ_{γ}^{in}	1	1
$\psi_{\gamma}^{\lambda\gamma}$	1	1
$Bi^{\lambda\sigma}$	10	10
ε_{σ}	0.4	0.4
$U_{\lambda 0}$	0	0
$U_{\gamma 0}$	0	0
$U_{\sigma 0}$	0	0
U_{λ}^{in}	$1+t \sin(10t)$	$1+t \sin(10t)$
U_{γ}^{in}	$3+t \sin(10t)$	$3+t \sin(10t)$

$U_{\lambda 0}$, representa la concentración adimensional de reactivo en la fase líquida, $U_{\gamma 0}$ la concentración adimensional de reactivo en la fase gaseosa, $U_{\sigma 0}$ la concentración adimensional de reactivo en el catalizador poroso.

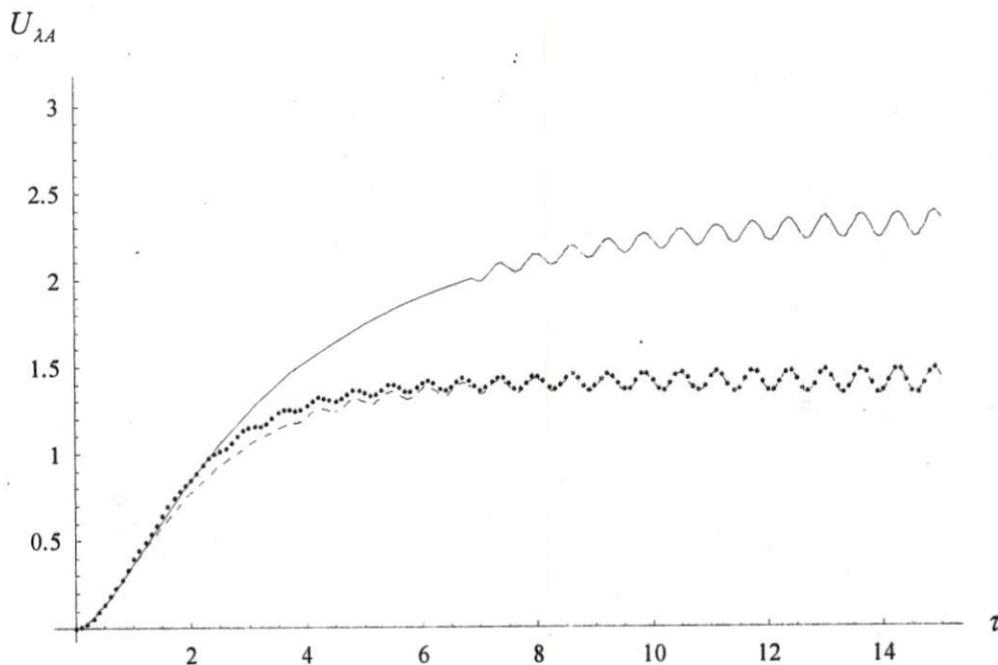


Figura 4.10. Estados transitorio de la concentración en la fase líquida del componente A con cinética de primer orden (···), Langmuir (----) y segundo orden (—), los parámetros fijos se indican en la Tabla 4.5.

En la Figura (4.10) se muestra la evolución temporal de la concentración adimensional del reactivo A en la fase líquida, esta figura muestra un comportamiento similar al mostrado en la Figura (4.8), en este caso no existe una diferencia entre el perfil obtenido con una cinética de primer orden, cinética de segundo orden y cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood cuando los tiempos adimensionales están en el siguiente intervalo: $0 \leq \tau \leq 3$, posteriormente en el siguiente intervalo de tiempo adimensional: $3 \leq \tau \leq 7$; la curva que representa la cinética de segundo orden comienza a separarse de las curvas que representa la cinética de primer orden y de Langmuir-Hinshelwood a un tiempo adimensional de: $\tau \geq 7$ las tres curvas presentan un comportamiento parecido a las funciones periódicas esto se debe al tipo de alimentación, es importante señalar aquí que el efecto de la alimentación en el caso de la cinética de Langmuir-Hinshelwood y de primer orden se nota a tiempos adimensionales mayores que cuatro, cuando se trata de una cinética de segundo orden el sistema responde cuando $\tau \geq 7$.

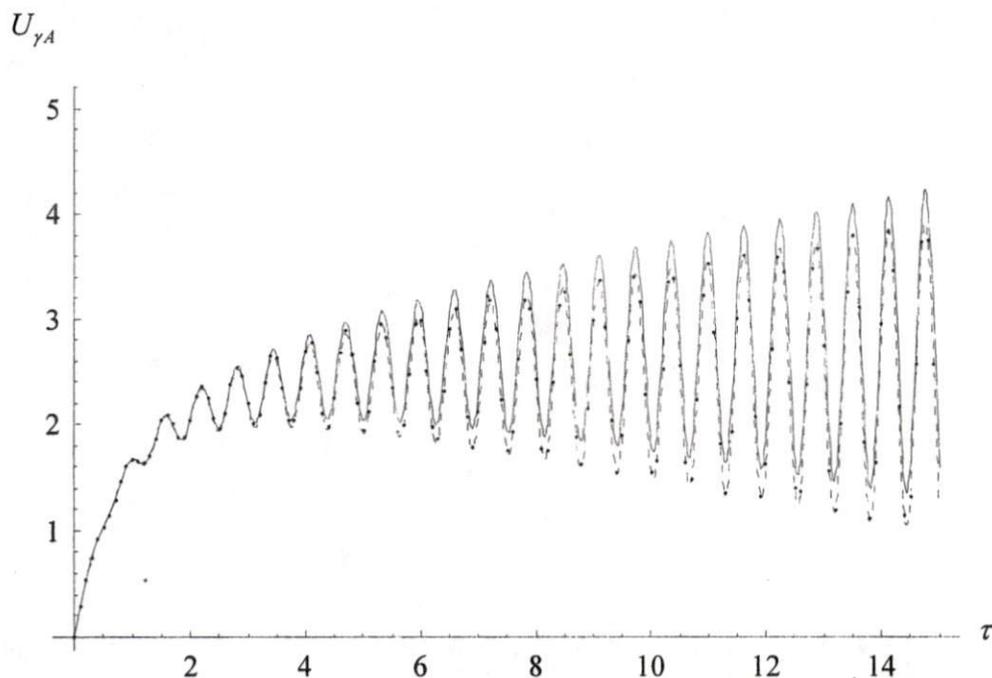


Figura 4.11. Estados transitorio de la concentración en la fase gas del componente A con cinética de primer orden (· · ·), Langmuir (----) y segundo orden (—) los parámetros fijos se indican en la Tabla 4.5.

En la Figura (4.11) se muestra la evolución temporal de la concentración adimensional del reactivo A en la fase gaseosa. Según se observa a tiempos adimensionales cuyo intervalo es el siguiente : $0 \leq \tau \leq 2$ no existe diferencia entre las cinéticas de primer orden, Langmuir-Hinshelwood y segundo orden sin embargo, el mismo comportamiento permanece, cuando $\tau \geq 2$ comienza a observarse la respuesta del sistema debida a la fuente oscilatoria en la entrada, ésta respuesta se hace mas notorioa a medida que el tiempo adimensional aumenta.

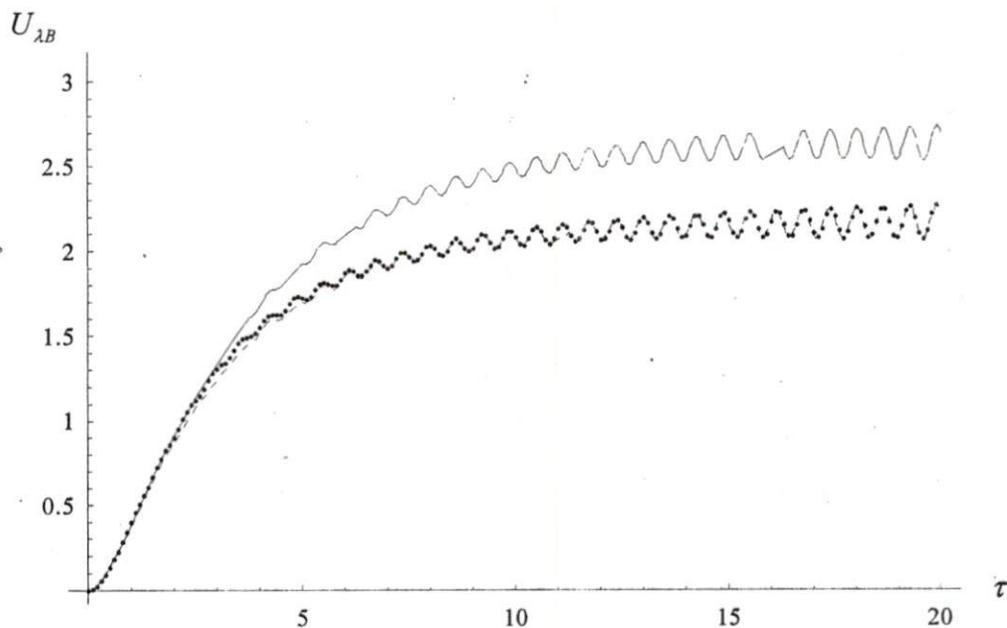


Figura 4.12. Estados transitorio de la concentración en la fase líquida del componente B con cinética de primer orden (· · ·), Langmuir (— · —) y segundo orden (—), los parámetros fijos se indican en la Tabla 4.5:

La Figura (4.12) muestra una situación similar observada previamente en la Figura (4.10) la diferencia aquí es que la curva obtenida con la cinética de segundo orden esta más cercana a las curvas que representan las cinéticas de Langmuir-Hinshelwood y de primer orden, ésto se debe a que los reactivos A y B tienen distintos coeficientes estequiométricos también se observa en Figura (4.12) que la curva de la cinética de primer orden y de la cinética de Langmuir-Hinshelwood son prácticamente indistinguibles.

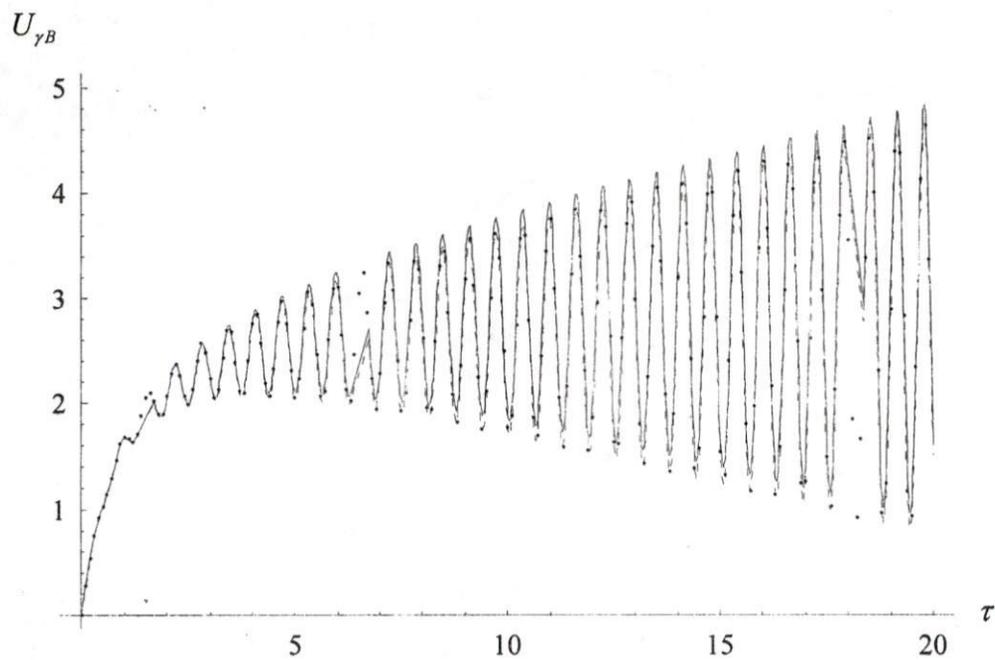


Figura 4.13. Estados transitorio de la concentración en la fase gas del componente B con cinética de primer orden (····), Langmuir (----) y segundo orden (—), los parámetros fijos se indican en la Tabla 4.5.

En la Figura (4.13) se muestra la evolución temporal de la concentración adimensional del compuesto B en la fase gaseosa la situación es muy similar a la que muestra la Figura (4.11).

Simulaciones con tres componentes

Todas las simulaciones en donde participan tres compuestos tienen una tendencia muy similar a las presentadas anteriormente por tal motivo se decidió solamente incluir las gráficas más representativas de estos resultados, cabe señalar que el espacio requerido para llevar un análisis completo de la situación en la que participan tres componentes es mucho mayor que en los dos casos anteriores la causa es el mayor número de parámetros. En las simulaciones con tres componentes se usa una cinética que es representativa de la reacción de hidrodesulfuración y que está dada por la siguiente expresión:

$$R_A = \frac{k c_A c_B}{1 + K c_D} \quad (4.32)$$

La reacción química se puede representar mediante la siguiente ecuación química:



En la Ecuación (4.33) A representa el compuesto orgánico azufrado (4.6 di-metil-di-benzotiofeno), B representa el Hidrógeno, D representa el compuesto orgánico libre de la molécula de azufre y, C representa el ácido sulfhídrico (H_2S). Los coeficientes estequiométricos están representados por la letra griega ν en donde el subíndice indica la especie química en las simulaciones se usaron los siguientes coeficientes estequiométricos:

$$\nu_A = 1 \quad (4.34)$$

$$\nu_B = 4 \quad (4.35)$$

$$\nu_C = 1 \quad (4.36)$$

$$\nu_D = 1 \quad (4.37)$$

Además de la ecuación (4.32) en las simulaciones se usaron las siguientes expresiones cinéticas:

Segundo orden

$$R_A = U_{\sigma A} U_{\sigma B}^2$$

Langmuir-Hinshelwood

(1)

$$R_A = \frac{U_{\sigma A}^2 U_{\sigma B}}{1 + 0.1 U_{\sigma C}}$$

Langmuir-Hinshelwood

(2)

$$R_A = \frac{U_{\sigma A} U_{\sigma B}}{1 + 0.1 U_{\sigma C}}$$

Las expresiones cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood corresponden a los casos donde las especies químicas A y B se encuentran débilmente adsorbidas en la superficie del catalizador poroso.

También se usaron los parámetros que se muestran en la siguiente Tabla.

Tabla 4.6 Parámetros usados en la simulación de estado transitorio del sistema con cinética de primer orden, segundo orden y del tipo Langmuir en el sistema participan tres componentes químicos

	Componente A	Componente B	Componente C
ψ_{λ}^{in}	0.01	0.01	0.01
$\psi_{\lambda}^{\lambda\sigma}$	10	10	10
m	1	1	1
$\psi_{\lambda}^{\lambda\gamma}$	1	1	1
ψ_{γ}^{in}	1	1	1
$\psi_{\gamma}^{\lambda\gamma}$	1	1	1
$Bi^{\lambda\sigma}$	10	10	10
ε_{σ}	0.4	0.4	0.4
$U_{\lambda 0}$	0	0	0
$U_{\gamma 0}$	0	0	0
$U_{\sigma 0}$	0	0	0
U_{λ}^{in}	1	0	0
U_{γ}^{in}	0	1	0

$U_{\lambda 0}$, representa la concentración adimensional de reactivo en la fase líquida, $U_{\gamma 0}$ la concentración adimensional de reactivo en la fase gaseosa, $U_{\sigma 0}$ la concentración adimensional de reactivo en el catalizador poroso

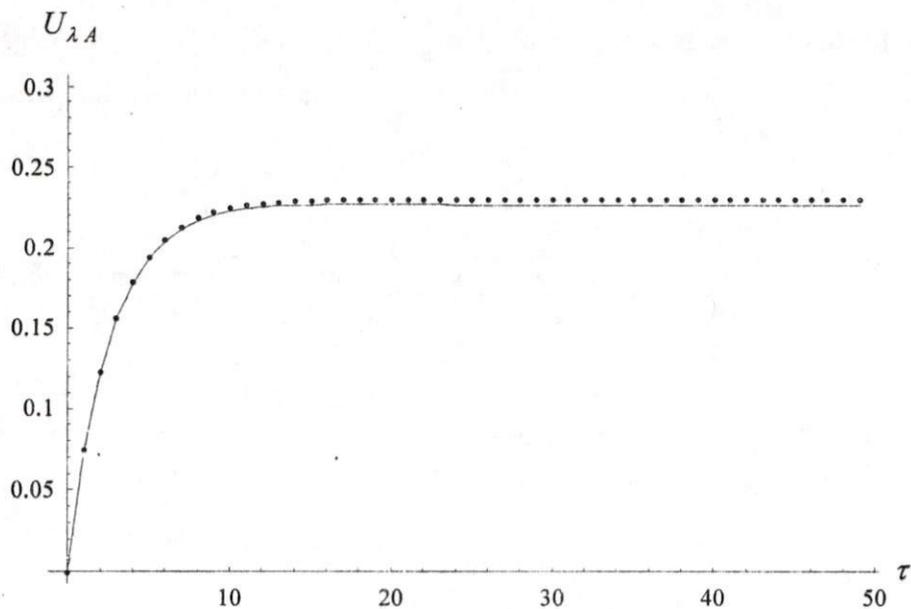


Figura 4.14. Estado transitorio de la concentración en la fase líquida del componente A con cinética de segundo orden(···), Langmuir-Hinshelwood (1) (----) y Langmuir-Hinshelwood (2) (—), los parámetros fijos se indican en la Tabla 4.6.

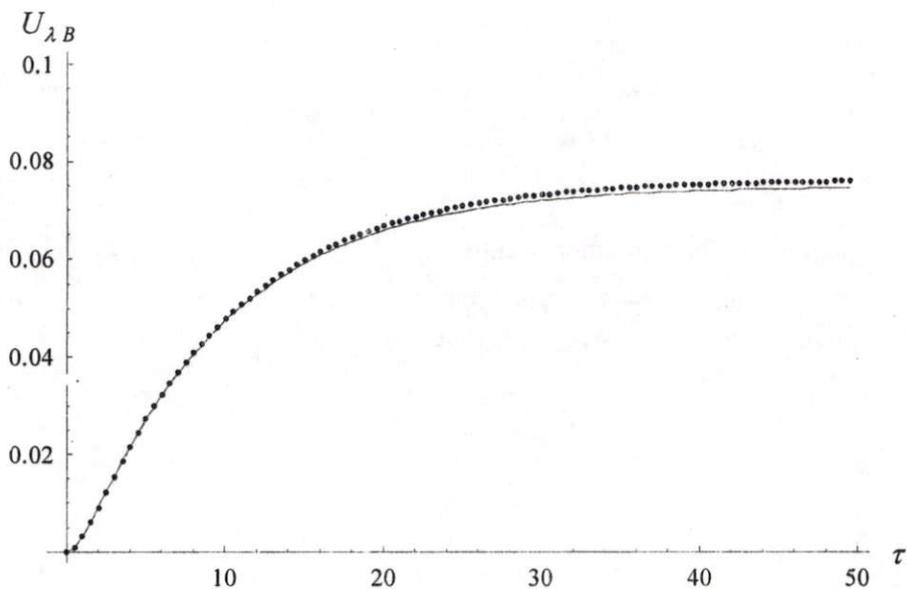


Figura 4.15. Estado transitorio de la concentración en la fase líquida del componente B con cinética de segundo orden(···), Langmuir-Hinshelwood (1) (----) y Langmuir-Hinshelwood (2) (—), los parámetros fijos se indican en la Tabla 4.6.

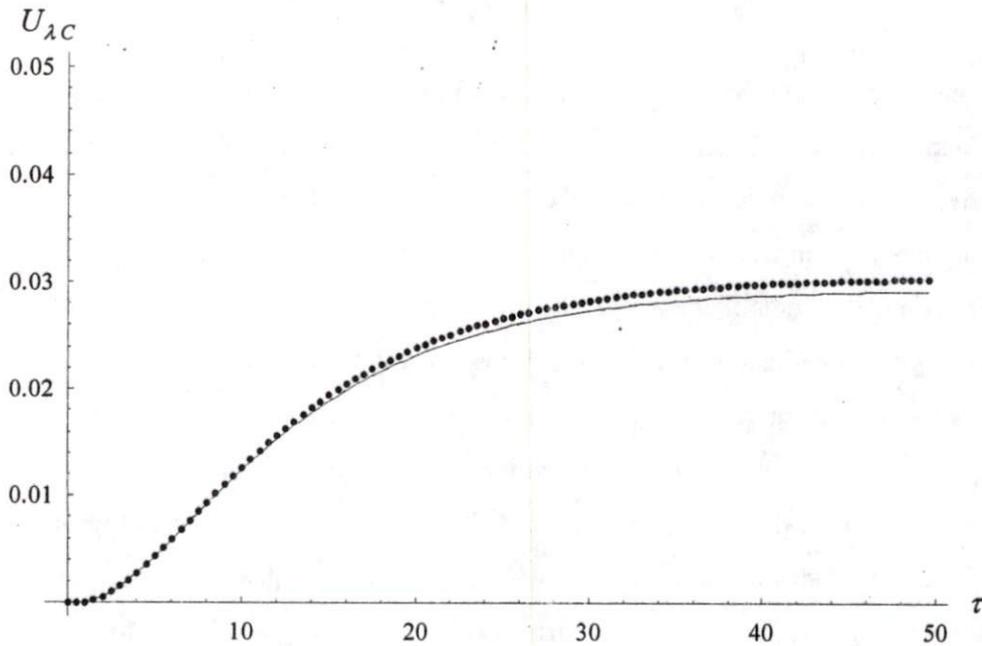


Figura 4.16. Estado transitorio de la concentración en la fase líquida del componente A con cinética de segundo orden(.....), Langmuir-Hinshelwood (1) (----) y Langmuir-Hinshelwood (2) (—), los parámetros fijos se indican en la Tabla 4.6.

Las Figuras (4.13) a (4.16) muestran las concentraciones adimensionales de los componentes A , B y C en la fase líquida. El comportamiento es muy similar al caso de uno y dos componentes sin embargo las cinéticas son indistinguibles, algo muy parecido ocurre en la fase gaseosa.

Discusión y conclusiones.

El modelo general del reactor trifásico tipo tanque agitado isotérmico fue resuelto de manera analítica y numérica para algunos casos particulares tales como: (a) un componente y tres distintas cinéticas; (b) dos componentes con tres diferentes cinéticas y, (c) tres componentes con tres diferentes cinéticas. Mientras la resolución del modelo en los casos previamente mencionados es relativamente fácil el análisis de la situación física para describir los resultados de las simulaciones no es un asunto trivial esto es debido a la gran cantidad de parámetros que aparecen en el modelo, y, estos se van incrementando cuando el número de compuestos clave aumenta por ello es importante analizar el valor característico así como el significado físico de cada parámetro. De acuerdo con las definiciones dadas en las ecuaciones (2.23) a (2.32) se observa por ejemplo que algunos números adimensionales son directamente proporcionales a los coeficientes de transferencia de masa mientras que otros son inversamente proporcionales a los mismos coeficientes de transferencia de masa, si se quiere dar una interpretación física adecuada es necesario tener en mente este hecho. A continuación con base en la física de los fenómenos físicos que ocurren en el RCTAIT se da una explicación de la influencia de los parámetros en la respuesta dinámica del sistema. Es importante señalar que el seguimiento se da a los componentes clave los cuales participan como reactivos en la reacción química, por lo tanto estos viajan únicamente en la dirección gas-líquido-sólido o líquido-sólido.

El parámetro ψ_{λ}^{in} es la comparación del tiempo característico de difusión del componente clave en el catalizador poroso con el tiempo de residencia del líquido, en el caso en que $\psi_{\lambda}^{in} > 1$ el tiempo de característico de difusión del componente clave será mayor que el tiempo de residencia del líquido, por ejemplo en la situación hipotética en que el tiempo de difusión del componente clave sea de una hora y, el tiempo de residencia del líquido sea de un minuto muy probablemente no se observarán los efectos del mecanismo cinético del catalizador en la fase líquida debido a que el tiempo de contacto es corto entre la fase líquida y sólida porosa y este no es suficiente para transferir información a la fase líquida, es decir no hay tiempo suficiente para que cambie la concentración de la especie i en la fase

líquida, además existen resistencias adicionales tales como la resistencia en la interfase líquido-sólido. Cuando $\psi_{\lambda}^{in} < 1$ probablemente se puedan observar efectos de diferentes mecanismos cinéticos, por ejemplo si el tiempo de difusión es de un minuto y el tiempo de residencia es de quince minutos es probable que parte de los fenómenos que están ocurriendo en el catalizador poroso sean detectados en la fase líquida debido a que existe tiempo suficiente para transmitir información sin embargo, existe también un filtro de ésta que es la resistencia a la transferencia de masa en la interfase líquido-sólido poroso. Cuando $\psi_{\gamma}^{in} > 1$ el tiempo característico de difusión del componente clave en el catalizador poroso es mayor que el tiempo de residencia del gas, en esta situación muy probablemente no se observarán los efectos del mecanismo cinético en la fase gaseosa debido a que el tiempo para transferir la información es pequeño y además se tienen tres filtros adicionales que son: resistencia en la película gaseosa, resistencia en la película líquida, resistencia en la interfase líquido catalizador poroso, contrariamente cuando $\psi_{\gamma}^{in} < 1$ es probable que se observen los efectos del mecanismo cinético en la fase gaseosa pero la información seguramente no tendrá claridad debido que las resistencias en las interfases líquido-gas y líquido-sólido poroso actuarán como filtros y parte de la información se perderá aquí. Se ha mencionado que las interfases actúan como filtros en donde se pierde información a continuación se explicará físicamente los parámetros característicos de las interfases. Cuando $\psi_{\gamma}^{\lambda\gamma} > 1$ el tiempo característico de difusión de reactivo en el catalizador poroso será mayor que el tiempo de transporte de reactivo en la película gaseosa, por ejemplo si el tiempo característico de difusión es de una hora mientras el tiempo de transporte en la película gaseosa es de un minuto probablemente se observen efectos del mecanismo cinético en la fase gaseosa pero están involucradas dos interfases adicionales que serán determinantes, si $\psi_{\gamma}^{\lambda\gamma} < 1$ no se podrá distinguir una cinética de otra en la fase gaseosa. Cuando $\psi_{\lambda}^{\lambda\gamma} > 1$ la situación es análoga a la discutida para el caso en que $\psi_{\gamma}^{\lambda\gamma} > 1$ lo mismo se puede decir para el caso en que $\psi_{\lambda}^{\lambda\gamma} < 1$ en donde la situación es análoga al caso donde $\psi_{\gamma}^{\lambda\gamma} < 1$.

Cuando $m \rightarrow 0$ la resistencia al transporte de masa en la película gaseosa en la interfase líquido-gas es mucho mayor que la resistencia al transporte de masa en la película líquida en este caso es muy probable que no se observen diferencias en las cinéticas en la fase gaseosa, si $m \rightarrow \infty$ la resistencia al transporte en la película gaseosa en la interfase líquido-gas es mucho menor a la resistencia en la película líquida es probable entonces que se observen diferencias de concentración adimensional en la fase gaseosa y en la fase líquida, un caso intermedio es en donde ambas resistencias tienen el mismo valor. Con base en lo discutido previamente se puede decir que una situación favorable para distinguir cinéticas es la siguiente:

$$\psi_{\lambda}^{in} \ll 1 \quad \psi_{\gamma}^{in} \ll 1 \quad \psi^{\lambda\sigma} \gg 1$$

Los resultados presentados en las Figuras 4.1 a 4.13 no están en contradicción con lo discutido previamente, estas Figuras representan los casos en que las resistencias en la interfases no son muy altas y es posible captar información de la cinética en las fases fluidas, a pesar de esto la cinética de Langmuir-Hinshelwood no se distingue con claridad de la cinética de primer orden pero estas dos si se distinguen de la cinética de segundo orden esto significa que se pueden confundir fácilmente las cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood con las cinéticas de primer orden en un sistema experimental donde predominan las resistencias en el transporte de masa. Las Figuras 4.13 a 4.16 muestran el caso de tres componentes en donde los efectos cinéticos son indistinguibles este caso es representativo de importantes resistencias al transporte de masa. Un punto importante que se debe mencionar es que se pueden explicar muchos fenómenos físicos haciendo una analogía del sistema analizado con el de un circuito eléctrico en el que existen filtros y señales parte de la información de una señal se pierde en el filtro, también existen circuitos eléctricos en donde la señal puede ser filtrada y amplificada sin embargo no es el caso del RCTAIT, las interfases juegan el papel de los filtros y la señal dependerá del tipo de cinética. La solución analítica muestra que la señal (efectos reactivos) se va atenuando a medida que esta pasa por los filtros (interfases) entonces es posible vislumbrar que todos los resultados tendrán características similares, también es posible dar una explicación cualitativa de la dinámica del estado cuasiestacionario y hacer uso de esta como una buena

aproximación, la solución analítica de esta manera es una herramienta que sirve como punto de referencia para comparar con los resultados numéricos y además sirve como un resumen de todas las simulaciones ya que vía la interpretación adecuada es posible deducir lo que ocurre en casos mas generales. De acuerdo con las soluciones analíticas y analíticas aproximadas que describen las concentraciones adimensionales en el seno de los fluidos se observa también una dependencia complicada de las constantes con los efectos de transporte y reacción esto aunado a la respuesta atenuada hace que prácticamente sea imposible distinguir con claridad lo que ocurre en el interior del catalizador poroso. La solución analítica aproximada del estado cuasi-estacionario es de acuerdo con las figuras 4.3 y 4.4 una muy buena aproximación de la concentración en el estado transitorio en el seno de las fases fluidas, cabe señalar que solo se presento el caso de la cinética lineal, sin embargo una situación muy similar ocurre para el caso de un solo compuesto y cinéticas no lineales. En las figuras 4.1. a 4.13 solo se presentan algunos de los casos de las simulaciones obtenidas numéricamente ó con las ecuaciones (4.1) a (4.21), los resultados pueden representar sistemas en los que los coeficientes de transferencia de masa en la interfase liquido gas son pequeños (del orden de magnitud de 10^{-2}), o la solubilidad del reactivo que se alimenta en la fase gaseosa es pequeña (del orden de magnitud de 10^{-3}), este caso es representativo de la reacción de hidrosulfuración. Es importante señalar que el modelo no considera la hidrodinámica pero esta está implícita en los coeficientes de transferencia de masa de película. Importante es mencionar que las ecuaciones puntuales con las que se construyó el modelo son un caso particular de las ecuaciones del tipo Maxwell-Cattaneo-Vernotte, es decir, en las ecuaciones de este modelo está implícito el hecho de que la velocidad a la que viaja la información en las fases y la pseudofase es infinita pero filtrada en las interfases, esto quiere decir que si se construyera un modelo en donde los fluxes se modelan con las ecuaciones del tipo Maxwell-Cattaneo-Vernotte lo cual implica que la velocidad viaja a una velocidad finita en las fases muy probablemente tampoco se podría distinguir la cinética en las fases fluidas. Tomando el mismo símil eléctrico mencionado en la página anterior, la señal de la reacción, se pierde cuando los filtros (resistencias al transporte de masa) son mayores.

Conclusiones

Después de haber llevado a cabo un análisis del R C T A I, con base en las soluciones analíticas y las simulaciones, se pueden resaltar las principales aportaciones de este trabajo:

La solución analítica aproximada de estado cuasi-estacionario en el caso de cinéticas lineales y no lineales y un solo componente es una buena aproximación para describir la dinámica de las fases fluidas líquido y gas.

El comportamiento dinámico de la concentración a la salida de las fases líquido y gas en un R C T A.I. es similar aun cuando el número de componentes clave es mayor que uno.

La concentración adimensional de un componente clave en la fase líquida a la salida del reactor es prácticamente independiente de las condiciones de alimentación en la fase líquido y gas cuando existe una gran resistencia a la transferencia de masa del componente clave en la interfase líquido-gas.

Las simulaciones llevadas a cabo muestran que no es posible determinar un mecanismo cinético del tipo Langmuir-Hinshelwood llevando a cabo mediciones en las fases fluidas líquido y gas en un R C T A. I. en el caso en que controle la transferencia de masa.

REFERENCIAS

Al-Dahhan, M., Highfill, W. (1997). Assessment of the effects of high-pressure operation on the liquid-solid mass-transfer coefficient in trickle-bed reactors. *I&EC Res.*, 36, 4421-4426.

Al-Dahhan, M.H., Khadilkar, M.R., Wu, Y., Dudukovic, M.P. (1998). Prediction of pressure drop and liquid holdup in high-pressure trickle-bed reactors. *I&EC Res.*, 37, 793-798.

Al-Dahhan, M.H., Larachi, F., Dudokovic, M.P. Y Laurent, A. (1997), Hig pressure trickle-bed reactors: a review. *I&EC Res*, 36, 3292-3314 .

Álvarez-Ramírez, J., Ochoa-Tapia, J.A., Valdés-Parada, F.J. (2005). An approximate solution for a transient two-phase stirred tank bioreactor with nonlinear kinetics. *Biotech.Prog.*, 21, 1420-1428.

Álvarez-Ramírez, J., Valdés-Parada, F.J., Ochoa-Tapia, J.A. (2005). Low-order models for catalyst particles: A dynamic effectiveness factor approach. *AIChE. Journal*, 51, 3219-3230.

Anderson T. B., Jackson, R. (1965). A fluid Mechanical description of fluidized beds. *I. & E Fundamentals*, 6 , 527-539.

Amundson, N.R., Luss, D. (1967). Performance and stability of countercurrent two-phase extractive tubular reactors. *Ind. Eng. Che. Fund.*, 6, 436-445.

Bird, R., Stewart, E., Lightfoot E. (2006). Fenómenos de Transporte. Limusa –Wiley.

Chen, B.H., Dai, Q.L., Lu, D.W. Development and modelling of a loop fluidized bed reactor with baffle for propylene ammoxidation. *Chem. Eng. Sci.*, 51, 2983-2988.

Dudukovic, M.P., Larachi, F., Mills, P.L. (1999). Multiphase reactors-revisited. *Chem. Eng. Sci.*, 54, 1975-1995.

Dudukovic, M.P. (1999). Trends in catalytic reaction engineering. *Catalysis Today*, 48, 5-15.

Dixon, D. G., Hendrix, J.L. (1993). A general model for leaching of one or more solid reactants from porous ore particles. *Metall. Trans*, 24B, 157-169.

Elsner M.P., Dittrich C., Agar, D.W. (2002). Adsorptive reactors for enhancing equilibrium gas-phase reactions—two case studies. *Chem. Eng. Sci.*, 57, 1607-1619.

Frye C.G., Mosby J.F. (1967). Kinetics of hydrodesulfurization. *C.E.P.*, 63, 66-68

Geldart, D. (1986). Gas fluidization Technology. J. Wiley.

Giannetto, A., Spechia, V. (1992). Trickle bed reactors: state of art and perspectives. *Chem. Eng. Sci.*, 47, 3197-3213.

Goto S., Smith J.M. (1975). Trickle-bed reactor performance: part I. holdup and mass transfer effects. *AIChE. Journal*, 21, 706-713.

Goto S., Smith J.M. (1975). Trickle-bed reactor performance: part II. reaction studies. *AIChE. Journal*, 21, 714-720.

Hlavacek, V., Marek, M. (1968). Modelling of chemical reactors IX. Non-isothermal zero-order reaction within a porous catalyst particle. *Chem. Eng. Sci.*, 23, 865-880.

Hlavacek, V. (1970). Aspects in design of packed catalytic reactors. *Industrial and Engineering Chemistry*, 62, 8-17.

Hofmann, H. (1977). Hydrodynamics, transport phenomena, and mathematical models in trickle-bed reactors. *Inter. Chem. Eng.*, 17, 19-27.

Jakobsen, H.A., Lindborg, H., Handeland, V. (2002). A numerical study of the interactions between viscous flow, transport and kinetics in fixed bed reactors. *Comp & Chem. Eng.*, 26, 333-357.

Lange, R., Schubert, M., Dietrich, W., Grünwald, M. (2004). Unsteady-state operation of trickle-bed reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 59, 5355-5361.

Larachi, F., Cassanello, M., Laurent, A. (1998). Gas-liquid interfacial mass transfer in trickle-bed reactors at elevated pressures. *IEC Res.*, 37, 718-733.

Lebens P.J.M., van der Meijden R., Edvinsson R.K., Kapetijn F., Sie S.T., Moulijn J.A. (1999). Potentials of internally finned monoliths as a packing for multifunctional reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 54, 1359-1365.

Mantle, M.D., Sederman, A.J., Gladden, L.F. (2001). Single and two phase flow in fixed-bed reactors: M.R.I flow visualisation and lattice-Boltzman simulations. *Chem. Eng. Sci.*, 56, 523-529.

Marrazzo, W.N., Merson, R.L. (1975). Enzyme immobilized in a packed-bed reactors kinetic parameters and mass transfer effects. *Biotech. & Bioeng.*, 17, 1515-1528.

Marroquín de la Rosa, J.O., Viveros-García, T., Ochoa-Tapia, J.A. (1998). Evaluation of isothermal effectiveness factors for nonlinear kinetics using an approximate method. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 3780-3781.

Marroquín de la Rosa, J.O., Morones-Escobar, R., Viveros-García, T., Ochoa-Tapia, J.A. (2002). An analytic solution to the transient diffusion-reaction problem in particles dispersed in a slurry reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 57, 1409-1417.

Marroquín, J.O., Laredo, G.C., Ochoa-Tapia, J.A., Viveros-García, T. (2006) Particle size distribution effect on catalytic conversion in a CSTR. *Chemical Engineering Journal*, 116, 233-236.

Martínez, O.M., Barrento, G. (1980). On the effectiveness factor of partially wetted catalysts in trickle-bed reactors. *IEC. Fundam.*, 19, 230-231.

Marwaha, B., Luss, D. (2003). Hot zones formation in packed bed reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 58, 733-738.

McCoy, B.J., Madras, G. (2003). Chemical kinetics in dispersed-phase reactors. *Int. J. of Chem. Reactor Eng.*, 1, 10.

Mitchell, D.A., Von Meien, O.F., Krieger N. (2003). Recent developments in modeling of solid-state fermentation: heat and mass transfer in bioreactors. *Biochem. Eng. J.*, 13, 137-147.

Molin, P., Gervais, P. (1995). Convergence of a series of well-stirred reactors to plug-flow reactor. *AIChE. Journal*, 41, 5, 1346-1348.

Morales-Cabrera, M.A., Marroquín de la Rosa, J.O., Viveros García, T., Ochoa-Tapia, J.A. (2001). Analysis of the dynamic behavior of two-phase stirred tank reactors. Melbourne, Australia 23-27. 6th World Congress of Chemical Eng.

Morales-Cabrera, M.A., Marroquín de la Rosa, J. O., Viveros-García, T., Ochoa-Tapia J.A. (2005). An approximate analytical solution for the diffusion and reaction problem in a catalyst pellet in the presence of coke formation. *Int. J. Chem. React. Eng.*, 3, 37.

Morales-Cabrera, M.A., Pérez-Cisneros, E.S., Ochoa-Tapia, J.A. (2005). An approximate solution for the CO₂ facilitated transport in sodium bicarbonate aqueous solutions. *J. Memb. Sci.*, 256, 98-107.

- Nath, S., Chand, S. (1996). Mass transfer and biochemical reaction in immobilized cell packed bed reactors: correlation of experiment with theory. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 66, 286-292.
- Nemec, D., Levec, J. (2005). Flow through packed bed reactors: 2. Two-phase concurrent downflow. *Chemical Engineering Science*, 60, 6598-6970.
- Ochoa-Tapia, J.A., López-Barón, R., Valdés-Parada, F.J. (2004). Notas de transferencia de calor y masa.
- Ochoa-Tapia, J.A., Valdés-Parada, F.J., Álvarez-Ramírez, J. (2005). Short-cut method for the estimation of isothermal effectiveness factors. *I&EC Res.*, 44, 3947-3953.
- Parisi, D.R., Laborde, M.A. (2001). Modeling steady-state heterogeneous gas-solid reactors using feedforward neural networks. *Comp. & Chem. Eng.*, 25, 1241-1250.
- Petersen, E.E. (1962). Non isothermal chemical reaction in porous catalysts. *Chem. Eng. Sci.*, 17, 987-995.
- Pirontia, F., Mizrahi, D., Acosta, A., González-Mendizabal, D. (1999). Liquid solid wetting factor in trickle-bed reactors: its determination by a physical method. *Chem. Eng. Sci.*, 54, 3793-3800.
- Ponzi, P.R. Y Kaye, L.A. (1979). Effect of flow maldistribution on conversion and selectivity in radial flow fixed-bed reactors. *AIChE Journal*, 25, 100-108.
- Pöpken, T., Geisler, R., Götze, L., Brehm, A., Moritz, P., Gmehling, J. (1999). Reaction kinetics and reactive distillation - on the transfer of kinetic data from a batch reactor to a Trickle-bed Reactor. *Chem. Eng. Technol.*, 21, 5, 401-104.
- Rahman, A., Keil, F. (1999). Simulation of the non-stationary behavior of packed-bed reactors for the determination of kinetic expressions in consideration of a non-homogeneous concentration profile in the catalyst pellets. *Chem. Eng. Technol.*, 21, 417-420.
- Ravindra, D., Rinker, R.G. (1984). Transient response of three phase slurry reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 39, 893-890.
- Read, N.K., Zhang, S.X., Ray, W. (1997). Simulations of a l.d.p.e reactor using computational fluids dynamics. *AIChE Journal*, 43, 103-117.
- Roberts, G., Carbonell, R., Sáez, E. (2000). Gas-lift reactors for rapid reactions with appreciable gas consumption. *Chem. Eng. Technol.*, 23, 80-87.

Roy, S., Bauer, T., Al-Dahhan, M., Lehner, P., Turek, T. (2004). Monoliths as multiphase reactors: A review. *AIChE. Journal*, 50, 2918-2938.

Sánchez Chacón, A.E. (1995). "Modelo de Lixiviación de menas de oro por cianuración", Tesis de Maestría en Ingeniería Química, UAM-Iztapalapa.

Satterfield C.N. (1975) Trickle bed reactors. *AIChE. Journal*, 21, 209-228.

Satterfield, C.N., Shan-His, Y. (1984) .Catalytic hydrodenitrogenation of quinoline in a trickle-bed reactor. Comparison with vapor phase reaction. *Ind. Eng. Chem. Proc.*, 23, 11-19

Scamangas A., Papayannakos N., Marangozis J. (1982). Catalytic hydrodesulfurization of a petroleum residue. *Chem. Eng. Sci.* 37 -12, 1810-1812.

Shiraishi, F., Miyakawa, H., Hasegawa, T., Kasai, S. (1996) .A computational method for determination of the mass transfer coefficient in packed bed immobilized enzyme reactors. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 66, 405-413.

Sohrabi, M., Kargari. (1999). A. Modeling and application of uf-stirred cell reactors in hydrolysis of saccharides. *Chem. Eng. Technol.*, 22, 955.

Song, C. (2005). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*, 86, 211-263.

Stergiou, L., Laguerie, C., Gilot, B. (1984). A discrimination between some fluidized bed reactor models for ammoxidation of propylene to acrylonitrile. *Chem. Eng. Sci.*, 39, 713-730.

Stewart, W.E., Villadsen, J.V. (1969). Graphical calculation of multiple steady states and effectiveness factors for porous catalysts. *AIChE. Journal*, 15, 28-34.

Theologos, K.N., Markatos, N.C. (1993). Advanced Modeling of fluid catalytic cracking riser-type reactors. *AIChE. Journal*, 39,1007-1017.

Tinkler, J.D., Metzner, A.B. (1961). Nonisothermal Catalysts. *Ind. Engineering. Chemistry*, 53, 663-668.

Treybal R. (1988). Operaciones de transferencia de masa, Mc-Graw Hill.

Valdés-Parada, F.J., Álvarez-Ramírez, J., Marroquín de la Rosa, J.O., Ochoa-Tapia, J.A. (2006). An improved short-cut method for effectiveness factor estimation. *I&EC Res.*, 45, 1542-1547.

Valencia-López, J.J., Espinosa-Paredes, G., Ochoa-Tapia, J.A., (2003). Mass Transfer Jump Condition at the boundary between a porous medium and homogeneous fluid. *Journal of Porous Media*. 33-49.

VanParijs, I.A., Froment, G.F. (1986). Kinetics of hydrodesulfurization on a CoMo/Al₂O₃ catalyst. 1. Kinetics for the hydrogenolysis of thiophene. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25, 431-436.

VanParijs, I.A., Froment, G.F. (1986). Kinetics of hydrodesulfurization on a CoMo/Al₂O₃ catalyst. 2. Kinetics for the hydrogenolysis of thiophene. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25, 437-443.

Van Hasselt, V.W., Lebens, P.J.M., Calis, H.P.A., Kapteijn, F., Sie, S.T., Moulijn, J.A., Van den Bleek, C.M. (1999). A numerical comparison of alternative three-phase reactors with a conventional trickle-bed reactor. The advantages of countercurrent flow for hydrodesulfurization. *Chem. Eng. Sci.*, 54, 4791-4799.

Vernikovskaya, N.V., Zagoruiko, A.N., Chumakova, N.A., Noskov, A.S. (1999). Mathematical modeling of unsteady-state operation taking into account adsorption and chemisorption processes on the catalyst pellet. *Chem. Eng. Sci.*, 54, 4639-4643.

Whitaker, S. (1999). *The method of volume averaging*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

APENDICE 1 ECUACIONES ADIMENSIONALES

El conjunto de ecuaciones a adimensionar es el siguiente

Ecuación de la fase sólido poroso.

$$\varepsilon_{\sigma} \frac{\partial C_{\sigma,i}}{\partial t} = \varepsilon_{\sigma} D_{eff,i} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial C_{\sigma,i}}{\partial r} \right] + R(C_{\sigma,i}) \quad (A1.1)$$

Con las condiciones de frontera

$$\text{En } r = 0 \quad C_{\sigma,i} \text{ es finita} \quad (A1.2)$$

$$\text{En } r = R_p$$

$$U_{\gamma,i} = \frac{K_{eq,i} C_{\gamma,i}}{C_{\lambda}^*} \quad (A1.3)$$

Ecuación para la fase gas.

$$\frac{dC_{\gamma,i}}{dt} = \frac{Q_{\gamma}}{V_{\gamma}} [C_{\gamma}^m - C_{\gamma,i}] + \frac{k_{\gamma,i}^{\lambda\gamma}}{V_{\gamma}} [C_{\gamma,i}]^{\lambda\gamma} - C_{\gamma,i}] A_{\lambda\gamma} \quad (A1.4)$$

Con las condiciones de frontera.

En $A_{\lambda\gamma}$

$$C_{\lambda,i}]^{\lambda\gamma} = K_{eq,i} C_{\gamma,i}]^{\lambda\gamma} \quad (A1.5)$$

$$k_{\lambda,i}^{\lambda\gamma} [C_{\lambda,i}]^{\lambda\gamma} - C_{\lambda,i}] = -k_{\gamma,i}^{\lambda\gamma} [C_{\gamma,i}]^{\lambda\gamma} - C_{\gamma,i}] \quad (A1.6)$$

Y la condición inicial.

$$C_{\gamma,i}(0) = C_{\gamma 0,i} \quad (A1.7)$$

Ecuación para la fase líquida.

$$\frac{dC_{\lambda,i}}{dt} = \frac{Q_{\lambda}}{V_{\lambda}}(C_{\lambda}^{in} - C_{\lambda,i}) + \frac{k_{\lambda,i}^{\lambda\sigma}}{V_{\lambda,i}}(C_{\lambda,i})_i^{\lambda\sigma} - C_{\lambda,i})A_{\lambda\sigma} + \frac{k_{\lambda,i}^{\lambda\gamma}}{V_{\lambda}}(C_{\lambda,i})_i^{\lambda\gamma} - C_{\lambda,i})A_{\lambda\gamma} \quad (A1.8)$$

Con las condiciones de frontera

En $A_{\lambda\gamma}$

$$C_{\lambda,i})_i^{\lambda\gamma} = K_{eq,i} C_{\gamma,i})_i^{\lambda\gamma} \quad (A1.9)$$

$$k_{\lambda,i}^{\lambda\gamma} [C_{\lambda,i})_i^{\lambda\gamma} - C_{\lambda,i}] = -k_{\gamma,i}^{\gamma\lambda} [C_{\gamma,i})_i^{\lambda\gamma} - C_{\gamma,i}] \quad (A1.10)$$

En $A_{\lambda\sigma}$

$$C_{\lambda,i})_i^{\lambda\sigma} = \varepsilon_{\sigma} C_{\sigma,i})_i^{\lambda\sigma} \quad (A1.11)$$

Y la condición inicial

$$C_{\lambda,i}(0) = C_{\lambda 0,i} \quad (A1.12)$$

Definición de las variables adimensionales

$$U_{\lambda,i} = \frac{C_{\lambda,i}}{C_{\lambda}^*} \quad (A1.13)$$

$$U_{\gamma,i} = \frac{K_{eq,i} C_{\gamma,i}}{C_{\lambda}^*} \quad (A1.14)$$

$$U_{\sigma,i} = \frac{\varepsilon_{\sigma} C_{\sigma,i}}{C_{\lambda}^*} \quad (A1.15)$$

$$\xi = \frac{r}{R_p} \quad (\text{A1.16})$$

$$\tau = \frac{\varepsilon_\sigma D_{\text{eff}, \text{ref}} t}{R_p^2} \quad (\text{A1.17})$$

$$U_{\lambda, i} \Big|_i^{\lambda\gamma} = \frac{C_{\lambda, i} \Big|_i^{\lambda\gamma}}{C_\lambda^*} \quad (\text{A1.18})$$

$$U_{\gamma, i} \Big|_i^{\lambda\gamma} = \frac{K_{\text{eq}, i} C_{\gamma, i} \Big|_i^{\lambda\gamma}}{C_\lambda^*} \quad (\text{A1.19})$$

Con la finalidad de utilizar en el modelo dimensional las ecuaciones (A1.13)-(A1.19) se expresan de la siguiente manera.

$$C_{\lambda, i} = U_{\lambda, i} C_\lambda^* \quad (\text{A1.20})$$

$$C_{\gamma, i} = \frac{U_{\gamma, i} C_\lambda^*}{K_{\text{eq}, i}} \quad (\text{A1.21})$$

$$C_{\sigma, i} = \frac{C_\lambda^* U_{\sigma, i}}{\varepsilon_\sigma} \quad (\text{A1.22})$$

$$r = R_p \xi \quad (\text{A1.23})$$

$$C_{\lambda, i} \Big|_i^{\lambda\gamma} = C_\lambda^* U_{\lambda, i} \Big|_i^{\lambda\gamma} \quad (\text{A1.24})$$

$$C_{\gamma, i} \Big|_i^{\lambda\gamma} = \frac{C_\lambda^* U_{\gamma, i} \Big|_i^{\lambda\gamma}}{K_{\text{eq}, i}} \quad (\text{A1.25})$$

$$t = \frac{R_p^2 \tau}{\varepsilon_\sigma D_{\text{eff}, \text{ref}}} \quad (\text{A1.26})$$

Sustituyendo (forma intuitiva) o usando la regla de la cadena (método formal) las ecuaciones (A1.20)-(A1.26), en (A1.1), (A1.4) y (A1.8), se obtiene

$$\varepsilon_{\sigma} \frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \tau} = \frac{D_{eff,i}}{D_{eff,ref}} \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \xi} \right] - \frac{R_p^2 R(U_{\sigma,i})}{\varepsilon_{\sigma} D_{eff,ref}} \quad (A1.28)$$

$$\begin{aligned} \frac{C_{\lambda}^* \varepsilon_{\sigma} D_{eff,ref}}{R_p^2} \frac{dU_{\lambda,i}}{d\tau} &= C_{\lambda}^* \frac{Q_{\lambda}}{V_{\lambda}} (U_{\lambda}^{in} - U_{\lambda,i}) + \frac{k_{\lambda,i}^{\lambda\sigma} C_{\lambda}^* A_{\lambda\sigma}}{V_{\lambda}} (U_{\lambda,i})_i^{\lambda\sigma} - U_{\lambda,i} \\ &+ \frac{C_{\lambda}^* k_{\lambda,i}^{\lambda\gamma} A_{\lambda\gamma}}{V_{\lambda}} (U_{\lambda,i})_i^{\lambda\gamma} - U_{\lambda,i} \end{aligned} \quad (A1.27)$$

$$\frac{C_{\lambda}^* \varepsilon_{\sigma} D_{eff,ref}}{K_{eq,i} R_p^2} \frac{dU_{\gamma,i}}{d\tau} = \frac{C_{\lambda}^* Q_{\gamma}}{K_{eq,i} V_{\gamma}} [U_{\gamma}^{in} - U_{\gamma,i}] + \frac{C_{\lambda}^* k_{\gamma,i}^{\lambda\gamma}}{K_{eq,i} V_{\gamma}} [(U_{\gamma,i})_i^{\lambda\gamma} - U_{\gamma,i}] A_{\lambda\gamma} \quad (A1.28)$$

Mediante un procedimiento análogo se obtienen las siguientes ecuaciones adimensionales para las condiciones iniciales y de frontera

En $A_{\lambda\sigma}$

$$(U_{\lambda,i})_i^{\lambda\sigma} = (U_{\sigma,i})_i^{\lambda\sigma} \quad (A1.29)$$

$$[(U_{\lambda,i})_i^{\lambda\sigma} - U_{\lambda,i}] = - \frac{D_{eff,i}}{k_{\lambda,i}^{\lambda\sigma} R_p^2 \varepsilon_{\sigma}} \frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} \quad (A1.30)$$

En $A_{\lambda\gamma}$

$$[(U_{\lambda,i})_i^{\lambda\gamma} - U_{\lambda,i}] = - \frac{k_{\gamma,i}^{\lambda\gamma}}{K_{eq,i} k_{\lambda,i}^{\lambda\gamma}} [(U_{\gamma,i})_i^{\lambda\gamma} - U_{\gamma,i}] \quad (A1.31)$$

$$U_{\lambda,i})_i^{\lambda\gamma} = U_{\gamma,i})_i^{\lambda\gamma} \quad (\text{A1.32})$$

y las condiciones iniciales

$$U_{\sigma,i}(0, \xi) = U_{\sigma 0,i} \quad (\text{A1.33})$$

$$U_{\lambda,i}(0) = U_{\lambda 0,i} \quad (\text{A1.34})$$

$$U_{\gamma,i}(0) = U_{\gamma 0,i} \quad (\text{A1.35})$$

Definiendo los siguientes parámetros adimensionales

$$\psi_{\lambda}^{in} = \frac{1}{\tau_{\lambda}} \left(\frac{R_p^2}{\varepsilon_{\sigma} D_{eff,ref}} \right) \quad (\text{A1.36})$$

$$\psi_{\lambda,i}^{\lambda\sigma} = \frac{A_{\lambda\sigma} k_{\lambda,i}^{\lambda\sigma}}{V_{\lambda}} \left(\frac{R_p^2}{\varepsilon_{\sigma} D_{eff,ref}} \right) \quad (\text{A1.37})$$

$$\psi_{\lambda,i}^{\lambda\gamma} = \frac{A_{\lambda\gamma} k_{\lambda,i}^{\lambda\gamma}}{V_{\lambda}} \left(\frac{R_p^2}{\varepsilon_{\sigma} D_{eff,ref}} \right) \quad (\text{A1.38})$$

$$\psi_{\gamma}^{in} = \frac{1}{\tau_{\gamma}} \left(\frac{R_p^2}{\varepsilon_{\sigma} D_{eff,ref}} \right) \quad (\text{A1.39})$$

$$\psi_{\gamma,i}^{\lambda\gamma} = \frac{A_{\lambda\gamma} k_{\gamma,i}^{\lambda\gamma}}{V_{\gamma}} \left(\frac{R_p^2}{\varepsilon_{\sigma} D_{eff,ref}} \right) \quad (\text{A1.40})$$

$$\Phi^2 = R^* a_v \left(\frac{R_p^2}{\varepsilon_{\sigma} D_{eff,ref}} \right) \quad (\text{A1.41})$$

$$Bi_i^{\lambda\sigma} = \frac{k_{\lambda,i}^{\lambda\sigma}}{D_{eff,ref} R_p^2} \quad (\text{A1.42})$$

$$m_i = \frac{k_{\lambda,i}^{\lambda\gamma}}{K_{eq,i} k_{\gamma,i}^{\lambda\gamma}} \quad (\text{A1.43})$$

Sustituyendo las ecuaciones (A1.36)-(A1.43), en las ecuaciones (A1.28)-(A1.35) se obtiene el siguiente modelo adimensional

Ecuaciones adimensionales para la fase catalizador poroso.

$$\varepsilon_\sigma \frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \tau} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \xi} \right] - \Phi^2 R(U_{\sigma,i}) \quad (\text{A1.93})$$

con las condiciones de frontera

$$\text{En } \xi = 0 \quad U_{\sigma,i} \text{ es finita} \quad (\text{A1.94})$$

En $\xi = 1$

$$\left[U_{\lambda,i} \right)_i^{\lambda\sigma} - U_{\lambda,i}] = - \frac{Bi^{\lambda\sigma}}{\varepsilon_\sigma} \frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} \quad (\text{A1.95})$$

y la condición inicial

$$U_{\sigma,i}(0, \xi) = U_{\sigma 0,i} \quad (\text{A1.96})$$

Ecuaciones adimensionales para la fase líquida.

$$\frac{dU_{\lambda,i}}{d\tau} = \psi_\lambda^{in} [U_\lambda^{in} - U_{\lambda,i}] + \psi_{\lambda,i}^{\lambda\sigma} [U_{\lambda,i} \right)_i^{\lambda\sigma} - U_{\lambda,i}] + \psi_{\lambda,i}^{\lambda\gamma} [U_{\lambda,i} \right)_i^{\lambda\gamma} - U_{\lambda,i}] \quad (\text{A1.97})$$

Con las condiciones de frontera

En $A_{\lambda\gamma}$

$$U_{\lambda,i})^{\lambda\gamma} = U_{\gamma,i})^{\gamma\lambda} \quad (\text{A1.98})$$

$$U_{\lambda,i})^{\lambda\gamma} - U_{\lambda,i} = -m_i (U_{\gamma,i})^{\gamma\lambda} - U_{\gamma,i} \quad (\text{A1.99})$$

En $A_{\lambda\sigma}$

$$U_{\lambda,i})^{\lambda\sigma} = U_{\sigma,i})^{\lambda\sigma} \quad (\text{A1.100})$$

Con la condición inicial.

$$U_{\lambda,i}(0) = U_{\lambda 0,i} \quad (\text{A1.101})$$

Ecuaciones adimensionales para la fase gas

$$\frac{dU_{\gamma,i}}{d\tau} = \psi_{\gamma,i}^{in} [U_{\gamma}^{in} - U_{\gamma,i}] + \psi_{\gamma,i}^{\lambda\gamma} [U_{\gamma,i})^{\gamma\lambda} - U_{\gamma,i}] \quad (\text{A1.101})$$

Con la condición de frontera

En $A_{\lambda\gamma}$

$$U_{\lambda,i})^{\lambda\gamma} = U_{\gamma,i})^{\gamma\lambda} \quad (\text{A1.102})$$

$$U_{\lambda,i})^{\lambda\gamma} - U_{\lambda,i} = -m_i (U_{\gamma,i})^{\gamma\lambda} - U_{\gamma,i} \quad (\text{A1.103})$$

y la condición inicial.

$$U_{\gamma,i}(0) = U_{\gamma 0,i} \quad (\text{A1.104})$$

APENDICE 2 SOLUCIÓN DEL ESTADO ESTACIONARIO PARA UN SOLO COMPONENTE CON CINÉTICA LINEAL

Las ecuaciones que describen el estado estacionario del sistema están dadas por:

Ecuación para el sólido poroso (fase σ):

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{dU_\sigma}{d\xi} \right) = \Phi^2 U_\sigma \quad (\text{A2.1})$$

con las condiciones de frontera

$$\text{en } \xi = 0 \quad U_\sigma \text{ es finita} \quad (\text{A2.2})$$

$$-\left. \frac{dU_\sigma}{d\xi} \right|_{\xi=1} = \frac{Bi^{\lambda\sigma}}{\varepsilon_\sigma} (U_\sigma|_{\xi=1} - U_\lambda) \quad (\text{A2.3})$$

y las ecuaciones para la fase líquida y gaseosa son respectivamente:

$$\psi_\lambda^{in} (U_\lambda^{in} - U_\lambda) + \psi_\lambda^{\lambda\sigma} (U_\sigma|_{\xi=1} - U_\lambda) + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \left(\frac{mU_\gamma + U_\lambda}{1+m} - U_\lambda \right) = 0 \quad (\text{A2.4})$$

$$\psi_\gamma^{in} (U_\gamma^{in} - U_\gamma) + \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \left(\frac{mU_\gamma + U_\lambda}{1+m} - U_\gamma \right) = 0 \quad (\text{A2.5})$$

Integrando (A2.1) la ecuación con el siguiente cambio de variable

$$U_\sigma = \frac{f(\xi)}{\xi} \quad (\text{A2.6})$$

Se obtiene la solución:

$$U_{\sigma} = \frac{A}{\xi} \cosh(\Phi \xi) + \frac{B}{\xi} \sinh(\Phi \xi) \quad (\text{A2.7})$$

Debido a que la concentración debe de ser finita en $\xi = 0$ entonces debe de cumplirse que $A = 0$, por lo tanto

$$U_{\sigma}(\xi) = \frac{B \sinh(\Phi \xi)}{\xi} \quad (\text{A2.8})$$

Utilizando la ecuación (A2.3) y calculando la derivada del perfil de concentración en la partícula dado por la ecuación (A2.8)

$$\frac{dU_{\sigma}}{d\xi} = \frac{\Phi B}{\xi} \cosh(\Phi \xi) - \frac{B}{\xi^2} \sinh(\Phi \xi) \quad (\text{A2.9})$$

O bien

$$-\frac{dU_{\sigma}}{d\xi} = B \left(\frac{1}{\xi^2} \sinh(\Phi \xi) - \frac{\Phi \cosh(\Phi \xi)}{\xi} \right) \quad (\text{A2.10})$$

y por lo tanto

$$-\left. \frac{dU_{\sigma}}{d\xi} \right|_{\xi=1} = B (\sinh(\Phi) - \Phi \cosh(\Phi)) = \frac{Bi^{\lambda\sigma}}{\varepsilon_{\sigma}} (B \sinh(\Phi) - U_{\lambda}) \quad (\text{A2.11})$$

rearrreglando la ecuación (A2.11)

$$B (\sinh(\Phi) (1 - Bi^{\lambda\sigma} \varepsilon_{\sigma}^{-1}) - \Phi \cosh(\Phi)) = -Bi^{\lambda\sigma} \varepsilon_{\sigma}^{-1} U_{\lambda} \quad (\text{A2.12})$$

que se puede reescribir como:

$$B (\sinh(\Phi) (Bi^{\lambda\sigma} \varepsilon_{\sigma}^{-1} - 1) + \Phi \cosh(\Phi)) = Bi^{\lambda\sigma} \varepsilon_{\sigma}^{-1} U_{\lambda} \quad (\text{A2.13})$$

multiplicando ambos miembros de la ecuación (A2.13) por ε_σ^{-1}

$$B(\sinh(\Phi)(Bi^{\lambda\sigma} - \varepsilon_\sigma) + \varepsilon_\sigma \Phi \cosh(\Phi)) = Bi^{\lambda\sigma} U_\lambda \quad (A2.14)$$

resolviendo la ecuación (A2.14) para la variable B

$$B = \frac{Bi^{\lambda\sigma}}{M} U_\lambda \quad (A2.15)$$

donde

$$M = (\sinh(\Phi)(Bi^{\lambda\sigma} - \varepsilon_\sigma) + \varepsilon_\sigma \Phi \cosh(\Phi)) \quad (A2.16)$$

entonces el perfil de concentración de la partícula en estado estacionario es:

$$U_\sigma(\xi) = \frac{Bi^{\lambda\sigma}}{M} \frac{\sinh(\Phi \xi)}{\xi} U_\lambda \quad (A2.17)$$

Se procede ahora a trabajar con las ecuaciones para la fase líquido y la fase gas.

Evaluando la condición de frontera que aparece en la ecuación de la fase líquida, es decir evaluado el término $U_\sigma|_{\xi=1}$ y utilizando la ecuación (A2.17) y la ecuación (A2.4)

$$\psi_\lambda^m (U_\lambda^m - U_\lambda) + \psi_\lambda^{\lambda\sigma} \left(\frac{Bi^{\lambda\sigma}}{M} \sinh(\Phi) U_\lambda - U_\lambda \right) + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \left(\frac{mU_\gamma + U_\lambda}{1+m} - U_\lambda \right) = 0 \quad (A2.18)$$

Por conveniencia se introducirá la siguiente variable C_2 que se utilizara posteriormente.

$$C_2 = \frac{Bi^{\lambda\sigma}}{M} \sinh(\Phi) \quad (A2.19)$$

Introduciendo la ecuación (A2.19) en la ecuación (A2.18)

$$\psi_{\lambda}^{in} (U_{\lambda}^{in} - U_{\lambda}) + \psi_{\lambda}^{\lambda\sigma} (C_2 U_{\lambda} - U_{\lambda}) + \psi_{\lambda}^{\lambda\gamma} \left(\frac{m U_{\gamma} + U_{\lambda}}{1+m} - U_{\lambda} \right) = 0 \quad (A2.20)$$

Desarrollando ahora la ecuación (A2.20)

$$\psi_{\lambda}^{in} U_{\lambda}^{in} - \psi_{\lambda}^{in} U_{\lambda} + \psi_{\lambda}^{\lambda\sigma} C_2 U_{\lambda} - \psi_{\lambda}^{\lambda\sigma} U_{\lambda} + \frac{m}{1+m} \psi_{\lambda}^{\lambda\gamma} U_{\gamma} + \psi_{\lambda}^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} U_{\lambda} - \psi_{\lambda}^{\lambda\gamma} U_{\lambda} = 0 \quad (A2.21)$$

Realizando el algebra la ecuación (21) se puede escribir como:

$$\psi_{\lambda}^{in} U_{\lambda} - \psi_{\lambda}^{\lambda\sigma} C_2 U_{\lambda} + \psi_{\lambda}^{\lambda\sigma} U_{\lambda} - \psi_{\lambda}^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} U_{\lambda} + \psi_{\lambda}^{\lambda\gamma} U_{\lambda} - \frac{m}{1+m} \psi_{\lambda}^{\lambda\gamma} U_{\gamma} = \psi_{\lambda}^{in} U_{\lambda}^{in} \quad (A2.22)$$

Factorizando la ecuación (A2.22)

$$U_{\lambda} \left[\psi_{\lambda}^{in} - C_2 \psi_{\lambda}^{\lambda\sigma} + \psi_{\lambda}^{\lambda\sigma} - \psi_{\lambda}^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} + \psi_{\lambda}^{\lambda\gamma} \right] - \frac{m}{1+m} \psi_{\lambda}^{\lambda\gamma} U_{\gamma} = \psi_{\lambda}^{in} U_{\lambda}^{in} \quad (A2.23)$$

Se procede ahora con un desarrollo similar para la ecuación de la concentración promedio en la fase gaseosa.

$$\psi_{\gamma}^{in} (U_{\gamma}^{in} - U_{\gamma}) + \psi_{\gamma}^{\lambda\sigma} \left(\frac{m U_{\gamma} + U_{\lambda}}{1+m} - U_{\gamma} \right) = 0 \quad (A2.24)$$

Desarrollando la ecuación (A2.24)

$$0 = \psi_{\gamma}^{in} U_{\gamma}^{in} - \psi_{\gamma}^{in} U_{\gamma} + \psi_{\gamma}^{\lambda\sigma} \frac{m}{1+m} U_{\gamma} + \psi_{\gamma}^{\lambda\sigma} \frac{1}{1+m} U_{\lambda} - \psi_{\gamma}^{\lambda\sigma} U_{\gamma} \quad (A2.25)$$

Reordenando términos de la ecuación (A2.25)

$$\psi_\gamma^{in} U_\gamma - \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{m}{1+m} U_\gamma + \psi_\gamma^{\lambda\gamma} U_\gamma - \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} U_\lambda = \psi_\gamma^{in} U_\gamma^{in} \quad (A2.26)$$

Factorizando términos semejantes en la ecuación (A2.26)

$$-\psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} U_\lambda + U_\gamma \left[\psi_\gamma^{in} - \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{m}{1+m} + \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \right] = \psi_\gamma^{in} U_\gamma^{in} \quad (A2.27)$$

Es posible escribir las ecuaciones (A2.23) y (A2.27) en la siguiente forma vectorial matricial

$$\left(\begin{array}{cc} \left[\psi_\lambda^{in} - C_2 \psi_\lambda^{\lambda\sigma} + \psi_\lambda^{\lambda\sigma} - \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \right] & -\frac{m}{1+m} \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \\ -\psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} & \left[\psi_\gamma^{in} - \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{m}{1+m} + \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \right] \end{array} \right) \cdot \begin{pmatrix} U_\lambda \\ U_\gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_\lambda^{in} U_\lambda^{in} \\ \psi_\gamma^{in} U_\gamma^{in} \end{pmatrix}$$

(A2.28)

Ahora definamos las siguientes nuevas variables, las cuales aparecerán en desarrollos posteriores y serán de gran utilidad en otras demostraciones

$$\kappa_1 = \psi_\lambda^{in} - C_2 \psi_\lambda^{\lambda\sigma} + \psi_\lambda^{\lambda\sigma} - \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \quad (A2.29)$$

$$\kappa_2 = -\frac{m}{1+m} \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \quad (A2.30)$$

$$\kappa_3 = \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} \quad (A2.31)$$

$$\kappa_4 = \psi_\gamma^{in} - \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{m}{1+m} + \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \quad (A2.32)$$

Introduciendo estas nuevas definiciones el sistema se puede ahora escribir en la forma compacta:

$$\begin{pmatrix} \kappa_1 & \kappa_2 \\ -\kappa_3 & \kappa_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_\lambda \\ U_\gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_\lambda^{in} U_\lambda^{in} \\ \psi_\gamma^{in} U_\gamma^{in} \end{pmatrix} \quad (\text{A2.33})$$

El vector solución de (A2.33) es:

$$\begin{pmatrix} U_\lambda \\ U_\gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\kappa_4 [\psi_\lambda^{in} U_\lambda^{in}] - \kappa_2 (\psi_\gamma^{in} U_\gamma^{in})}{\kappa_1 \kappa_4 + \kappa_2 \kappa_3} \\ \frac{(\kappa_1) [\psi_\gamma^{in} U_\gamma^{in}] + \kappa_3 (\psi_\lambda^{in} U_\lambda^{in})}{\kappa_1 \kappa_4 + \kappa_2 \kappa_3} \end{pmatrix} \quad (\text{A2.34})$$

Escribiendo este último resultado en forma escalar

$$U_\lambda = \frac{\kappa_4 [\psi_\lambda^{in} U_\lambda^{in}] - \kappa_2 (\psi_\gamma^{in} U_\gamma^{in})}{\kappa_1 \kappa_4 + \kappa_2 \kappa_3} \quad (\text{A2.35})$$

$$U_\gamma = \frac{\kappa_1 [\psi_\gamma^{in} U_\gamma^{in}] + \kappa_3 (\psi_\lambda^{in} U_\lambda^{in})}{\kappa_1 \kappa_4 + \kappa_2 \kappa_3} \quad (\text{A2.36})$$

En resumen se tiene que la solución analítica del estado estacionario es en notación compacta:

$$U_\gamma = \frac{\kappa_1 (\psi_\gamma^{in} U_\gamma^{in}) + \kappa_3 (\psi_\lambda^{in} U_\lambda^{in})}{\kappa_1 \kappa_4 + \kappa_2 \kappa_3} \quad (\text{A2.37})$$

$$U_\lambda = \frac{\kappa_4 (\psi_\lambda^{in} U_\lambda^{in}) - \kappa_2 (\psi_\gamma^{in} U_\gamma^{in})}{\kappa_1 \kappa_4 + \kappa_2 \kappa_3} \quad (\text{A2.38})$$

$$U_\sigma(\xi) = \frac{Bi^{\lambda\sigma}}{M} \frac{\sinh(\Phi\xi)}{\xi} U_\lambda \quad (\text{A2.39})$$

$$U_{\sigma}(\xi) = \frac{M}{\xi} \frac{B_{1\sigma} \sinh(\Phi \xi) \kappa_4 (\psi_m^{\lambda} U_m^{\lambda}) - \kappa_2 (\psi_m^{\gamma} U_m^{\gamma})}{\kappa_1 \kappa_4 + \kappa_2 \kappa_3} \quad (\text{A2.40})$$

Esta última también se puede escribir como:

APENDICE 3 SOLUCION DEL MODELO DEL CUASIESTACIONARIO
EN EL CATALIZADOR POROSO CON UN SOLO COMPONENTE CON
CINETICA LINEAL

Ecuación del sólido poroso

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left[\xi^2 \frac{dU_\sigma}{d\xi} \right] - \Phi^2 U_\sigma = 0 \quad (\text{A3.1})$$

Con las siguientes condiciones de frontera.

$$\text{en } \xi = 0 \quad U_\sigma \text{ es finita} \quad (\text{A3.2})$$

$$-\left. \frac{dU_\sigma}{d\xi} \right|_{\xi=1} = Bi^{\lambda\sigma} \varepsilon_\beta^{-1} (U_\sigma|_{\xi=1} - U_\lambda) \quad (\text{A3.3})$$

Las ecuaciones de las fases fluidas son las siguientes:

Ecuación de la concentración promedio adimensional en la fase líquida

$$\frac{dU_\lambda}{d\tau} = \psi_\lambda^{in} (U_\lambda^{in} - U_\lambda) + \psi_\lambda^{\lambda\sigma} (U_\sigma|_{\xi=1} - U_\lambda) + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \left(\frac{mU_\gamma + U_\lambda}{1+m} - U_\lambda \right) \quad (\text{A3.4})$$

Con la condición inicial

$$U_\lambda(0) = U_{\lambda 0} \quad (\text{A3.5})$$

La ecuación de la concentración promedio adimensional para la fase gaseosa

$$\frac{dU_\gamma}{d\tau} = \psi_\gamma^{in} (U_\gamma^{in} - U_\gamma) + \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \left(\frac{mU_\gamma + U_\lambda}{1+m} - U_\gamma \right) \quad (\text{A3.6})$$

Con la condición inicial

$$U_y(0) = U_{y0} \quad (\text{A3.7})$$

La solución de la ecuación (1) con las condiciones de frontera (A3.2) y (A3.3) es:

$$U_\sigma(\xi) = \frac{Bi^{\lambda\sigma}}{M} \frac{\sinh(\Phi\xi)}{\xi} U_\lambda(\tau) \quad (\text{A3.8})$$

Donde

$$M = (\sinh(\Phi)(Bi^{\lambda\sigma} - \varepsilon_\sigma) + \varepsilon_\sigma \Phi \cosh(\Phi)) \quad (\text{A3.9})$$

Evaluando la concentración del sólido en $\xi = 1$

$$U_\sigma|_{\xi=1} = \frac{Bi^{\lambda\sigma}}{M} U_\lambda(\tau) \sinh(\Phi) \quad (\text{A3.10})$$

Sea

$$C_2 = \frac{Bi^{\lambda\sigma}}{M} \sinh(\Phi) \quad (\text{A3.11})$$

Entonces la ecuación (A3.10) puede reescribirse como

$$U_\sigma|_{\xi=1} = C_2 U_\lambda(\tau) \quad (\text{A3.12})$$

Ya se tiene la solución de la ecuación (A3.1), sujeta a las condiciones de frontera (A3.2) y (A3.3), sin embargo hace falta obtener expresiones analíticas para $U_\lambda(\tau)$ y $U_y(\tau)$, con este fin se utilizará para resolver las ecuaciones (4) y (6) sujetas a (5) y (7), el método de la transformada de Laplace.

Definición de la transformada de Laplace.

$$\mathcal{L}[f(\tau)] = \int_0^{\infty} f(\tau) e^{-s\tau} d\tau \quad (\text{A3.13})$$

Donde $s \in \mathbb{C}$, de acuerdo con la definición se puede obtener también la transformada de Laplace de la derivada de la función, suponiendo que es continua por trozos

$$\mathcal{L}\left[\frac{df(\tau)}{d\tau}\right] = s\tilde{f}(s) - f(0) \quad (\text{A3.14})$$

Aplicando el operador transformada de Laplace a las ecuaciones (A3.4) y (A3.6) y utilizando las ecuaciones (A3.5), (A3.7), y (A3.14) se obtienen las siguientes ecuaciones en el dominio de Laplace

$$\begin{aligned} s\bar{U}_\lambda(s) - U_{\lambda 0} = & \psi_\lambda^{in} [\bar{U}_\lambda^{in}(s) - \bar{U}_\lambda(s)] + \psi_\lambda^{\lambda\sigma} [C_2\bar{U}_\lambda(s) - \bar{U}_\lambda(s)] \\ & + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \left[\frac{m\bar{U}_\gamma(s) + \bar{U}_\lambda(s)}{1+m} - \bar{U}_\lambda(s) \right] \end{aligned} \quad (\text{A3.15})$$

$$s\bar{U}_\gamma(s) - U_{\gamma 0} = \psi_\gamma^{in} [\bar{U}_\gamma^{in}(s) - \bar{U}_\gamma(s)] + \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \left[\frac{m\bar{U}_\gamma(s) + \bar{U}_\lambda(s)}{1+m} - \bar{U}_\lambda(s) \right] \quad (\text{A3.16})$$

Con el objetivo de simplificar un poco la notación se introduce lo siguiente

$$\bar{U}_\lambda(s) = \bar{U}_\lambda \quad (\text{A3.17})$$

$$\bar{U}_\gamma(s) = \bar{U}_\gamma \quad (\text{A3.18})$$

Introduciendo las ecuaciones (A3.17) y (A3.18) en (A3.15) y (A3.16)

$$s\bar{U}_\lambda - U_{\lambda 0} = \psi_\lambda^{in} [\bar{U}_\lambda^{in}(s) - \bar{U}_\lambda] + \psi_\lambda^{\lambda\sigma} [C_2\bar{U}_\lambda - \bar{U}_\lambda] + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \left[\frac{m\bar{U}_\gamma + \bar{U}_\lambda}{1+m} - \bar{U}_\lambda \right] \quad (\text{A3.19})$$

y

$$s\bar{U}_\gamma - U_{\gamma 0} = \psi_\gamma^m [\bar{U}_\gamma^{in}(s) - \bar{U}_\gamma] + \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \left[\frac{m\bar{U}_\gamma + \bar{U}_\lambda}{1+m} - \bar{U}_\lambda \right] \quad (\text{A3.20})$$

Ahora se trabajara con la ecuación (A3.19)

Desarrollando los productos de la ecuación (A3.19)

$$s\bar{U}_\lambda - U_{\lambda 0} = \psi_\lambda^m \bar{U}_\lambda^{in}(s) - \psi_\lambda^m \bar{U}_\lambda + \psi_\lambda^{\lambda\sigma} C_2 \bar{U}_\lambda - \psi_\lambda^{\lambda\sigma} \bar{U}_\lambda + \frac{m}{1+m} \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \bar{U}_\gamma + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} \bar{U}_\lambda - \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \bar{U}_\lambda \quad (\text{A3.21})$$

Realizando el algebra la ecuación (21) se puede reescribir como

$$s\bar{U}_\lambda + \psi_\lambda^m \bar{U}_\lambda - \psi_\lambda^{\lambda\sigma} C_2 \bar{U}_\lambda + \psi_\lambda^{\lambda\sigma} \bar{U}_\lambda - \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} \bar{U}_\lambda + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \bar{U}_\lambda - \frac{m}{1+m} \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \bar{U}_\gamma = \psi_\lambda^m \bar{U}_\lambda^{in}(s) + U_{\lambda 0} \quad (\text{A3.22})$$

Factorizando los términos semejantes en la ecuación (A3.22)

$$\bar{U}_\lambda \left[s + \psi_\lambda^m - C_2 \psi_\lambda^{\lambda\sigma} + \psi_\lambda^{\lambda\sigma} - \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \right] - \frac{m}{1+m} \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \bar{U}_\gamma = \psi_\lambda^m \bar{U}_\lambda^{in}(s) + U_{\lambda 0} \quad (\text{A3.23})$$

Ahora se de realizara un desarrollo similar con la ecuación (A3.20)

$$s\bar{U}_\gamma - U_{\gamma 0} = \psi_\gamma^m \bar{U}_\gamma^{in}(s) - \psi_\gamma^m \bar{U}_\gamma + \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{m}{1+m} \bar{U}_\gamma + \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} \bar{U}_\lambda - \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \bar{U}_\gamma \quad (\text{A3.24})$$

Reordenando (A3.24)

$$s\bar{U}_\gamma + \psi_\gamma^m \bar{U}_\gamma - \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{m}{1+m} \bar{U}_\gamma + \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \bar{U}_\gamma - \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} \bar{U}_\lambda = \psi_\gamma^m \bar{U}_\gamma^{in}(s) + U_{\gamma 0} \quad (\text{A3.25})$$

Factorizando términos semejantes en la ecuación (A3.25)

$$-\psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} \bar{U}_\lambda + \bar{U}_\gamma \left[s + \psi_\gamma^m - \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{m}{1+m} + \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \right] = \psi_\gamma^m \bar{U}_\gamma^{in}(s) - U_{\gamma 0} \quad (\text{A3.26})$$

Las ecuaciones (23) y (26) se pueden escribir en la siguiente forma vectorial matricial

$$\begin{pmatrix} \left[s + \psi_\lambda^{in} - C_2 \psi_\lambda^{\lambda\sigma} + \psi_\lambda^{\lambda\sigma} - \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \right] & -\frac{m}{1+m} \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \\ -\psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} & \left[s + \psi_\gamma^{in} - \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{m}{1+m} + \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \right] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{U}_\lambda \\ \bar{U}_\gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_\lambda^{in} \bar{U}_\lambda^{in}(s) + U_{\lambda 0} \\ \psi_\gamma^{in} \bar{U}_\gamma^{in}(s) + U_{\gamma 0} \end{pmatrix} \quad (A3.27)$$

Sean:

$$\kappa_1 = \psi_\lambda^{in} - C_2 \psi_\lambda^{\lambda\sigma} + \psi_\lambda^{\lambda\sigma} - \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \quad (A3.28)$$

$$\kappa_2 = -\frac{m}{1+m} \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \quad (A3.29)$$

$$\kappa_3 = \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} \quad (A3.30)$$

$$\kappa_4 = \psi_\gamma^{in} - \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{m}{1+m} + \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \quad (A3.31)$$

Introduciendo las ecuaciones (A3.28)-(A3.31) en la ecuación (A3.24)

$$\begin{pmatrix} s + \kappa_1 & \kappa_2 \\ -\kappa_3 & s + \kappa_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{U}_\lambda \\ \bar{U}_\gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_\lambda^{in} \bar{U}_\lambda^{in}(s) + U_{\lambda 0} \\ \psi_\gamma^{in} \bar{U}_\gamma^{in}(s) + U_{\gamma 0} \end{pmatrix} \quad (A3.32)$$

El vector solución de (A3.32) es:

$$\begin{pmatrix} \bar{U}_\lambda \\ \bar{U}_\gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{(s + \kappa_4) [\psi_\lambda^{in} \bar{U}_\lambda^{in}(s) + U_{\lambda 0}] - \kappa_2 (\psi_\gamma^{in} \bar{U}_\gamma^{in}(s) + U_{\gamma 0})}{(s + \kappa_1)(s + \kappa_4) + \kappa_2 \kappa_3} \\ \frac{(s + \kappa_1) [\psi_\gamma^{in} \bar{U}_\gamma^{in}(s) + U_{\gamma 0}] + \kappa_3 (\psi_\lambda^{in} \bar{U}_\lambda^{in}(s) + U_{\lambda 0})}{(s + \kappa_1)(s + \kappa_4) + \kappa_2 \kappa_3} \end{pmatrix} \quad (A3.33)$$

O bien en forma escalar

$$\bar{U}_\lambda = \frac{(s + \kappa_4) [\psi_\lambda^{in} \bar{U}_\lambda^{in}(s) + U_{\lambda 0}] - \kappa_2 (\psi_\gamma^{in} \bar{U}_\gamma^{in}(s) + U_{\gamma 0})}{(s + \kappa_1)(s + \kappa_4) + \kappa_2 \kappa_3} \quad (\text{A3.34})$$

$$\bar{U}_\gamma = \frac{(s + \kappa_1) [\psi_\gamma^{in} \bar{U}_\gamma^{in}(s) + U_{\gamma 0}] + \kappa_3 (\psi_\lambda^{in} \bar{U}_\lambda^{in}(s) + U_{\lambda 0})}{(s + \kappa_1)(s + \kappa_4) + \kappa_2 \kappa_3} \quad (\text{A3.35})$$

En este momento ya se tiene la solución analítica en el dominio de Laplace sin embargo para invertir al dominio temporal se deben de desarrollar los productos de las ecuaciones (A3.34) y (A3.35).

A continuación se desarrolla el producto del denominador, ya que es una expresión común en ambas ecuaciones (A3.34) y (A3.35)

$$(s + \kappa_1)(s + \kappa_4) + \kappa_2 \kappa_3 = s^2 + (\kappa_1 + \kappa_4)s + (\kappa_1 \kappa_4 + \kappa_2 \kappa_3) \quad (\text{A3.36})$$

sea

$$\delta(s) = s^2 + (\kappa_1 + \kappa_4)s + (\kappa_1 \kappa_4 + \kappa_2 \kappa_3) \quad (\text{A3.37})$$

Introduciendo (A3.37) en las ecuaciones (A3.34) y (A3.35)

$$\bar{U}_\lambda = \frac{(s + \kappa_4) [\psi_\lambda^{in} \bar{U}_\lambda^{in}(s) + U_{\lambda 0}] - \kappa_2 (\psi_\gamma^{in} \bar{U}_\gamma^{in}(s) + U_{\gamma 0})}{\delta(s)} \quad (\text{A3.38})$$

$$\bar{U}_\gamma = \frac{(s + \kappa_1) [\psi_\gamma^{in} \bar{U}_\gamma^{in}(s) + U_{\gamma 0}] + \kappa_3 (\psi_\lambda^{in} \bar{U}_\lambda^{in}(s) + U_{\lambda 0})}{\delta(s)} \quad (\text{A3.39})$$

Desarrollando los productos de las ecuaciones (A3.38) y (A3.39)

$$\bar{U}_\lambda = \underbrace{\frac{(s + \kappa_4)\psi_\lambda^{in}\bar{U}_\lambda^{in}(s)}{\delta(s)}}_{\tau_1} + \underbrace{\frac{(s + \kappa_4)U_{\lambda 0}}{\delta(s)}}_{\tau_2} - \underbrace{\frac{\kappa_2\psi_\gamma^{in}\bar{U}_\gamma^{in}(s)}{\delta(s)}}_{\tau_3} - \underbrace{\frac{\kappa_2 U_{\gamma 0}}{\delta(s)}}_{\tau_4} \quad (\text{A3.40})$$

$$\bar{U}_\gamma = \underbrace{\frac{(s + \kappa_1)\psi_\gamma^{in}\bar{U}_\gamma^{in}(s)}{\delta(s)}}_{\tau_5} + \underbrace{\frac{(s + \kappa_1)U_{\gamma 0}}{\delta(s)}}_{\tau_6} + \underbrace{\frac{\kappa_3\psi_\lambda^{in}\bar{U}_\lambda^{in}(s)}{\delta(s)}}_{\tau_7} + \underbrace{\frac{U_{\lambda 0}\kappa_3}{\delta(s)}}_{\tau_8} \quad (\text{A3.41})$$

Inversión de los términos para obtener la solución en el dominio temporal

En los ocho términos aparece δ en el denominador este se puede expresar de diferente manera

Sean

$$\chi_1 = \kappa_4 + \kappa_1 \quad (\text{A3.42})$$

$$\chi_2 = \kappa_1\kappa_4 + \kappa_2\kappa_3 \quad (\text{A3.43})$$

Introduciendo (A3.42) y (A3.43) en (A3.37) se obtiene

$$\delta(s) = s^2 + \chi_1 s + \chi_2 \quad (\text{A3.44})$$

Para la inversión interesa una forma equivalente de la ecuación (A3.44), la cual, se escriba como el producto de dos factores, esta, se puede obtener resolviendo la siguiente ecuación

$$s^2 + \chi_1 s + \chi_2 = 0 \quad (\text{A3.45})$$

Las raíces de la ecuación (A3.45) son:

$$\mu_1 = -\frac{\chi_1}{2} + \frac{\sqrt{\chi_1^2 - 4\chi_2}}{2} \quad (\text{A3.46})$$

$$\mu_2 = -\frac{\chi_1}{2} - \frac{\sqrt{\chi_1^2 - 4\chi_2}}{2} \quad (\text{A3.47})$$

Entonces la ecuación (A3.44) se puede escribir de la siguiente forma

$$\delta(s) = (s - \mu_1)(s - \mu_2) \quad (\text{A3.48})$$

Simplificando ahora un poco las ecuaciones (A3.46) y (A3.47) sustituyendo las relaciones (A3.42) y (A3.43) se obtiene:

$$\mu_1 = -\frac{\kappa_4 + \kappa_1}{2} + \frac{\sqrt{(\kappa_4 + \kappa_1)^2 - 4(\kappa_1\kappa_4 + \kappa_2\kappa_3)}}{2} \quad (\text{A3.49})$$

$$\mu_2 = -\frac{\kappa_4 + \kappa_1}{2} - \frac{\sqrt{(\kappa_4 + \kappa_1)^2 - 4(\kappa_1\kappa_4 + \kappa_2\kappa_3)}}{2} \quad (\text{A3.50})$$

Desarrollando el término del radical

$$\mu_1 = -\frac{\kappa_4 + \kappa_1}{2} + \frac{\sqrt{\kappa_4^2 + 2\kappa_4\kappa_1 + \kappa_1^2 - 4\kappa_1\kappa_4 - 4\kappa_2\kappa_3}}{2} \quad (\text{A3.51})$$

$$\mu_2 = -\frac{\kappa_4 + \kappa_1}{2} - \frac{\sqrt{\kappa_4^2 + 2\kappa_4\kappa_1 + \kappa_1^2 - 4\kappa_1\kappa_4 - 4\kappa_2\kappa_3}}{2} \quad (\text{A3.52})$$

Simplificando (A3.51) y (A3.52)

$$\mu_1 = -\frac{\kappa_4 + \kappa_1}{2} + \frac{\sqrt{\kappa_4^2 - 2\kappa_4\kappa_1 + \kappa_1^2 - 4\kappa_2\kappa_3}}{2} \quad (\text{A3.53})$$

$$\mu_2 = -\frac{\kappa_4 + \kappa_1}{2} - \frac{\sqrt{\kappa_4^2 - 2\kappa_4\kappa_1 + \kappa_1^2 - 4\kappa_2\kappa_3}}{2} \quad (\text{A3.54})$$

Simplificando (A3.53) y (A3.54)

$$\mu_1 = -\frac{\kappa_4 + \kappa_1}{2} + \frac{\sqrt{(\kappa_4 - \kappa_1)^2 - 4\kappa_2\kappa_3}}{2} \quad (\text{A3.55})$$

$$\mu_2 = -\frac{\kappa_4 + \kappa_1}{2} - \frac{\sqrt{(\kappa_4 - \kappa_1)^2 - 4\kappa_2\kappa_3}}{2} \quad (\text{A3.56})$$

De esta manera puede concluirse que la cantidad dentro del radical siempre es positiva esto es debido a que:

$$(\kappa_4 - \kappa_1)^2 > 0 \quad (\text{A3.57})$$

y de acuerdo con las definiciones:

$$\kappa_2 = -\frac{m}{1+m} \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \quad (\text{A3.58})$$

y

$$\kappa_3 = \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} \quad (\text{A3.59})$$

Siempre se cumple la siguiente desigualdad.

$$-4\kappa_2\kappa_3 > 0 \quad (\text{A3.60})$$

Inversión del primer término.

$$T_1 = \frac{(s + \kappa_4) \psi_\lambda^{in} \bar{U}_\lambda^{in}(s)}{\delta(s)} \quad (\text{A3.61})$$

Sustituyendo la ecuación (A3.48) en la ecuación (A3.61)

$$T_1 = \frac{(s + \kappa_4) \psi_\lambda^{in} \bar{U}_\lambda^{in}(s)}{(s - \mu_1)(s - \mu_2)} \quad (\text{A3.62})$$

Para encontrar la transformada inversa de Laplace de cada uno de los términos se utilizan dos teoremas siguientes

Teorema de convolución

$$\mathcal{L}^{-1}[f(s)g(s)] = \int_0^{\tau} F(\beta)G(\tau - \beta)d\beta \quad (\text{A3.63})$$

Formula de Heaviside

$$\mathcal{L}^{-1}\left[\frac{P(s)}{Q(s)}\right] = \sum_{k=1}^{NP} \frac{P(\alpha_k)}{Q'(\alpha_k)} e^{\alpha_k \tau} \quad (\text{A3.64})$$

Teniendo en cuenta estas herramientas, se procede ahora a la inversión de cada uno de los términos.

$$\mathcal{L}^{-1}[T_1] = \mathcal{L}^{-1}\left[\frac{(s + \kappa_4)\psi_{\lambda}^{in}\bar{U}_{\lambda}^{in}(s)}{(s - \mu_1)(s - \mu_2)}\right] \quad (\text{A3.65})$$

Utilizando el teorema de convolución

$$\mathcal{L}^{-1}\left[\frac{(s + \kappa_4)\psi_{\lambda}^{in}\bar{U}_{\lambda}^{in}(s)}{(s - \mu_1)(s - \mu_2)}\right] = \psi_{\lambda}^{in} \int_0^{\tau} \mathcal{L}^{-1}\left[\frac{(s + \kappa_4)}{(s - \mu_1)(s - \mu_2)}\right] U_{\lambda}^{in}(\beta) d\beta \quad (\text{A3.66})$$

Ahora es necesario invertir el término

$$\frac{(s + \kappa_4)}{(s - \mu_1)(s - \mu_2)} \quad (\text{A3.67})$$

Para invertir (A3.67) se utiliza la formula de Heaviside ya que se tienen dos polos de primer orden que son: μ_1 y μ_2

En este caso

$$P(s) = s + \kappa_4 \quad (\text{A3.68})$$

$$Q(s) = (s - \mu_1)(s - \mu_2) \quad (\text{A3.69})$$

$$Q'(s) = (s - \mu_1) + (s - \mu_2) \quad (\text{A3.70})$$

De este modo aplicando la formula de Heaviside a (A3.67) se obtiene

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{P(s)}{Q(s)} \right] = \frac{\mu_1 + \kappa_4}{\mu_1 - \mu_2} e^{\mu_1 \tau} + \frac{\mu_2 + \kappa_4}{\mu_2 - \mu_1} e^{\mu_2 \tau} \quad (\text{A3.71})$$

Aplicando ahora el teorema de convolución y sustituyendo (A3.71) en (A3.66)

$$\mathcal{L}^{-1} [T_1] = \psi_{\lambda}^{in} \frac{\mu_1 + \kappa_4}{\mu_1 - \mu_2} e^{\mu_1 \tau} \int_0^{\tau} e^{-\mu_1 \beta} U_{\lambda}^{in}(\beta) d\beta + \psi_{\lambda}^{in} \frac{\mu_2 + \kappa_4}{\mu_2 - \mu_1} e^{\mu_2 \tau} \int_0^{\tau} e^{-\mu_2 \beta} U_{\lambda}^{in}(\beta) d\beta \quad (\text{A3.72})$$

Inversión del segundo término.

$$\mathcal{L}^{-1} [T_2] = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{(s + \kappa_4) U_{\lambda 0}}{(s - \mu_1)(s - \mu_2)} \right] \quad (\text{A3.73})$$

$$\mathcal{L}^{-1} [T_2] = U_{\lambda 0} \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{(s + \kappa_4)}{(s - \mu_1)(s - \mu_2)} \right] \quad (\text{A3.74})$$

Utilizando las ecuaciones (A3.68) a (A3.70) se obtiene

$$\mathcal{L}^{-1} [T_2] = U_{\lambda 0} \left[\frac{\mu_1 + \kappa_4}{\mu_1 - \mu_2} e^{\mu_1 \tau} + \frac{\mu_2 + \kappa_4}{\mu_2 - \mu_1} e^{\mu_2 \tau} \right] \quad (\text{A3.75})$$

Inversión del tercer término

$$\mathcal{L}^{-1} [T_3] = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{-\kappa_2 \psi_{\gamma}^{in} \bar{U}_{\gamma}^{in}(s)}{(s - \mu_1)(s - \mu_2)} \right] \quad (\text{A3.76})$$

$$\mathcal{L}^{-1}[T_3] = -\kappa_2 \psi_\gamma^{in} \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{\bar{U}_\gamma^{in}(s)}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} \right] \quad (\text{A3.77})$$

Aplicando ahora el teorema de convolución a (A3.77)

$$-\kappa_2 \psi_\gamma^{in} \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{\bar{U}_\gamma^{in}(s)}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} \right] = -\kappa_2 \psi_\gamma^{in} \int_0^\tau \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} \right] U_\gamma^{in}(\beta) d\beta \quad (\text{A3.78})$$

Ahora debe de aplicarse la formula de Heaviside en el término:

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} \right] \quad (\text{A3.79})$$

En este caso

$$P(s) = 1 \quad (\text{A3.80})$$

$$Q(s) = (s-\mu_1)(s-\mu_2) \quad (\text{A3.81})$$

$$Q'(s) = (s-\mu_1) + (s-\mu_2) \quad (\text{A3.82})$$

Los polos son μ_1 y μ_2

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} \right] = \frac{e^{\mu_1 \tau}}{\mu_1 - \mu_2} + \frac{e^{\mu_2 \tau}}{\mu_2 - \mu_1} \quad (\text{A3.83})$$

Sustituyendo en (A3.77) y aplicando el teorema de convolución

$$\mathcal{L}^{-1}[T_3] = -\kappa_2 \psi_\gamma^{in} \left[\frac{e^{\mu_1 \tau}}{\mu_1 - \mu_2} \int_0^\tau e^{-\mu_1 \beta} U_\gamma^{in}(\beta) d\beta + \frac{e^{\mu_2 \tau}}{\mu_2 - \mu_1} \int_0^\tau e^{-\mu_2 \beta} U_\gamma^{in}(\beta) d\beta \right] \quad (\text{A3.84})$$

Inversión del cuarto término.

$$\mathcal{L}^{-1}[T_4] = -\kappa_2 U_{\gamma 0} \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} \right] \quad (\text{A3.85})$$

Aplicando ahora la ecuación (A3.83) a la ecuación (A3.85)

$$\mathcal{L}^{-1}[T_4] = -\kappa_2 U_{\gamma 0} \left[\frac{e^{\mu_1 \tau}}{\mu_1 - \mu_2} + \frac{e^{\mu_2 \tau}}{\mu_2 - \mu_1} \right] \quad (\text{A3.86})$$

Inversión del quinto término.

$$\mathcal{L}^{-1}[T_5] = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{(s+\kappa_1) \psi_{\gamma}^{in} \bar{U}_{\gamma}^{in}(s)}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} \right] \quad (\text{A3.87})$$

Aplicando (A3.63) a (A3.87)

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{(s+\kappa_1) \psi_{\gamma}^{in} \bar{U}_{\gamma}^{in}(s)}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} \right] = \psi_{\gamma}^{in} \int_0^{\tau} \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{(s+\kappa_1)}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} \right] U_{\gamma}^{in}(\beta) d\beta \quad (\text{A3.88})$$

Utilizando (A3.64) para obtener la inversa del primer factor bajo el signo de la integral en (A3.88).

En este caso se tiene

$$P(s) = s + \kappa_1 \quad (\text{A3.89})$$

$$Q(s) = (s - \mu_1)(s - \mu_2) \quad (\text{A3.90})$$

$$Q'(s) = (s - \mu_1) + (s - \mu_2) \quad (\text{A3.91})$$

Por lo tanto al aplicar (A3.64)

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{(s+\kappa_1)}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} \right] = \left[\frac{\mu_1 + \kappa_1}{\mu_1 - \mu_2} e^{\mu_1 \tau} + \frac{\mu_2 + \kappa_1}{\mu_2 - \mu_1} e^{\mu_2 \tau} \right] \quad (\text{A3.92})$$

Sustituyendo (A3.92) en (A3.88)

$$\mathcal{L}^{-1}[T_5] = \psi_\gamma^{in} \left[\frac{\mu_1 + \kappa_1}{\mu_1 - \mu_2} e^{\mu_1 \tau} \int_0^\tau e^{-\mu_1 \beta} U_\gamma^{in}(\beta) + \frac{\mu_2 + \kappa_1}{\mu_2 - \mu_1} e^{\mu_2 \tau} \int_0^\tau e^{-\mu_2 \beta} U_\gamma^{in}(\beta) \right] \quad (\text{A3.93})$$

Inversión del sexto término.

$$\mathcal{L}^{-1}[T_6] = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{(s + \kappa_1) U_{\gamma 0}}{(s - \mu_1)(s - \mu_2)} \right] \quad (\text{A3.94})$$

Aplicando (A3.64) a (A3.94)

$$\mathcal{L}^{-1}[T_6] = U_{\gamma 0} \left[\frac{\mu_1 + \kappa_1}{\mu_1 - \mu_2} e^{\mu_1 \tau} + \frac{\mu_2 + \kappa_1}{\mu_2 - \mu_1} e^{\mu_2 \tau} \right] \quad (\text{A3.95})$$

Inversión del séptimo término.

$$\mathcal{L}^{-1}[T_7] = \frac{\kappa_3 \psi_\lambda^{in} \bar{U}_\lambda^{in}(s)}{(s - \mu_1)(s - \mu_2)} \quad (\text{A3.96})$$

$$\mathcal{L}^{-1}[T_7] = \kappa_3 \psi_\lambda^{in} \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{\bar{U}_\lambda^{in}(s)}{(s - \mu_1)(s - \mu_2)} \right] \quad (\text{A3.97})$$

Utilizando el teorema de convolución en (A3.97)

$$\kappa_3 \psi_\lambda^{in} \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{\bar{U}_\lambda^{in}(s)}{(s - \mu_1)(s - \mu_2)} \right] = \kappa_3 \psi_\lambda^{in} \int_0^\tau \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{(s - \mu_1)(s - \mu_2)} \right] U_\lambda^{in}(\beta) d\beta \quad (\text{A3.98})$$

Utilizando ahora (A3.64) ya que se requiere calcular

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} \right] \quad (\text{A3.99})$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} \right] = \left[\frac{1}{\mu_1-\mu_2} e^{\mu_1\tau} + \frac{1}{\mu_2-\mu_1} e^{\mu_2\tau} \right] \quad (\text{A3.100})$$

Sustituyendo la ecuación (A3.100) en (A3.98)

$$\mathcal{L}^{-1} [T_7] = \left[\frac{1}{\mu_1-\mu_2} e^{\mu_1\tau} \int_0^\tau e^{-\mu_1\beta} U_{\lambda_1}^{in}(\beta) d\beta + \frac{1}{\mu_2-\mu_1} \int_0^\tau e^{-\mu_2\beta} U_{\lambda_2}^{in}(\beta) d\beta \right] \quad (\text{A3.101})$$

• **Inversión del octavo término**

$$\mathcal{L}^{-1} [T_8] = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{U_{\lambda_0\mathcal{K}_3}}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} \right] \quad (\text{A3.102})$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{U_{\lambda_0\mathcal{K}_3}}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} \right] = U_{\lambda_0\mathcal{K}_3} \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} \right] \quad (\text{A3.103})$$

Utilizando (A3.64)

$$U_{\lambda_0\mathcal{K}_3} \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} \right] = U_{\lambda_0\mathcal{K}_3} \left[\frac{1}{\mu_1-\mu_2} e^{\mu_1\tau} + \frac{1}{\mu_2-\mu_1} e^{\mu_2\tau} \right] \quad (\text{A3.104})$$

$$U_{\lambda_0\mathcal{K}_3} \mathcal{L}^{-1} [T_8] = U_{\lambda_0\mathcal{K}_3} \left[\frac{1}{\mu_1-\mu_2} e^{\mu_1\tau} + \frac{1}{\mu_2-\mu_1} e^{\mu_2\tau} \right] \quad (\text{A3.105})$$

Obtención de la concentración promedio adimensional en la fase liquido en el dominio temporal.

Utilizando

$$\mathcal{L}^{-1}[\bar{U}_\lambda] = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{(s+\kappa_4)\psi_\lambda^{in}\bar{U}_\lambda^{in}(s)}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} + \frac{(s+\kappa_4)U_{\lambda 0}}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} - \frac{\kappa_2\psi_\gamma^{in}\bar{U}_\gamma^{in}(s)}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} - \frac{\kappa_2U_{\gamma 0}}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} \right] \quad (\text{A3.106})$$

Pero

$$\mathcal{L}^{-1}[\bar{U}_\lambda] = U_\lambda(\tau) \quad (\text{A3.107})$$

Aplicando ahora la propiedad de linealidad del operador transformada inversa de Laplace

$$\begin{aligned} U_\lambda(\tau) = & \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{(s+\kappa_4)\psi_\lambda^{in}\bar{U}_\lambda^{in}(s)}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} \right] + \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{(s+\kappa_4)U_{\lambda 0}}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} \right] \\ & - \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{\kappa_2\psi_\gamma^{in}\bar{U}_\gamma^{in}(s)}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} \right] - \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{\kappa_2U_{\gamma 0}}{(s-\mu_1)(s-\mu_2)} \right] \end{aligned} \quad (\text{A3.108})$$

Usando las ecuaciones que dan los términos invertidos

$$\begin{aligned} U_\lambda(\tau) = & \psi_\lambda^{in} \frac{\mu_1 + \kappa_4}{\mu_1 - \mu_2} e^{\mu_1\tau} \int_0^\tau e^{-\mu_1\beta} U_\lambda^{in}(\beta) d\beta + \psi_\lambda^{in} \frac{\mu_2 + \kappa_4}{\mu_2 - \mu_1} e^{\mu_2\tau} \int_0^\tau e^{-\mu_2\beta} U_\lambda^{in}(\beta) d\beta \\ & + U_{\lambda 0} \left[\frac{\mu_1 + \kappa_4}{\mu_1 - \mu_2} e^{\mu_1\tau} + \frac{\mu_2 + \kappa_4}{\mu_2 - \mu_1} e^{\mu_2\tau} \right] \\ & - \kappa_2 \psi_\gamma^{in} \left[\frac{e^{\mu_1\tau}}{\mu_1 - \mu_2} \int_0^\tau e^{-\mu_1\beta} U_\gamma^{in}(\beta) d\beta + \frac{e^{\mu_2\tau}}{\mu_2 - \mu_1} \int_0^\tau e^{-\mu_2\beta} U_\gamma^{in}(\beta) d\beta \right] \\ & - \kappa_2 U_{\gamma 0} \left[\frac{e^{\mu_1\tau}}{\mu_1 - \mu_2} + \frac{e^{\mu_2\tau}}{\mu_2 - \mu_1} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A3.109})$$

Factorizando términos semejantes en (A3.109)

$$\begin{aligned}
U_{\lambda}(\tau) = & \frac{\mu_1 + \kappa_4}{\mu_1 - \mu_2} e^{\mu_1 \tau} \left[\frac{\psi_{\lambda}^{in} \int_0^{\tau} e^{-\mu_1 \beta} U_{\lambda}^{in}(\beta) d\beta + U_{\lambda 0} - \frac{\kappa_2 \psi_{\gamma}^{in}}{(\mu_1 + \kappa_4)} \int_0^{\tau} e^{-\mu_1 \beta} U_{\gamma}^{in}(\beta) d\beta}{\frac{\kappa_2 U_{\gamma 0}}{(\mu_1 + \kappa_4)}} \right] \\
& + \frac{\mu_2 + \kappa_4}{\mu_2 - \mu_1} e^{\mu_2 \tau} \left[\frac{\psi_{\lambda}^{in} \int_0^{\tau} e^{-\mu_2 \beta} U_{\lambda}^{in}(\beta) d\beta + U_{\lambda 0} - \frac{\kappa_2 \psi_{\gamma}^{in}}{(\mu_2 + \kappa_4)} \int_0^{\tau} e^{-\mu_2 \beta} U_{\gamma}^{in}(\beta) d\beta}{\frac{\kappa_2 U_{\gamma 0}}{(\mu_2 + \kappa_4)}} \right]
\end{aligned}
\tag{A3.110}$$

Obtención de la concentración promedio adimensional en la fase gas en el dominio temporal.

Similarmente se procede para obtener la solución en el dominio temporal para la concentración promedio en la fase gas.

$$\mathcal{L}^{-1}[\bar{U}_{\gamma}] = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{(s + \kappa_1) \psi_{\gamma}^{in} \bar{U}_{\gamma}^{in}(s)}{(s - \mu_1)(s - \mu_2)} + \frac{(s + \kappa_1) U_{\gamma 0}}{(s - \mu_1)(s - \mu_2)} + \frac{\kappa_3 \psi_{\lambda}^{in} \bar{U}_{\lambda}^{in}(s)}{(s - \mu_1)(s - \mu_2)} + \frac{U_{\lambda 0} \kappa_3}{(s - \mu_1)(s - \mu_2)} \right]
\tag{A3.111}$$

Se sabe que

$$\mathcal{L}^{-1}[\bar{U}_{\gamma}] = U_{\gamma}(\tau)
\tag{A3.112}$$

Utilizando ahora la propiedad de linealidad del operador transformada inversa de Laplace.

$$\begin{aligned}
U_{\gamma}(\tau) = & \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{(s + \kappa_1) \psi_{\gamma}^{in} \bar{U}_{\gamma}^{in}(s)}{(s - \mu_1)(s - \mu_2)} \right] + \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{(s + \kappa_1) U_{\gamma 0}}{(s - \mu_1)(s - \mu_2)} \right] \\
& + \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{\kappa_3 \psi_{\lambda}^{in} \bar{U}_{\lambda}^{in}(s)}{(s - \mu_1)(s - \mu_2)} \right] + \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{U_{\lambda 0} \kappa_3}{(s - \mu_1)(s - \mu_2)} \right]
\end{aligned}
\tag{A3.113}$$

Sustituyendo los terminos invertidos

$$\begin{aligned}
U_\gamma(\tau) = & \psi_\gamma^{in} \left[\frac{\mu_1 + \kappa_1}{\mu_1 - \mu_2} e^{\mu_1 \tau} \int_0^\tau e^{-\mu_1 \beta} U_\gamma^{in}(\beta) d\beta + \frac{\mu_2 + \kappa_1}{\mu_2 - \mu_1} e^{\mu_2 \tau} \int_0^\tau e^{-\mu_2 \beta} U_\gamma^{in}(\beta) d\beta \right] \\
& + U_{\gamma 0} \left[\frac{\mu_1 + \kappa_1}{\mu_1 - \mu_2} e^{\mu_1 \tau} + \frac{\mu_2 + \kappa_1}{\mu_2 - \mu_1} e^{\mu_2 \tau} \right] \\
& + \left[\frac{\kappa_3 \psi_\lambda^{in}}{\mu_1 - \mu_2} e^{\mu_1 \tau} \int_0^\tau e^{-\mu_1 \beta} U_\lambda^{in}(\beta) d\beta + \frac{\kappa_3 \psi_\lambda^{in}}{\mu_2 - \mu_1} \int_0^\tau e^{\mu_2 \beta} U_\lambda^{in}(\beta) d\beta \right] \\
& + U_{\lambda 0} \kappa_3 \left[\frac{1}{\mu_1 - \mu_2} e^{\mu_1 \tau} + \frac{1}{\mu_2 - \mu_1} e^{\mu_2 \tau} \right]
\end{aligned}
\tag{A3.114}$$

Factorizando términos semejantes en (A3.114)

$$\begin{aligned}
U_\gamma(\tau) = & \psi_\gamma^{in} \frac{\mu_1 + \kappa_1}{\mu_1 - \mu_2} e^{\mu_1 \tau} \left[\int_0^\tau e^{-\mu_1 \beta} U_\gamma^{in}(\beta) d\beta + \frac{U_{\gamma 0}}{\psi_\gamma^{in}} + \frac{\kappa_3 \psi_\lambda^{in}}{\psi_\gamma^{in} (\mu_1 + \kappa_1)} \int_0^\tau e^{-\mu_1 \beta} U_\lambda^{in}(\beta) d\beta \right] \\
& + \frac{1}{\psi_\gamma^{in} (\mu_1 + \kappa_1)} U_{\lambda 0} \kappa_3 \\
& + \psi_\gamma^{in} \frac{\mu_2 + \kappa_1}{\mu_2 - \mu_1} e^{\mu_2 \tau} \left[\int_0^\tau e^{-\mu_2 \beta} U_\gamma^{in}(\beta) d\beta + \frac{U_{\gamma 0}}{\psi_\gamma^{in}} + \frac{\kappa_3 \psi_\lambda^{in}}{\psi_\gamma^{in} (\mu_2 + \kappa_1)} \int_0^\tau e^{-\mu_2 \beta} U_\lambda^{in}(\beta) d\beta \right] \\
& + \frac{1}{\psi_\gamma^{in} (\mu_2 + \kappa_1)} U_{\lambda 0} \kappa_3
\end{aligned}
\tag{A3.115}$$

En resumen la solución analítica del estado cuasiestacionario en el catalizador poroso para el caso de cinética de primer orden es

$$U_\sigma(\xi) = \frac{Bi^{\lambda \sigma}}{M} \frac{\sinh(\Phi \xi)}{\xi} U_\lambda(\tau)
\tag{A3.116}$$

$$\begin{aligned}
U_{\lambda}(\tau) = & \frac{\mu_1 + \kappa_4}{\mu_1 - \mu_2} e^{\mu_1 \tau} \left[\frac{\psi_{\lambda}^{in} \int_0^{\tau} e^{-\mu_1 \beta} U_{\lambda}^{in}(\beta) d\beta + U_{\lambda 0} - \frac{\kappa_2 \psi_{\gamma}^{in}}{(\mu_1 + \kappa_4)} \int_0^{\tau} e^{-\mu_1 \beta} U_{\gamma}^{in}(\beta) d\beta}{\frac{\kappa_2 U_{\gamma 0}}{(\mu_1 + \kappa_4)}} \right] \\
& + \frac{\mu_2 + \kappa_4}{\mu_2 - \mu_1} e^{\mu_2 \tau} \left[\frac{\psi_{\lambda}^{in} \int_0^{\tau} e^{-\mu_2 \beta} U_{\lambda}^{in}(\beta) d\beta + U_{\lambda 0} - \frac{\kappa_2 \psi_{\gamma}^{in}}{(\mu_2 + \kappa_4)} \int_0^{\tau} e^{-\mu_2 \beta} U_{\gamma}^{in}(\beta) d\beta}{\frac{\kappa_2 U_{\gamma 0}}{(\mu_2 + \kappa_4)}} \right]
\end{aligned}
\tag{A3.117}$$

$$\begin{aligned}
U_{\gamma}(\tau) = & \psi_{\gamma}^{in} \frac{\mu_1 + \kappa_1}{\mu_1 - \mu_2} e^{\mu_1 \tau} \left[\frac{\int_0^{\tau} e^{-\mu_1 \beta} U_{\gamma}^{in}(\beta) d\beta + \frac{U_{\gamma 0}}{\psi_{\gamma}^{in}} + \frac{\kappa_3 \psi_{\lambda}^{in}}{\psi_{\gamma}^{in} (\mu_1 + \kappa_1)} \int_0^{\tau} e^{-\mu_1 \beta} U_{\lambda}^{in}(\beta) d\beta}{+\frac{1}{\psi_{\gamma}^{in} (\mu_1 + \kappa_1)} U_{\lambda 0} \kappa_3} \right] \\
& + \psi_{\gamma}^{in} \frac{\mu_2 + \kappa_1}{\mu_2 - \mu_1} e^{\mu_2 \tau} \left[\frac{\int_0^{\tau} e^{-\mu_2 \beta} U_{\gamma}^{in}(\beta) d\beta + \frac{U_{\gamma 0}}{\psi_{\gamma}^{in}} + \frac{\kappa_3 \psi_{\lambda}^{in}}{\psi_{\gamma}^{in} (\mu_2 + \kappa_1)} \int_0^{\tau} e^{-\mu_2 \beta} U_{\lambda}^{in}(\beta) d\beta}{+\frac{1}{\psi_{\gamma}^{in} (\mu_2 + \kappa_1)} U_{\lambda 0} \kappa_3} \right]
\end{aligned}
\tag{A3.118}$$

APENDICE 4 SOLUCION DEL ESTADO ESTACIONARIO PARA UN SOLO COMPONENTE CON CINETICAS NO LINEALES

En este caso el problema adimensional a resolver es el siguiente:

Ecuaciones para la fase sólido poroso

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \frac{\partial U_\sigma}{\partial \xi} \right] - \Phi^2 R = 0 \quad (\text{A4.1})$$

Con las condiciones de frontera

$$\text{En } \xi = 0 \quad U_\sigma \text{ es finita} \quad (\text{A4.2})$$

$$-\varepsilon_\sigma \left. \frac{dU_\sigma}{d\xi} \right|_{\xi=1} = Bi^{\lambda\sigma} [U_\sigma|_{\xi=1} - U_\lambda] \quad (\text{A4.3})$$

Donde

$$R = U_\sigma^2 \quad \text{ó} \quad R = \frac{k_1 U_\sigma}{1 + k_2 U_\sigma} \quad (\text{A4.4})$$

Ecuaciones de las fases fluidas líquido y gas.

$$\psi_\lambda^{in} (U_\lambda^{in} - U_\lambda) + \psi_\lambda^{\lambda\sigma} (U_\sigma|_{\xi=1} - U_\lambda) + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \left(\frac{mU_\gamma + U_\lambda}{1+m} - U_\lambda \right) = 0 \quad (\text{A4.5})$$

$$\psi_\gamma^{in} [U_\gamma^{in} - U_\gamma] + \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \left[\frac{mU_\gamma + U_\lambda}{1+m} - U_\gamma \right] = 0 \quad (\text{A4.6})$$

Con la finalidad de resolver analíticamente el problema se requiere expresar la velocidad de reacción como:

$$R \approx \frac{R_A|_{(U_{\sigma,i})}}{R_A^*} + \sum_{i=1}^{NC} \left. \frac{\partial R}{\partial U_{\sigma,i}} \right|_{(U_{\sigma,i})} (U_{\sigma,i} - \langle U_{\sigma,i} \rangle) \quad (\text{A4.7})$$

Donde NC es el número de componentes clave, en este caso se supone que solo existe uno, entonces la ecuación (A4.7) se puede expresar en la siguiente forma equivalente

$$R \approx \frac{R_A|_{\langle U_{\sigma,i} \rangle}}{R_A^*} + \frac{\partial R}{\partial U_{\sigma,i}} \Big|_{\langle U_{\sigma,i} \rangle} U_{\sigma,i} - \frac{\partial R}{\partial U_{\sigma,i}} \Big|_{\langle U_{\sigma,i} \rangle} \langle U_{\sigma,i} \rangle \quad (A4.8)$$

Sustituyendo (A4.7) en (A4.1)

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \frac{\partial U_{\sigma}}{\partial \xi} \right] - \Phi^2 \left[\frac{R_A|_{\langle U_{\sigma,i} \rangle}}{R_A^*} + \frac{\partial R}{\partial U_{\sigma,i}} \Big|_{\langle U_{\sigma,i} \rangle} U_{\sigma,i} - \frac{\partial R}{\partial U_{\sigma,i}} \Big|_{\langle U_{\sigma,i} \rangle} \langle U_{\sigma,i} \rangle \right] = 0 \quad (A4.9)$$

Rearreglando los productos de (A4.9)

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \frac{\partial U_{\sigma}}{\partial \xi} \right] - \Phi^2 \frac{\partial R}{\partial U_{\sigma,i}} \Big|_{\langle U_{\sigma,i} \rangle} U_{\sigma,i} - \Phi^2 \left[\frac{R_A|_{\langle U_{\sigma,i} \rangle}}{R_A^*} - \frac{\partial R}{\partial U_{\sigma,i}} \Big|_{\langle U_{\sigma,i} \rangle} \langle U_{\sigma,i} \rangle \right] = 0 \quad (A4.10)$$

Definiendo

$$\Lambda_1 = \Phi^2 \frac{\partial R}{\partial U_{\sigma,i}} \Big|_{\langle U_{\sigma,i} \rangle} \quad (A4.11)$$

$$\Lambda_2 = \Phi^2 \left[\frac{R_A|_{\langle U_{\sigma,i} \rangle}}{R_A^*} - \frac{\partial R}{\partial U_{\sigma,i}} \Big|_{\langle U_{\sigma,i} \rangle} \langle U_{\sigma,i} \rangle \right] \quad (A4.12)$$

Sustituyendo (A4.11) y (A4.12) en (A4.10)

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \frac{\partial U_{\sigma}}{\partial \xi} \right] - \Lambda_1 U_{\sigma} - \Lambda_2 = 0 \quad (A4.13)$$

Se procede ahora a resolver (A4.13) para lo cual se propone el siguiente cambio de variable

$$U_\sigma = \frac{f(\xi)}{\xi} \quad (\text{A4.14})$$

Calculando las derivadas con la finalidad de sustituir en (A4.13)

$$\frac{dU_\sigma}{d\xi} = \frac{f'(\xi)}{\xi} - \frac{f(\xi)}{\xi^2} \quad (\text{A4.15})$$

$$\frac{d^2U_\sigma}{d\xi^2} = \frac{d}{d\xi} \left[\frac{f'(\xi)}{\xi} - \frac{f(\xi)}{\xi^2} \right] = \frac{f''(\xi)}{\xi} - \frac{2f'(\xi)}{\xi^2} + \frac{2f(\xi)}{\xi^3} \quad (\text{A4.16})$$

Desarrollando el operador diferencial de la ecuación (A4.13)

$$\frac{d^2U_\sigma}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{dU_\sigma}{d\xi} - \Lambda_1 U_\sigma - \Lambda_2 = 0 \quad (\text{A4.17})$$

Sustituyendo (A4.15) y (A4.16) en (A4.17)

$$\frac{f''(\xi)}{\xi} - \frac{2f'(\xi)}{\xi^2} + \frac{2f(\xi)}{\xi^3} + \frac{2}{\xi} \left[\frac{f'(\xi)}{\xi} - \frac{f(\xi)}{\xi^2} \right] - \Lambda_1 \frac{f(\xi)}{\xi} = \Lambda_2 \quad (\text{A4.18})$$

Simplificando (A4.18)

$$\frac{f''(\xi)}{\xi} - \Lambda_1 \frac{f(\xi)}{\xi} = \Lambda_2 \quad (\text{A4.19})$$

Multiplicando por ξ ambos miembros de (A4.19)

$$f''(\xi) - \Lambda_1 f(\xi) = \Lambda_2 \xi \quad (\text{A4.20})$$

La solución general de (A4.20) es:

$$f(\xi) = g_h(\xi) + h_p(\xi) \quad (\text{A4.21})$$

Se puede demostrar que la solución homogénea de (A4.20) es:

$$g(\xi) = A \operatorname{senh}(\sqrt{\Lambda_1} \xi) + B \operatorname{cosh}(\sqrt{\Lambda_1} \xi) \quad (\text{A4.22})$$

Con base en esto se propone la forma de la solución particular de acuerdo al método de variación de parámetros como:

$$h(\xi) = A(\xi) \operatorname{senh}(\sqrt{\Lambda_1} \xi) + B(\xi) \operatorname{cosh}(\sqrt{\Lambda_1} \xi) \quad (\text{A4.23})$$

Donde los coeficientes de (A4.23) se determinan resolviendo para sus derivadas las siguientes ecuaciones expresadas en forma matricial y posteriormente integrando

$$\begin{pmatrix} \operatorname{senh}(\sqrt{\Lambda_1} \xi) & \operatorname{cosh}(\sqrt{\Lambda_1} \xi) \\ \sqrt{\Lambda_1} \operatorname{cosh}(\sqrt{\Lambda_1} \xi) & \sqrt{\Lambda_1} \operatorname{senh}(\sqrt{\Lambda_1} \xi) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A'(\xi) \\ B'(\xi) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \xi \Lambda_2 \end{pmatrix} \quad (\text{A4.24})$$

De donde:

$$A'(\xi) = \frac{-\Lambda_2 \xi \operatorname{cosh}(\sqrt{\Lambda_1} \xi)}{\sqrt{\Lambda_1} [\operatorname{senh}^2(\sqrt{\Lambda_1} \xi) - \operatorname{cosh}^2(\sqrt{\Lambda_1} \xi)]} = \frac{\Lambda_2}{\sqrt{\Lambda_1}} \xi \operatorname{cosh}(\sqrt{\Lambda_1} \xi) \quad (\text{A4.25})$$

$$B'(\xi) = \frac{\Lambda_2 \xi \operatorname{senh}(\sqrt{\Lambda_1} \xi)}{\sqrt{\Lambda_1} [\operatorname{senh}^2(\sqrt{\Lambda_1} \xi) - \operatorname{cosh}^2(\sqrt{\Lambda_1} \xi)]} = -\frac{\Lambda_2}{\sqrt{\Lambda_1}} \xi \operatorname{senh}(\sqrt{\Lambda_1} \xi) \quad (\text{A4.26})$$

Los coeficientes como se menciono previamente pueden determinarse integrando es decir:

$$A(\xi) = \frac{\Lambda_2}{\sqrt{\Lambda_1}} \int \xi \cosh(\sqrt{\Lambda_1} \xi) d\xi \quad (\text{A4.27})$$

$$B(\xi) = -\frac{\Lambda_2}{\sqrt{\Lambda_1}} \int \xi \sinh(\sqrt{\Lambda_1} \xi) d\xi \quad (\text{A4.28})$$

Efectuando las integraciones se obtiene:

$$A(\xi) = \frac{\Lambda_2}{\sqrt{\Lambda_1}} \left[-\frac{\cosh(\sqrt{\Lambda_1} \xi)}{\Lambda_1} + \frac{\xi \sinh(\sqrt{\Lambda_1} \xi)}{\sqrt{\Lambda_1}} \right] \quad (\text{A4.29})$$

$$B(\xi) = \frac{\Lambda_2}{\sqrt{\Lambda_1}} \left[-\frac{\xi \cosh(\sqrt{\Lambda_1} \xi)}{\sqrt{\Lambda_1}} + \frac{\sinh(\sqrt{\Lambda_1} \xi)}{\Lambda_1} \right] \quad (\text{A4.30})$$

Sustituyendo (A4.29) y (A4.30) en (A4.23)

$$h(\xi) = \frac{\Lambda_2}{\sqrt{\Lambda_1}} \left[-\frac{\cosh(\sqrt{\Lambda_1} \xi)}{\Lambda_1} + \frac{\xi \sinh(\sqrt{\Lambda_1} \xi)}{\sqrt{\Lambda_1}} \right] \sinh(\sqrt{\Lambda_1} \xi) \\ + \frac{\Lambda_2}{\sqrt{\Lambda_1}} \left[-\frac{\xi \cosh(\sqrt{\Lambda_1} \xi)}{\sqrt{\Lambda_1}} + \frac{\sinh(\sqrt{\Lambda_1} \xi)}{\Lambda_1} \right] \cosh(\sqrt{\Lambda_1} \xi) \quad (\text{A4.31})$$

realizando los productos en (A4.31)

$$h(\xi) = -\frac{\Lambda_2}{\Lambda_1 \sqrt{\Lambda_1}} \cosh(\sqrt{\Lambda_1} \xi) \sinh(\sqrt{\Lambda_1} \xi) + \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} \xi \sinh^2(\sqrt{\Lambda_1} \xi) \\ - \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} \xi \cosh^2(\sqrt{\Lambda_1} \xi) + \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1 \sqrt{\Lambda_1}} \cosh(\sqrt{\Lambda_1} \xi) \sinh(\sqrt{\Lambda_1} \xi) \quad (\text{A4.32})$$

simplificando la expresión anterior se obtiene

$$h(\xi) = -\frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} \xi \quad (\text{A4.33})$$

Sustituyendo (A4.33) y (A4.22) en (A4.21)

$$f(\xi) = A \sinh(\sqrt{\Lambda_1} \xi) + B \cosh(\sqrt{\Lambda_1} \xi) - \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} \xi \quad (\text{A4.34})$$

Haciendo uso de (A4.14) y (A4.34)

$$U_\sigma = \frac{A \sinh(\sqrt{\Lambda_1} \xi)}{\xi} + \frac{B \cosh(\sqrt{\Lambda_1} \xi)}{\xi} - \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} \quad (\text{A4.35})$$

Aplicando la condición de frontera (A4.2) en (A4.35)

$$U_\sigma = \frac{A \sinh(\sqrt{\Lambda_1} \xi)}{\xi} - \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} \quad (\text{A4.36})$$

Ahora se debe de calcular la constante de integración A para esto se aplica a (A4.35) la condición de frontera (A4.3)

Calculando la primera derivada de (A4.35)

$$\frac{dU_\sigma}{d\xi} = \frac{\sqrt{\Lambda_1} A}{\xi} \cosh(\sqrt{\Lambda_1} \xi) - \frac{A}{\xi^2} \sinh(\sqrt{\Lambda_1} \xi) \quad (\text{A4.37})$$

Multiplicando por -1 ambos miembros de (A4.37)

$$-\frac{dU_\sigma}{d\xi} = A \left(\frac{1}{\xi^2} \sinh(\sqrt{\Lambda_1} \xi) - \frac{\sqrt{\Lambda_1} \cosh(\sqrt{\Lambda_1} \xi)}{\xi} \right) \quad (\text{A4.38})$$

Entonces:

$$-\frac{dU_\sigma}{d\xi}\Big|_{\xi=1} = A\left(\sinh(\sqrt{\Lambda_1}) - \sqrt{\Lambda_1} \cosh(\sqrt{\Lambda_1})\right) \quad (\text{A4.39})$$

Aplicando la condición de frontera (A4.3)

$$A\left(\sinh(\sqrt{\Lambda_1}) - \sqrt{\Lambda_1} \cosh(\sqrt{\Lambda_1})\right) = Bi^{\lambda\sigma} \varepsilon_\sigma^{-1} \left[A \sinh(\sqrt{\Lambda_1}) - \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} - U_\lambda \right] \quad (\text{A4.40})$$

Factorizando los términos que multiplican a la constante A

$$A\left(\sinh(\sqrt{\Lambda_1})\left(1 - Bi^{\lambda\sigma} \varepsilon_\sigma^{-1}\right) - \sqrt{\Lambda_1} \cosh(\sqrt{\Lambda_1})\right) = -Bi^{\lambda\sigma} \varepsilon_\sigma^{-1} \left[\frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} + U_\lambda \right] \quad (\text{A4.41})$$

De donde

$$A = -\frac{Bi^{\lambda\sigma} \varepsilon_\sigma^{-1} \left[\frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} + U_\lambda \right]}{\left(\sinh(\sqrt{\Lambda_1})\left(1 - Bi^{\lambda\sigma} \varepsilon_\sigma^{-1}\right) - \sqrt{\Lambda_1} \cosh(\sqrt{\Lambda_1})\right)} \quad (\text{A4.42})$$

Simplificando (A4.42)

$$A = \frac{Bi^{\lambda\sigma} \left[\frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} + U_\lambda \right]}{\left(\sinh(\sqrt{\Lambda_1})\left(Bi^{\lambda\sigma} - \varepsilon_\sigma\right) + \varepsilon_\sigma \sqrt{\Lambda_1} \cosh(\sqrt{\Lambda_1})\right)} \quad (\text{A4.43})$$

Sea

$$\tilde{M} = \left(\sinh(\sqrt{\Lambda_1})\left(Bi^{\lambda\sigma} - \varepsilon_\sigma\right) + \varepsilon_\sigma \sqrt{\Lambda_1} \cosh(\sqrt{\Lambda_1})\right) \quad (\text{A4.44})$$

Entonces la ecuación (A4.43) se puede escribir como

$$A = \frac{Bi^{\lambda\sigma}}{\bar{M}} \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} + \frac{Bi^{\lambda\sigma}}{\bar{M}} U_\lambda \quad (A4.45)$$

Definiendo ahora

$$\tilde{C}_1 = \frac{Bi^{\lambda\sigma}}{\bar{M}} \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} \quad (A4.46)$$

$$\tilde{C}_2 = \frac{Bi^{\lambda\sigma}}{\bar{M}} \quad (A4.47)$$

Utilizando (A4.46) y (A4.47) en (A4.45)

$$A = \tilde{C}_1 + \tilde{C}_2 U_\lambda \quad (A4.48)$$

Sustituyendo (A4.48) en (A4.36)

$$U_\sigma = (\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2 U_\lambda) \frac{\sinh(\sqrt{\Lambda_1} \xi)}{\xi} - \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} \quad (A4.49)$$

La ecuación (A4.49) es el perfil de estado estacionario para la partícula, se procederá ahora a calcular las concentraciones promedio de estado estacionario en las fases líquido y gas.

Evaluando

$$U_\sigma|_{\xi=1} = (\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2 U_\lambda) \sinh(\sqrt{\Lambda_1}) - \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} \quad (A4.50)$$

Desarrollando (A4.50)

$$U_\sigma|_{\xi=1} = \tilde{C}_1 \sinh(\sqrt{\Lambda_1}) - \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} + U_\lambda \tilde{C}_2 \sinh(\sqrt{\Lambda_1}) \quad (A4.51)$$

Definiendo ahora

$$\tilde{C}_3 = \tilde{C}_1 \sinh(\sqrt{\Lambda_1}) - \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} \quad (A4.52)$$

$$\tilde{C}_4 = \tilde{C}_2 \sinh(\sqrt{\Lambda_1}) \quad (A4.53)$$

Sustituyendo (A4.52) y (A4.53) en (A4.51)

$$U_\sigma|_{\xi=1} = \tilde{C}_3 + U_\lambda \tilde{C}_4 \quad (A4.54)$$

Sustituyendo (A4.54) en la ecuación (A4.5)

$$\psi_\lambda^{in} (U_\lambda^{in} - U_\lambda) + \psi_\lambda^{\lambda\sigma} (\tilde{C}_3 - U_\lambda [1 - \tilde{C}_4]) + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \left(\frac{mU_\gamma + U_\lambda}{1+m} - U_\lambda \right) = 0 \quad (A4.55)$$

Definiendo

$$\tilde{C}_5 = [1 - \tilde{C}_4] \quad (A4.56)$$

Sustituyendo (A4.56) en (A4.55)

$$\psi_\lambda^{in} (U_\lambda^{in} - U_\lambda) + \psi_\lambda^{\lambda\sigma} (\tilde{C}_3 - U_\lambda \tilde{C}_5) + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \left(\frac{mU_\gamma + U_\lambda}{1+m} - U_\lambda \right) = 0 \quad (A4.57)$$

Desarrollando ahora la ecuación (A4.57)

$$\psi_\lambda^{in} U_\lambda^{in} - \psi_\lambda^{in} U_\lambda + \psi_\lambda^{\lambda\sigma} \tilde{C}_3 - \psi_\lambda^{\lambda\sigma} \tilde{C}_5 U_\lambda + \frac{m}{1+m} \psi_\lambda^{\lambda\gamma} U_\gamma + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} U_\lambda - \psi_\lambda^{\lambda\gamma} U_\lambda = 0 \quad (A4.58)$$

Reordenando (A4.58) se puede escribir como:

$$\psi_\lambda^{in} U_\lambda^{in} - \psi_\lambda^{\lambda\sigma} \tilde{C}_3 U_\lambda + \psi_\lambda^{\lambda\sigma} \tilde{C}_5 U_\lambda - \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} U_\lambda + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} U_\lambda - \frac{m}{1+m} \psi_\lambda^{\lambda\gamma} U_\gamma = \psi_\lambda^{in} U_\lambda^{in} \quad (A4.59)$$

Factorizando U_λ y U_γ en la ecuación (A4.59)

$$U_\lambda \left[\psi_\lambda^{in} - \tilde{C}_3 \psi_\lambda^{\lambda\sigma} + \tilde{C}_5 \psi_\lambda^{\lambda\sigma} - \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \right] - \frac{m}{1+m} \psi_\lambda^{\lambda\gamma} U_\gamma = \psi_\lambda^{in} U_\lambda^{in} \quad (A4.60)$$

Llevando a cabo un desarrollo similar para la fase gas se obtiene

$$-\psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} U_\lambda + U_\gamma \left[\psi_\gamma^{in} - \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{m}{1+m} + \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \right] = \psi_\gamma^{in} U_\gamma^{in} \quad (A4.61)$$

Las ecuaciones (A4.60) y (A4.61) se pueden escribir en forma vectorial matricial como:

$$\begin{pmatrix} \left[\psi_\lambda^{in} - \tilde{C}_3 \psi_\lambda^{\lambda\sigma} + \tilde{C}_5 \psi_\lambda^{\lambda\sigma} - \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \right] & -\frac{m}{1+m} \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \\ -\psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} & \left[\psi_\gamma^{in} - \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{m}{1+m} + \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \right] \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} U_\lambda \\ U_\gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_\lambda^{in} U_\lambda^{in} \\ \psi_\gamma^{in} U_\gamma^{in} \end{pmatrix} \quad (A4.62)$$

Utilizando las definiciones dadas anteriormente en el apéndice 2 de κ_2 , κ_3 , y κ_4 y definiendo la siguiente variable nueva

$$\tilde{\kappa}_1 = \psi_\lambda^{in} - \tilde{C}_3 \psi_\lambda^{\lambda\sigma} + \tilde{C}_5 \psi_\lambda^{\lambda\sigma} - \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \quad (A4.63)$$

La ecuación (A4.62) se puede escribir como

$$\begin{pmatrix} \tilde{\kappa}_1 & \kappa_2 \\ -\kappa_3 & \kappa_4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} U_\lambda \\ U_\gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_\lambda^{in} U_\lambda^{in} \\ \psi_\gamma^{in} U_\gamma^{in} \end{pmatrix} \quad (A4.64)$$

De donde se obtienen las siguientes soluciones

$$U_\lambda = \frac{\kappa_4 [\psi_\lambda^{in} U_\lambda^{in}] - \kappa_2 (\psi_\gamma^{in} U_\gamma^{in})}{\tilde{\kappa}_1 \kappa_4 + \kappa_2 \kappa_3} \quad (A4.65)$$

$$U_\gamma = \frac{\tilde{\kappa}_1 [\psi_\gamma^{in} U_\gamma^{in}] + \kappa_3 (\psi_\lambda^{in} U_\lambda^{in})}{\tilde{\kappa}_1 \kappa_4 + \kappa_2 \kappa_3} \quad (A4.66)$$

Resumiendo la solución analítica del estado estacionario con un componente y cinéticas no lineales es:

$$U_\lambda = \frac{\kappa_4 [\psi_\lambda^{in} U_\lambda^{in}] - \kappa_2 (\psi_\gamma^{in} U_\gamma^{in})}{\tilde{\kappa}_1 \kappa_4 + \kappa_2 \kappa_3} \quad (\text{A4.67})$$

$$U_\gamma = \frac{\tilde{\kappa}_1 [\psi_\gamma^{in} U_\gamma^{in}] + \kappa_3 (\psi_\lambda^{in} U_\lambda^{in})}{\tilde{\kappa}_1 \kappa_4 + \kappa_2 \kappa_3} \quad (\text{A4.68})$$

$$U_\sigma = \left(\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2 \frac{\kappa_4 [\psi_\lambda^{in} U_\lambda^{in}] - \kappa_2 (\psi_\gamma^{in} U_\gamma^{in})}{\tilde{\kappa}_1 \kappa_4 + \kappa_2 \kappa_3} \right) \frac{\sinh(\sqrt{\Lambda_1} \xi)}{\xi} - \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} \quad (\text{A4.69})$$

APENDICE 5 SOLUCION DEL ESTADO CUASI-ESTACIONARIO EN EL CATALIZADOR POROSO CON UN SOLO COMPONENTE Y CINETICAS NO LINEALES

Después de haber llevado a cabo el procedimiento de linealización de la expresión cinética se tiene el siguiente problema:

Ecuación de la fase sólido poroso

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left[\xi^2 \frac{dU_\sigma}{d\xi} \right] - \Lambda_1 U_\sigma - \Lambda_2 = 0 \quad (\text{A5.1})$$

Con las siguientes condiciones de frontera.

$$\text{en } \xi = 0 \quad U_\sigma \text{ es finita} \quad (\text{A5.2})$$

$$-\left. \frac{dU_\sigma}{d\xi} \right|_{\xi=1} = Bi^{\lambda\sigma} \varepsilon_\sigma^{-1} (U_\sigma|_{\xi=1} - U_\lambda) \quad (\text{A5.3})$$

Las ecuaciones de las fases fluidas son las siguientes:

Ecuación de la concentración promedio en la fase líquida

$$\frac{dU_\lambda}{d\tau} = \psi_\lambda^{in} (U_\lambda^{in} - U_\lambda) + \psi_\lambda^{\lambda\sigma} (U_\sigma|_{\xi=1} - U_\lambda) + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \left(\frac{mU_\gamma + U_\lambda}{1+m} - U_\lambda \right) \quad (\text{A5.4})$$

Con la condición inicial

$$U_\lambda(0) = U_{\lambda 0} \quad (\text{A5.5})$$

La ecuación de la concentración promedio para la fase gaseosa

$$\frac{dU_\gamma}{d\tau} = \psi_\gamma^m (U_\gamma^m - U_\gamma) + \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \left(\frac{m\dot{U}_\gamma + U_\lambda}{1+m} - U_\gamma \right) \quad (\text{A5.6})$$

Con la condición inicial

$$U_\gamma(0) = U_{\gamma 0} \quad (\text{A5.7})$$

La solución de la ecuación (A5.1) con las condiciones de frontera (A5.2) y (A5.3) es:

$$U_\sigma = (\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2 U_\lambda(\tau)) \frac{\sinh(\sqrt{\Lambda_1} \xi)}{\xi} - \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} \quad (\text{A5.8})$$

Donde

$$\tilde{M} = \left(\sinh(\sqrt{\Lambda_1}) (Bi^{\lambda\sigma} - \varepsilon_\sigma) + \varepsilon_\sigma \sqrt{\Lambda_1} \cosh(\sqrt{\Lambda_1}) \right) \quad (\text{A5.9})$$

$$\tilde{C}_1 = \frac{Bi^{\lambda\sigma} \Lambda_2}{\tilde{M} \Lambda_1} \quad (\text{A5.10})$$

$$\tilde{C}_2 = \frac{Bi^{\lambda\sigma}}{\tilde{M}} \quad (\text{A5.11})$$

Evaluando la concentración del sólido en $\xi = 1$

$$U_\sigma|_{\xi=1} = (\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2 U_\lambda(\tau)) \sinh(\sqrt{\Lambda_1}) - \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} \quad (\text{A5.12})$$

Sean

$$\tilde{C}_3 = \tilde{C}_1 \sinh(\sqrt{\Lambda_1}) - \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} \quad (\text{A5.13})$$

$$\tilde{C}_4 = \tilde{C}_2 \sinh(\sqrt{\Lambda_1}) \quad (\text{A5.14})$$

Entonces la ecuación (A5.12) se puede escribir como

$$U_{\sigma}|_{\xi=1} = \tilde{C}_3 + U_{\lambda}(\tau)\tilde{C}_4 \quad (\text{A5.15})$$

Aplicando el operador transformada de Laplace a las ecuaciones (A5.4)-(A5.7) y (A5.15)

$$\begin{aligned} s\bar{U}_{\lambda}(s) - U_{\lambda 0} &= \psi_{\lambda}^{in} [\bar{U}_{\lambda}^{in}(s) - \bar{U}_{\lambda}(s)] + \psi_{\lambda}^{\lambda\sigma} [\tilde{C}_3 + \bar{U}_{\lambda}(s)\tilde{C}_4 - \bar{U}_{\lambda}(s)] \\ &+ \psi_{\lambda}^{\lambda\gamma} \left[\frac{m\bar{U}_{\gamma}(s) + \bar{U}_{\lambda}(s)}{1+m} - \bar{U}_{\lambda}(s) \right] \end{aligned} \quad (\text{A5.16})$$

$$s\bar{U}_{\gamma}(s) - U_{\gamma 0} = \psi_{\gamma}^{in} [\bar{U}_{\gamma}^{in}(s) - \bar{U}_{\gamma}(s)] + \psi_{\gamma}^{\lambda\gamma} \left[\frac{m\bar{U}_{\gamma}(s) + \bar{U}_{\lambda}(s)}{1+m} - \bar{U}_{\lambda}(s) \right] \quad (\text{A5.17})$$

Para simplificar la notación se introducen las siguientes variables en (A5.16) y (A5.17)

$$\bar{U}_{\lambda}(s) = \bar{U}_{\lambda} \quad (\text{A5.18})$$

$$\bar{U}_{\gamma}(s) = \bar{U}_{\gamma} \quad (\text{A5.19})$$

Entonces

$$\begin{aligned} s\bar{U}_{\lambda} - U_{\lambda 0} &= \psi_{\lambda}^{in} [\bar{U}_{\lambda}^{in}(s) - \bar{U}_{\lambda}] + \psi_{\lambda}^{\lambda\sigma} [\tilde{C}_3 + \bar{U}_{\lambda}\tilde{C}_4 - \bar{U}_{\lambda}] \\ &+ \psi_{\lambda}^{\lambda\gamma} \left[\frac{m\bar{U}_{\gamma} + \bar{U}_{\lambda}}{1+m} - \bar{U}_{\lambda} \right] \end{aligned} \quad (\text{A5.20})$$

$$s\bar{U}_{\gamma} - U_{\gamma 0} = \psi_{\gamma}^{in} [\bar{U}_{\gamma}^{in}(s) - \bar{U}_{\gamma}] + \psi_{\gamma}^{\lambda\gamma} \left[\frac{m\bar{U}_{\gamma} + \bar{U}_{\lambda}}{1+m} - \bar{U}_{\lambda} \right] \quad (\text{A5.21})$$

Definiendo

$$\tilde{C}_5 = [1 - \tilde{C}_4] \quad (\text{A5.22})$$

Introduciendo (A5.22) en (A5.20)

$$s\bar{U}_\lambda - U_{\lambda 0} = \psi_\lambda^{in} [\bar{U}_\lambda^{in}(s) - \bar{U}_\lambda] + \psi_\lambda^{\lambda\sigma} [\tilde{C}_3 - \tilde{C}_5 \bar{U}_\lambda] + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \left[\frac{m\bar{U}_\gamma + \bar{U}_\lambda}{1+m} - \bar{U}_\lambda \right] \quad (A5.23)$$

Llevando a cabo un procedimiento similar al descrito en el apéndice 3 las expresiones (A5.23) y (A5.21) se pueden reescribir como

$$\begin{pmatrix} s + \tilde{\kappa}_1 & \kappa_2 \\ -\kappa_3 & s + \kappa_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{U}_\lambda \\ \bar{U}_\gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_\lambda^{in} \bar{U}_\lambda^{in}(s) + U_{\lambda 0} \\ \psi_\gamma^{in} \bar{U}_\gamma^{in}(s) + U_{\gamma 0} \end{pmatrix} \quad (A5.24)$$

donde

$$\tilde{\kappa}_1 = \psi_\lambda^{in} - \tilde{C}_3 \psi_\lambda^{\lambda\sigma} + \tilde{C}_5 \psi_\lambda^{\lambda\sigma} - \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} + \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \quad (A5.25)$$

$$\kappa_2 = -\frac{m}{1+m} \psi_\lambda^{\lambda\gamma} \quad (A5.26)$$

$$\kappa_3 = \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{1}{1+m} \quad (A5.27)$$

$$\kappa_4 = \psi_\gamma^{in} - \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \frac{m}{1+m} + \psi_\gamma^{\lambda\gamma} \quad (A5.28)$$

La solución de la ecuación (A5.24) es:

$$\bar{U}_\lambda = \frac{(s + \kappa_4) [\psi_\lambda^{in} \bar{U}_\lambda^{in}(s) + U_{\lambda 0}] - \kappa_2 (\psi_\gamma^{in} \bar{U}_\gamma^{in}(s) + U_{\gamma 0})}{(s + \tilde{\kappa}_1)(s + \kappa_4) + \kappa_2 \kappa_3} \quad (A5.29)$$

$$\bar{U}_\gamma = \frac{(s + \tilde{\kappa}_1) [\psi_\gamma^{in} \bar{U}_\gamma^{in}(s) + U_{\gamma 0}] + \kappa_3 (\psi_\lambda^{in} \bar{U}_\lambda^{in}(s) + U_{\lambda 0})}{(s + \tilde{\kappa}_1)(s + \kappa_4) + \kappa_2 \kappa_3} \quad (A5.30)$$

Ya se tiene la solución en el dominio de Laplace ahora invirtiendo las ecuaciones (A5.29) y (A5.30) al dominio temporal mediante el mismo procedimiento que se lleva a cabo en el apéndice 3 se obtiene la solución

$$U_{\lambda}(\tau) = \frac{\tilde{\mu}_1 + \kappa_4}{\tilde{\mu}_1 - \tilde{\mu}_2} e^{\tilde{\mu}_1 \tau} \left[\frac{\psi_{\lambda}^{in} \int_0^{\tau} e^{-\tilde{\mu}_1 \beta} U_{\lambda}^{in}(\beta) d\beta + U_{\lambda 0} - \frac{\kappa_2 \psi_{\gamma}^{in}}{(\tilde{\mu}_1 + \kappa_4)} \int_0^{\tau} e^{-\tilde{\mu}_1 \beta} U_{\gamma}^{in}(\beta) d\beta}{\frac{\kappa_2 U_{\gamma 0}}{(\tilde{\mu}_1 + \kappa_4)}} \right]$$

$$+ \frac{\tilde{\mu}_2 + \kappa_4}{\tilde{\mu}_2 - \tilde{\mu}_1} e^{\tilde{\mu}_2 \tau} \left[\frac{\psi_{\lambda}^{in} \int_0^{\tau} e^{-\tilde{\mu}_2 \beta} U_{\lambda}^{in}(\beta) d\beta + U_{\lambda 0} - \frac{\kappa_2 \psi_{\gamma}^{in}}{(\tilde{\mu}_2 + \kappa_4)} \int_0^{\tau} e^{-\tilde{\mu}_2 \beta} U_{\gamma}^{in}(\beta) d\beta}{\frac{\kappa_2 U_{\gamma 0}}{(\tilde{\mu}_2 + \kappa_4)}} \right]$$

(A5.31)

$$U_{\gamma}(\tau) = \psi_{\gamma}^{in} \frac{\tilde{\mu}_1 + \tilde{\kappa}_1}{\tilde{\mu}_1 - \tilde{\mu}_2} e^{\tilde{\mu}_1 \tau} \left[\frac{\int_0^{\tau} e^{-\tilde{\mu}_1 \beta} U_{\gamma}^{in}(\beta) d\beta + \frac{U_{\gamma 0}}{\psi_{\gamma}^{in}} + \frac{\kappa_3 \psi_{\lambda}^{in}}{\psi_{\gamma}^{in} (\tilde{\mu}_1 + \tilde{\kappa}_1)} \int_0^{\tau} e^{-\tilde{\mu}_1 \beta} U_{\lambda}^{in}(\beta) d\beta}{\frac{U_{\lambda 0} \kappa_3}{\psi_{\gamma}^{in} (\tilde{\mu}_1 + \tilde{\kappa}_1)}} \right]$$

$$+ \psi_{\gamma}^{in} \frac{\tilde{\mu}_2 + \tilde{\kappa}_1}{\tilde{\mu}_2 - \tilde{\mu}_1} e^{\tilde{\mu}_2 \tau} \left[\frac{\int_0^{\tau} e^{-\tilde{\mu}_2 \beta} U_{\gamma}^{in}(\beta) d\beta + \frac{U_{\gamma 0}}{\psi_{\gamma}^{in}} + \frac{\kappa_3 \psi_{\lambda}^{in}}{\psi_{\gamma}^{in} (\tilde{\mu}_2 + \tilde{\kappa}_1)} \int_0^{\tau} e^{-\tilde{\mu}_2 \beta} U_{\lambda}^{in}(\beta) d\beta}{\frac{U_{\lambda 0} \kappa_3}{\psi_{\gamma}^{in} (\tilde{\mu}_2 + \tilde{\kappa}_1)}} \right]$$

(A5.32)

donde

$$\tilde{\mu}_1 = -\frac{\kappa_4 + \tilde{\kappa}_1}{2} + \frac{\sqrt{(\kappa_4 + \tilde{\kappa}_1)^2 - 4(\tilde{\kappa}_1\kappa_4 + \kappa_2\kappa_3)}}{2} \quad (\text{A5.33})$$

$$\tilde{\mu}_2 = -\frac{\kappa_4 + \tilde{\kappa}_1}{2} - \frac{\sqrt{(\kappa_4 + \tilde{\kappa}_1)^2 - 4(\tilde{\kappa}_1\kappa_4 + \kappa_2\kappa_3)}}{2} \quad (\text{A5.34})$$

$$U_\sigma = (\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2 U_\lambda(\tau)) \frac{\sinh(\sqrt{\Lambda_1} \xi)}{\xi} - \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} \quad (\text{A5.35})$$

APÉNDICE 6 MÉTODOS DE SOLUCIÓN NÚMERICA.

En este apéndice se mostrará el procedimiento de discretización y la solución del problema general planteado en las ecuaciones (2.13) a (2.22) y posteriormente se muestra el método de solución del problema discretizado en el estado estacionario, el estado estacionario y el estado cuasi-estacionario para una expresión cinética arbitraria.

El problema general está dado por las ecuaciones (2.13) a (2.22)

$$\frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \tau} = \Delta_i \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \xi} \right] - \nu_i \Phi^2 R(U_{\sigma,i}) \quad (\text{A6.1})$$

$$\frac{dU_{\lambda,i}}{d\tau} = \psi_{\lambda}^{in} (U_{\lambda,i}^{in} - U_{\lambda,i}) + \psi_{\lambda,i}^{\lambda\sigma} (U_{\sigma,i}|_{\xi=1} - U_{\lambda,i}) + \psi_{\lambda,i}^{\lambda\gamma} (U_{\lambda,i})_i^{\lambda\gamma} - U_{\lambda,i} \quad (\text{A6.2})$$

$$\frac{dU_{\gamma,i}}{d\tau} = \psi_{\gamma}^{in} [U_{\gamma,i}^{in} - U_{\gamma,i}] + \psi_{\gamma,i}^{\lambda\gamma} [U_{\gamma,i}]_i^{\lambda\gamma} - U_{\gamma,i} \quad (\text{A6.3})$$

y las condiciones de frontera

En $\xi = 0$

$$\frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \xi} = 0 \quad (\text{A6.4})$$

En $\xi = 1$

$$-\frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} = Bi_i^{\lambda\sigma} [U_{\sigma,i}|_{\xi=1} - U_{\lambda,i}] \quad (\text{A6.5})$$

En $A_{\lambda\gamma}$

$$U_{\lambda,i})^{\lambda\gamma} = U_{\gamma,i})^{\lambda\gamma} \quad (\text{A6.6})$$

$$\left[U_{\lambda,i})^{\lambda\gamma} - U_{\lambda,i} \right] = -m_i \left[U_{\gamma,i})^{\lambda\gamma} - U_{\gamma,i} \right] \quad (\text{A6.7})$$

y las condiciones iniciales

$$U_{\sigma i}(\xi, 0) = U_{\sigma 0 i} \quad (\text{A6.8})$$

$$U_{\lambda i}(0) = 0 \quad (\text{A6.9})$$

$$U_{\gamma i}(0) = U_{\gamma 0 i} \quad (\text{A6.10})$$

Se discretiza la parte radial de la Ecuación (A6.1) usando una formula de diferencia finita central para ello la derivada espacial se describe como

$$\Delta_i \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \xi} \right] = \Delta_i \left[\frac{\partial^2 U_{\sigma,i}}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \xi} \right] \quad (\text{A6.11})$$

Ahora se discretizan las derivadas del miembro derecho de la Ecuación (A6.11) con una formula de diferencia finita central

$$\frac{\partial^2 U_{\sigma,i}}{\partial \xi^2} = \frac{U_{\sigma,i,j+1} - 2U_{\sigma,i,j} + U_{\sigma,i,j-1}}{\Delta \xi^2} \quad (\text{A6.12})$$

$$\frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \xi} = \frac{U_{\sigma,i,j+1} - U_{\sigma,i,j-1}}{2\Delta \xi} \quad (\text{A6.13})$$

en las ecuaciones (A6.12) y (A6.13)

$$\Delta\xi = \xi_{j+1} - \xi_j \quad (\text{A6.14})$$

Sustituyendo las ecuaciones (A6.12) y (A6.13) en la Ecuación (A6.11)

$$\Delta_i \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \xi} \right] = \Delta_i \left[\frac{U_{\sigma,i,j+1} - 2U_{\sigma,i,j} + U_{\sigma,i,j-1}}{\Delta\xi^2} + \frac{2}{\xi_j} \frac{U_{\sigma,i,j+1} - U_{\sigma,i,j-1}}{2\Delta\xi} \right] \quad (\text{A6.15})$$

En las ecuaciones (A6.12) a (A6.15) j es el nodo en la dirección radial donde se evalúa la derivada., el número de nodos internos está dado por :

$$N = \frac{1}{\Delta\xi} \quad (\text{A6.16})$$

El total del número de nodos internos mas un nodo externo es igual a $N+1$.

Sustituyendo la Ecuación (A6.15) en la Ecuación (A6.1) se obtiene

$$\frac{dU_{\sigma,i,j}}{d\tau} = \Delta_i \left[\frac{U_{\sigma,i,j+1} - 2U_{\sigma,i,j} + U_{\sigma,i,j-1}}{\Delta\xi^2} + \frac{2}{\xi_j} \frac{U_{\sigma,i,j+1} - U_{\sigma,i,j-1}}{2\Delta\xi} \right] - \nu_i \Phi^2 R(U_{\sigma,i,j}) \quad (\text{A6.17})$$

en la ecuación (A6.17) $j=1\dots N+1$ sin embargo existe un problema debido a que en el nodo $j=1$ $\xi_1 = 0$ esto quiere decir que se debe de hacer uso de la información que tiene la condición de frontera (A6.4), el tercer término del segundo miembro de la ecuación (A6.17) se puede escribir en su forma continua como:

$$\frac{2}{\xi} \frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \xi} \approx \frac{2}{\xi_j} \frac{U_{\sigma,i,j+1} - U_{\sigma,i,j-1}}{2\Delta\xi} \quad (\text{A6.18})$$

tomando el limite en ambos miembros de la ecuación (A6.18) cuando $\xi \rightarrow 0$ se tiene una indeterminación entonces se aplica la regla de L'Hopital

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{2}{\xi} \frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \xi} = 2 \frac{\lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial U_{\sigma,i}}{\partial \xi} \right)}{\lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{\partial \xi}{\partial \xi}} = \frac{0}{1} = 0 \quad (\text{A6.19})$$

la Ec. (A6.19) junto con la Ec (A6.18) indican que la ecuación del nodo $j=1$ es

$$\frac{dU_{\sigma,i,1}}{d\tau} = \Delta_i \left[\frac{U_{\sigma,i,2} - 2U_{\sigma,i,1} + U_{\sigma,i,0}}{\Delta\xi^2} \right] - \nu_i \Phi^2 R(U_{\sigma,i,1}) \quad (\text{A6.20})$$

discretizando la condición de frontera dada en la ecuación (A6.4)

$$\frac{U_{\sigma,i,2} - U_{\sigma,i,0}}{2\Delta\xi} = 0 \quad (\text{A6.21})$$

resolviendo la Ecuación (A6.21) para $U_{\sigma,i,0}$ se obtiene

$$U_{\sigma,i,0} = U_{\sigma,i,2} \quad (\text{A6.22})$$

sustituyendo la Ecuación (A6.22) en la Ecuación (A6.20) ésta última se reduce a:

$$\frac{dU_{\sigma,i,1}}{d\tau} = \Delta_i \left[\frac{2(U_{\sigma,i,2} - U_{\sigma,i,1})}{\Delta\xi^2} \right] - v_i \Phi^2 R(U_{\sigma,i,1}) \quad (\text{A6.23})$$

la Ecuación (A6.23) es válida en el nodo $j=1$, las Ecuaciones válidas en los nodos $j=2\dots N$ son:

$$\frac{dU_{\sigma,i,j}}{d\tau} = \Delta_i \left[\frac{U_{\sigma,i,j+1} - 2U_{\sigma,i,j} + U_{\sigma,i,j-1}}{\Delta\xi^2} + \frac{2}{\xi_j} \frac{U_{\sigma,i,j+1} - U_{\sigma,i,j-1}}{2\Delta\xi} \right] - v_i \Phi^2 R(U_{\sigma,i,j}) \quad (\text{A6.24})$$

para obtener la Ecuación válida en el nodo $j=N+1$ se discretiza la condición de frontera dada por la Ecuación (A6.5)

$$\frac{U_{\sigma,i,N+2} - U_{\sigma,i,N}}{2\Delta\xi} = -Bi_i^{\lambda\sigma} [U_{\sigma,i,N+1} - U_{\lambda,i}] \quad (\text{A6.25})$$

resolviendo la Ecuación (A6.25) para la variable $U_{\sigma,i,N+2}$

$$U_{\sigma,i,N+2} = U_{\sigma,i,N} - 2Bi_i^{\lambda\sigma} \Delta\xi [U_{\sigma,i,N+1} - U_{\lambda,i}] \quad (\text{A6.26})$$

escribiendo ahora la Ecuación para el nodo $j=N+1$

$$\frac{dU_{\sigma,i,N+1}}{d\tau} = \Delta_i \left[\frac{U_{\sigma,i,N+2} - 2U_{\sigma,i,N+1} + U_{\sigma,i,N}}{\Delta\xi^2} + \frac{2}{\xi_j} \frac{U_{\sigma,i,N+2} - U_{\sigma,i,N}}{2\Delta\xi} \right] - \nu_i \Phi^2 R(U_{\sigma,i,N+1}) \quad (\text{A6.27})$$

sustituyendo la Ecuación (A6.26) en la Ecuación (A6.27) se obtiene la Ecuación del nodo $j = N+1$

$$\frac{dU_{\sigma,i,N+1}}{d\tau} = \Delta_i \left[\frac{U_{\sigma,i,N} - 2Bi_i^{\lambda\sigma} \Delta\xi [U_{\sigma,i,N+1} | -U_{\lambda,i}] - 2U_{\sigma,i,N+1} + U_{\sigma,i,N}}{\Delta\xi^2} + \frac{2}{\xi_{N+1}} \frac{U_{\sigma,i,N} - 2Bi_i^{\lambda\sigma} \Delta\xi [U_{\sigma,i,N+1} | -U_{\lambda,i}] - U_{\sigma,i,N}}{2\Delta\xi} \right] - \nu_i \Phi^2 R(U_{\sigma,i,N+1}) \quad (\text{A6.28})$$

discretizando las condiciones iniciales para la partícula catalítica se obtiene:

$$U_{\sigma,i,j}(0) = U_{\sigma 0 i} \quad (\text{A6.29})$$

después de introducir las condiciones de frontera y haciendo un poco de algebra las ecuaciones de la fase líquida y gaseosa se pueden escribir como

$$\frac{dU_{\lambda,i}}{d\tau} = \psi_{\lambda}^{in} (U_{\lambda}^{in} - U_{\lambda,i}) + \psi_{\lambda,i}^{\lambda\sigma} (U_{\sigma,i,N+1} - U_{\lambda,i}) + \psi_{\lambda,i}^{\lambda\gamma} \left(\frac{m_i U_{\gamma,i} + U_{\lambda,i}}{1+m_i} - U_{\lambda,i} \right) \quad (\text{A6.30})$$

$$\frac{dU_{\gamma,i}}{d\tau} = \psi_{\gamma}^{in} (U_{\gamma}^{in} - U_{\gamma,i}) + \psi_{\gamma,i}^{\lambda\gamma} \left(\frac{m_i U_{\gamma,i} + U_{\lambda,i}}{1+m_i} - U_{\gamma,i} \right) \quad (\text{A6.31})$$

cuyas condiciones iniciales están dadas por las Ecs (A6.9) y (A6.10) respectivamente.

Resumiendo, el problema en forma discreta esta dado por el siguiente conjunto de ecuaciones:

Ecuaciones en el catalizador poroso

para el nodo $j=1$

$$\frac{dU_{\sigma,i,1}}{d\tau} = \Delta_i \left[\frac{2(U_{\sigma,i,2} - U_{\sigma,i,1})}{\Delta\xi^2} \right] - v_i \Phi^2 R(U_{\sigma,i,1}) \quad (\text{A6.32})$$

para los nodos $j=2\dots N$

$$\frac{dU_{\sigma,i,j}}{d\tau} = \Delta_i \left[\frac{U_{\sigma,i,j+1} - 2U_{\sigma,i,j} + U_{\sigma,i,j-1}}{\Delta\xi^2} + \frac{2}{\xi_j} \frac{U_{\sigma,i,j+1} - U_{\sigma,i,j-1}}{2\Delta\xi} \right] - v_i \Phi^2 R(U_{\sigma,i,j}) \quad (\text{A6.33})$$

para el nodo $j=N+1$

$$\frac{dU_{\sigma,i,N+1}}{d\tau} = \Delta_i \left[\frac{U_{\sigma,i,N} - 2B_i^{\lambda\sigma} \Delta\xi [U_{\sigma,i,N+1} - U_{\lambda,i}] - 2U_{\sigma,i,N+1} + U_{\sigma,i,N}}{\Delta\xi^2} + \frac{2}{\xi_{N+1}} \frac{U_{\sigma,i,N} - 2B_i^{\lambda\sigma} \Delta\xi [U_{\sigma,i,N+1} - U_{\lambda,i}] - U_{\sigma,i,N}}{2\Delta\xi} \right] - v_i \Phi^2 R(U_{\sigma,i,N+1}) \quad (\text{A6.34})$$

Ecuación de la fase líquida

$$\frac{dU_{\lambda,i}}{d\tau} = \psi_{\lambda}^{in} (U_{\lambda}^{in} - U_{\lambda,i}) + \psi_{\lambda,i}^{\lambda\sigma} (U_{\sigma,i,N+1} - U_{\lambda,i}) + \psi_{\lambda,i}^{\lambda\gamma} \left(\frac{m_i U_{\gamma,i} + U_{\lambda,i}}{1+m_i} - U_{\lambda,i} \right) \quad (\text{A6.35})$$

Ecuación de la fase gaseosa

$$\frac{dU_{\gamma,i}}{d\tau} = \psi_{\gamma}^{in} (U_{\gamma}^{in} - U_{\gamma,i}) + \psi_{\gamma,i}^{\lambda\gamma} \left(\frac{m_i U_{\gamma,i} + U_{\lambda,i}}{1+m_i} - U_{\gamma,i} \right) \quad (\text{A6.36})$$

Las condiciones iniciales de las ecuaciones (A6.32) a (A6.36) son:

$$U_{\sigma i,j}(0) = U_{\sigma 0i} \quad j = 1 \dots N+1 \quad (\text{A6.37})$$

$$U_{\lambda i}(0) = U_{\lambda 0i} \quad (\text{A6.38})$$

$$U_{\gamma i}(0) = U_{\gamma 0i} \quad (\text{A6.39})$$

Se ha transformado el problema de valores a la frontera en un un problema de valor inicial dado por las ecuaciones (A6.32) a (A6.36), éstas forman un conjunto de $M(N+3)$ ecuaciones diferenciales ordinarias donde M es el número de especies químicas y N el número de nodos usados para discretizar la parte espacial de la Ecuación (A6.1) . Las ecuaciones (A6.32) a (A6.36) se pueden integrar numéricamente usando métodos estándar como el de Runge-Kutta de cuarto orden en el caso del estado transitorio

Solución numérica del estado estacionario.

Cuando el sistema está en estado estacionario las derivadas temporales de las ecuaciones (A6.32) a (A6.33) son igual a cero y se tiene un conjunto de ecuaciones diferenciales algebraicas que se puede resolver por el método de Newton-Raphson.

Solución numérica del estado cuasi-estacionario en el catalizador poroso.

En este caso las derivadas temporales de las ecuaciones (A6.32) a (A6.33) son igual a cero y se tiene un conjunto de ecuaciones diferenciales algebraicas, el método de solución usando el método de Euler en para discretizar las derivadas temporales de las ecuaciones en las fases fluidad se ejemplificará a continuación.

Discretizando la derivada temporal de las ecuaciones (A6.35) y (A6.36) se obtiene:

$$\frac{U_{\lambda,i}^{k+1} - U_{\lambda,i}^k}{\Delta \tau} = \psi_{\lambda}^{in} (U_{\lambda}^{in} - U_{\lambda,i}^k) + \psi_{\lambda,i}^{\lambda\sigma} (U_{\sigma,i,N+1} - U_{\lambda,i}^k) + \psi_{\lambda,i}^{\lambda\gamma} \left(\frac{m_i U_{\gamma,i}^k + U_{\lambda,i}^k}{1 + m_i} - U_{\lambda,i}^k \right)$$

(A6.40)

$$\frac{U_{\gamma,i}^{k+1} - U_{\gamma,i}^k}{\Delta\tau} = \psi_{\gamma}^{in} (U_{\gamma}^{in} - U_{\gamma,i}^k) + \psi_{\gamma,i}^{\lambda\gamma} \left(\frac{m_i U_{\gamma,i}^k + U_{\lambda,i}^k}{1 + m_i} - U_{\gamma,i}^k \right) \quad (\text{A6.41})$$

reareglando las ecuaciones (A6.40) y (A6.41)

$$U_{\lambda,i}^{k+1} = U_{\lambda,i}^k + \Delta\tau \left[\psi_{\lambda}^{in} (U_{\lambda}^{in} - U_{\lambda,i}^k) + \psi_{\lambda,i}^{\lambda\sigma} (U_{\sigma,i,N+1}^k - U_{\lambda,i}^k) + \psi_{\lambda,i}^{\lambda\gamma} \left(\frac{m_i U_{\gamma,i}^k + U_{\lambda,i}^k}{1 + m_i} - U_{\lambda,i}^k \right) \right] \quad (\text{A6.42})$$

$$U_{\gamma,i}^{k+1} = U_{\gamma,i}^k + \Delta\tau \left[\psi_{\gamma}^{in} (U_{\gamma}^{in} - U_{\gamma,i}^k) + \psi_{\gamma,i}^{\lambda\gamma} \left(\frac{m_i U_{\gamma,i}^k + U_{\lambda,i}^k}{1 + m_i} - U_{\gamma,i}^k \right) \right] \quad (\text{A6.43})$$

las condiciones iniciales en su forma discreta son:

$$U_{\lambda,i}^1 = U_{\lambda 0,i} \quad (\text{A6.44})$$

$$U_{\gamma,i}^1 = U_{\gamma 0,i} \quad (\text{A6.45})$$

Para calcular los valores de $U_{\lambda,i}^{k+1}$ y $U_{\gamma,i}^{k+1}$ con las ecuaciones (A6.42) y (A6.43) es necesario conocer el valor de $U_{\sigma,i,N+1}$, para obtenerlo deben de resolverse las siguientes ecuaciones algebraicas en cada paso de integración

$$0 = \Delta_i \left[\frac{2(U_{\sigma,i,2} - U_{\sigma,i,1})}{\Delta\xi^2} \right] - \nu_i \Phi^2 R(U_{\sigma,i,1}) \quad (\text{A6.46})$$

$$0 = \Delta_i \left[\frac{U_{\sigma,i,j+1} - 2U_{\sigma,i,j} + U_{\sigma,i,j-1}}{\Delta\xi^2} + \frac{2}{\xi_j} \frac{U_{\sigma,i,j+1} - U_{\sigma,i,j-1}}{2\Delta\xi} \right] - \nu_i \Phi^2 R(U_{\sigma,i,j})$$

(A6.47)

$$0 = \Delta_i \left[\frac{U_{\sigma, i, N} - 2B_i^{\lambda\sigma} \Delta\xi [U_{\sigma, i, N+1} - U_{\lambda, i}^k] - 2U_{\sigma, i, N+1} + U_{\sigma, i, N}}{\Delta\xi^2} + \frac{2}{\xi_{N+1}} \frac{U_{\sigma, i, N} - 2B_i^{\lambda\sigma} \Delta\xi [U_{\sigma, i, N+1} - U_{\lambda, i}^k] - U_{\sigma, i, N}}{2\Delta\xi} \right] - \nu_i \Phi^2 R(U_{\sigma, i, N+1})$$

(A6.48)