

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**ESTUDIO DEL PROCESO DE DIFUSIÓN-REACCIÓN
CON FORMACIÓN DE DEPÓSITOS SÓLIDOS**

Tesis que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias
presenta

JESÚS OBET MARROQUÍN DE LA ROSA

ASESORES

JESÚS ALBERTO OCHOA TAPIA
TOMÁS VIVEROS GARCÍA

JUNIO DE 2003

RESUMEN

La formación de depósitos sólidos, producidos por reacciones que no participan en la transformación principal, ocasiona disminución de la actividad y selectividad en los procesos catalíticos utilizados en la industria de la transformación. En particular, la refinación del petróleo enfrenta la formación de coque en prácticamente todos los procesos que usan catalizadores sólidos; así como la formación de compuestos metálicos en el procesamiento de los cortes más pesados: gasóleo y residuo.

Las consecuencias de la producción de compuestos sólidos son: la pérdida de sitios activos por la adsorción de tales productos, la alteración de la selectividad por la actividad catalítica propia del producto sólido, y la obstrucción del flujo de reactantes hacia los sitios activos en partes más internas del catalizador. La mayoría de los estudios sobre esta forma de desactivación, conocida como ensuciamiento, se ha tratado como debida únicamente a la primera consecuencia; el tratamiento de la cual es común a otras formas de desactivación, como envenenamiento y sinterización; lo que ha dejado fuera del análisis los cambios físicos ocurridos al catalizador. Se analiza aquí, la alteración de la estructura catalítica por los productos de reacción sólidos.

Se parte de las ecuaciones puntuales de balance general en sistemas multifásicos, de las que se obtienen sus formas promediadas en términos de variables observables. Se estudian dos formas de promediado; la primera con el método del promedio volumétrico, que infiere características del medio poroso mediante relaciones entre las propiedades puntuales y las promedio; la segunda con un análisis alterno en el que las propiedades del medio se definen dentro de la derivación de los promedios.

Del método del promedio volumétrico se obtuvo una aproximación analítica para la estimación de factores de efectividad en pastillas isotérmicas de catalizador, cuando se tiene una reacción; para su uso sólo se requiere la evaluación de primeras derivadas parciales con respecto a la concentración de cada uno de los componentes cinéticamente activos. Del análisis alterno se obtuvieron relaciones locales entre porosidad, área superficial y radio de poro; bajo un conjunto de

consideraciones éstas aproximan la relación observada entre tales propiedades en catalizadores sujetos a coquización; la relación, asumida en este trabajo, del coeficiente de difusión efectiva con la porosidad, mostró no ser satisfactoria en la aproximación a la información experimental disponible.

La aproximación a los factores de efectividad reduce en tres ordenes de magnitud el tiempo necesario para estimar el funcionamiento del catalizador; lo que lo hace atractivo para situaciones en que se requiere cálculos rápidos, como es en control prealimentado; por lo que se concluye que se ha desarrollado una herramienta con valor práctico en la simulación de procesos de conversión.

Del análisis alterno se concluye que las relaciones entre porosidad, área superficial y radio de poro, en sistemas de estructura cambiante por la formación de depósitos sólidos, se pueden aproximar con los planteamientos mostrados en este trabajo. No es así cuando se incluye el tensor característico, para lo que se requiere profundizar en los conceptos de la geometría diferencial usados para describir el medio poroso.

Trabajos futuros que se vislumbran a partir de los desarrollos aquí presentados son:

- 1) Extensión del método de estimación de factores de efectividad a sistemas multireaccionantes.
- 2) Reformulación de las ecuaciones de balance promediadas en términos del tensor característico definido puntualmente.

En ambos casos se presentan planteamientos.

RECONOCIMIENTOS

Con agradecimiento y aprecio a mis asesores

Con toda mi estimación por su comprensión y apoyo a mis amigos y compañeros del Instituto Mexicano del Petróleo

Con todo cariño a la nueva generación: Donovan, Angel, Ivón (aunque ya no esté), Carmelita, **Itzel**, Sazilakab, Pepito, Samanta e Ikthán

Con agradecimiento al Instituto Mexicano del Petróleo por las facilidades y apoyo económico para el desarrollo de este trabajo

| | |
|--|------------|
| RESUMEN | <i>i</i> |
| RECONOCIMIENTOS | <i>iii</i> |
| CONTENIDO | <i>iv</i> |
| LISTA DE FIGURAS | <i>vii</i> |
| LISTA DE TABLAS | <i>x</i> |
| I. INTRODUCCION | 1 |
| I.1 Antecedentes en la industria de la refinación del petróleo | 1 |
| I.2 Revisión de estudios sobre desactivación de catalizadores por ensuciamiento | 5 |
| II. METODOLOGÍA | 13 |
| II.1 Análisis general de sistemas multifásicos | 13 |
| Balance general | 13 |
| Ecuaciones promediadas | 18 |
| <i>Promedio del gradiente</i> | 18 |
| <i>Promedio de la derivada temporal</i> | 21 |
| <i>Ecuaciones de balance promediadas</i> | 22 |
| II.2 Método del promedio volumétrico | 24 |
| Promedios y desviaciones | 25 |
| <i>Promediado de las ecuaciones puntuales</i> | 25 |
| <i>Ecuación de desviación</i> | 31 |
| Análisis de magnitudes | 32 |
| Cerradura | 38 |
| Comentarios sobre el método del promedio volumétrico | 39 |
| II.3. Análisis alterno | 41 |
| Ecuaciones de balance del fluido. | 41 |
| Ecuaciones de balance del sólido | 48 |
| Dinámica del medio poroso | 50 |
| III. RESULTADOS | 51 |
| III.1 Resultados de la metodología del promedio volumétrico | 51 |
| Aproximación al factor de efectividad | 51 |
| Derivación de la ecuación aproximada de balance de masa | 54 |

| | |
|---|------------|
| Solución a la ecuación aproximada de balance | 56 |
| Factores de efectividad aproximados | 58 |
| Ejemplos | 58 |
| III.2 Resultados del análisis alterno | 64 |
| Relaciones entre las propiedades del medio poroso en estructuras evolutivas | 64 |
| Comparación con datos experimentales | 66 |
| IV DISCUSIÓN | 74 |
| Sobre los métodos | 74 |
| Sobre los resultados del método del promedio volumétrico | 76 |
| Sobre los resultados del análisis alterno | 79 |
| CONCLUSIONES | 82 |
| REFERENCIAS | 84 |
| NOMENCLATURA | 91 |
| APÉNDICE 1. BASES A PARTIR DEL ANÁLISIS TENSORIAL | 95 |
| Conceptos de área y volumen | 95 |
| Sobre la relación entre las evaluaciones de área y volumen | 98 |
| Relación entre la geometría considerada para la descripción del poro y la considerada para el análisis del elemento de volumen. | 99 |
| APÉNDICE 2. ANÁLISIS DEL FLUJO EN MEDIOS POROSOS EN COORDENADAS GENERALIZADAS | 101 |
| A.2.1. Sistema en estudio | 101 |
| A2.2 Análisis local del proceso de difusión-reacción en dos fases | 101 |
| A2.3 Sistemas multifásicos | 111 |
| Acerca del tensor característico del medio poroso | 112 |
| Promedio del gradiente | 113 |
| Promedio de la derivada temporal | 114 |
| Promedio de la ecuación de balance | 115 |
| Relación entre conceptos de transporte efectivo | 116 |

| | |
|---|-----|
| APENDICE 3. APROXIMACIÓN AL FACTOR DE EFECTIVIDAD | |
| GLOBAL | 118 |
| Análisis del problema | 118 |
| La aproximación | 120 |
| Geometría rectangular | 121 |
| Geometría cilíndrica | 122 |
| Geometría esférica | 123 |
| Ejemplo: Aplicación a hidrotratamiento de gasóleos | 124 |
| APÉNDICE 4. SISTEMAS MULTIREACCIONANTES | 134 |
| Difusión multicomponente | 134 |
| Simplificación estequiométrica | 140 |
| Introducción | 140 |
| Metodología | 143 |
| <i>Relación estequiométrica</i> | 143 |
| <i>El operador</i> | 147 |
| Difusión-reacción múltiple en una partícula catalítica | 152 |
| Aproximación a los factores de efectividad | 154 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA II.1. Representación del sistema multifásico | 14 |
| FIGURA II.2. Análisis de un medio poroso mostrando las distancias características del medio (tamaño de poro l) y del elemento de volumen de promediado (r_0). | 28 |
| FIGURA II.3. Representación bidimensional del medio poroso considerado para el análisis del proceso de difusión reacción con formación de depósitos sólidos. | 42 |
| FIGURA III.1. Factores de efectividad exacto y aproximados para el ejemplo III.2. El subíndice “A” se refiere a la aproximación presentada en este trabajo. El subíndice “B” se refiere a la aproximación de Bischoff. | 61 |
| FIGURA III.2. Porcentaje de error en las aproximaciones de este trabajo (subíndice “A”) y de Bischoff (subíndice “B”) con respecto al factor de efectividad obtenido por la solución numérica de la ecuación de balance en el ejemplo III.2. | 61 |
| FIGURA III.3. Factores de efectividad exacto y aproximados para el ejemplo III.3. El subíndice “A” se refiere a la aproximación presentada en este trabajo. El subíndice “B” se refiere a la aproximación de Bischoff. | 63 |
| FIGURA III.4. Porcentaje de error en las aproximaciones de este trabajo (subíndice “A”) y de Bischoff (subíndice “B”) con respecto al factor de efectividad obtenido por la solución numérica de la ecuación de balance en el ejemplo III.3. | 63 |
| FIGURA III.5. Relación entre propiedades de un catalizador poroso durante su coquización en el procesamiento de gasóleo. La línea punteada es la predicción considerando poros cilíndricos. La línea continua se obtiene de la ecuación (III.41) con el radio medio de poro obtenido como parámetro de ajuste a partir de los datos experimentales de Mueege y Massoth (1991) | 67 |

- FIGURA III.6.** Relación entre propiedades de un catalizador poroso durante su cokización por el procesamiento con antraceno. La línea punteada es la predicción considerando poros cilíndricos. La línea continua se obtiene de la ecuación (III.41) con el radio medio de poro obtenido como parámetro de ajuste a partir de los datos experimentales de Muegge y Massoth (1991). 69
- FIGURA III.7.** Cambio en difusividad efectiva con respecto al cambio en fracción hueca en la pastilla de catalizador. Línea obtenida de la ecuación; puntos obtenidos de los datos reportados por Muegge y Massoth (1991) para coquización por antraceno. 71
- FIGURA III.8.** Cambio en difusividad efectiva con respecto al cambio en fracción hueca en la pastilla de catalizador. Línea obtenida de la ecuación ; puntos obtenidos de los datos reportados por Muegge y Massoth (1991) para coquización por gasóleo 72
- FIGURA 3.1.** Evaluación del error en la estimación del factor de efectividad por el método aproximado, para la cinética de Korsten y Hoffmann. El número que aparece en cada curva es el número de Biot correspondiente. 127
- FIGURA 3.2.** Evaluación del error en la estimación de la concentración superficial del componente clave por el método aproximado, para la cinética de Korsten y Hoffmann. El número que aparece en cada curva es el número de Biot correspondiente. 127
- FIGURA 3.3.** Evolución del factor de efectividad a lo largo del reactor. Evaluada por solución de la ecuación de balance diferencial en la partícula y por el método aproximado. 128
- FIGURA 3.4.** Evolución a lo largo del reactor, de la concentración (kmol/m^3) del azufre orgánico (componente clave) y del orgánico libre de azufre (producto). Obtenida por solución de la ecuación de balance diferencial en la partícula y por el método aproximado. 128

- FIGURA 3.5.** Evolución a lo largo del reactor del flujo de hidrógeno (kmol/s) en las fases gas y líquida. Obtenida por solución de la ecuación de balance diferencial en la partícula y por el método aproximado. 129
- FIGURA 3.6.** Evolución a lo largo del reactor del flujo de ácido sulfhídrico (kmol/s) en las fases gas y líquida. Obtenida por solución de la ecuación de balance diferencial en la partícula y por el método aproximado. 129
- FIGURA 3.7.** Evolución a lo largo del reactor de los flujos (kmol/s) de azufre orgánico y orgánico libre. Obtenida por solución de la ecuación de balance diferencial en la partícula y por el método aproximado. 130

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|-----|
| TABLA III.1. Expresiones descriptivas del perfil de concentración y velocidad de reacción resultantes de resolver el balance aproximado | 57 |
| TABLA III.2. Expresiones para el cálculo aproximado del factor de efectividad | 57 |
| TABLA 3.1. Flujo al reactor y algunas propiedades básicas de los componentes considerados representativos del gasóleo | 131 |
| TABLA 3.2. Peso molecular, difusividad molecular y difusividad adimensional de los componentes considerados | 132 |
| TABLA 3.3. Propiedades del reactor y del catalizador | 132 |
| TABLA 3.4. Estimación del error en la aproximación al funcionamiento del reactor de hidrotratamiento de gasóleos | 133 |

I. INTRODUCCION

I.1 Antecedentes en la industria de la refinación del petróleo

Los llamados hidroprocesamientos han llegado a ser de primera importancia dentro del área de la refinación del petróleo, siendo fundamentales en la elaboración de combustibles, lubricantes y aún residuos de alta calidad, tanto para el uso a que se destinan dichos productos, como para la reducción en los efectos adversos sobre los equipos y el medio ambiente (Weekman, 1976).

La etapa principal del procesamiento consiste en poner en contacto la corriente de hidrocarburos, generalmente en fase líquida, con una corriente gaseosa rica en hidrógeno en presencia de un catalizador, principalmente de cobalto-molibdeno o níquel-molibdeno sobre alúmina. El objetivo es reducir el contenido de azufre, nitrógeno y metales, e incrementar la relación hidrógeno/carbono de la corriente (Satterfield, 1996). El grado de hidrogenación y eliminación de los contaminantes mencionados que se pueda tener como objetivo definen los procesos que integran la familia de hidroprocesamientos. De esta manera se tienen:

- 1) Hidrotratamiento. Es un proceso de acabado, y solo se requiere la adición de hidrógeno necesaria para eliminar el azufre hasta alcanzar las especificaciones del producto, y con una alteración mínima de las demás propiedades de la corriente.
- 2) Hidrodesulfuración. Este proceso se usa para corrientes en diferentes etapas de procesamiento. Por el nombre se pensaría que siempre se tiene por objetivo únicamente la eliminación de azufre; en realidad el objetivo puede ser un alto grado de hidrogenación para reducir el contenido de aromáticos; o la reducción de nitrógeno, lo cual generalmente requiere un alto grado de hidrogenación de aromáticos.
- 3) Hidrocracking. Cuyo objetivo es la reducción del peso molecular y rango de ebullición de la corriente, lo cual se efectúa por rompimiento o cracking de las moléculas de gran tamaño e hidrogenación de las mismas.
- 4) Hidrodemetalización. El objetivo de este proceso es la reducción del contenido de metales, los cuales desactivan de forma permanente a los catalizadores. Su aplicación se tiene en las corrientes pesadas como residuos, crudos y gasóleos. En no pocos casos forma parte de los procesos de hidrodesulfuración de gasóleos.

El hidroprocesamiento incluye una serie de reacciones principales, que se han clasificado de la manera siguiente (Gates y col., 1979; Mohanty y col., 1990):

- 1) Hidrogenación. Que incluye la saturación parcial o total de aromáticos y olefinas.
- 2) Hidrodesulfuración. Que consiste en la reacción con hidrógeno de los componentes que contienen azufre, lo que da como productos ácido sulfhídrico y componentes sin azufre.
- 3) Hidrodenitrogenación. Consiste en la reacción con hidrógeno de los componentes que contienen nitrógeno, de lo que se produce amoníaco y componentes sin nitrógeno.
- 4) Hidrodeoxigenación. Similar a las anteriores dando como productos agua y componentes sin oxígeno.
- 5) Hidrocracking. Que consiste en el rompimiento de moléculas para producir componentes más ligeros.
- 6) Hidrodemetalización. Que consiste en la reacción de los componentes que contienen metales en presencia de hidrógeno, de lo que se producen depósitos de metales sulfurados y componentes sin metales.
- 7) Coquización. Debido a la composición de las corrientes y las condiciones de operación hay una inevitable generación de componentes sólidos de alto peso molecular y baja relación hidrógeno-carbono, que se obtienen como depósitos.

Todas las reacciones mencionadas se llevan a cabo en cualquiera de los hidroprocesamientos; sin embargo, dependiendo del catalizador y las condiciones de operación algunas de ellas se favorecen en mayor medida que las otras.

El hidroprocesamiento se ha efectuado básicamente en tres tipos de equipos que son (Quann y col., 1988):

- 1) Lecho fijo. Con la fase líquida y la fase gas fluyendo en forma descendente a través del lecho (fase sólida), en una relación de flujos en que se considera a la fase gas como la fase continua; por esta forma de operar el flujo a través del reactor se le conoce como de goteo o escurrimiento (Trickle-bed).
- 2) Lecho móvil. Similar al anterior; esto es, también se tiene un flujo de goteo de las corrientes principales. Pero en este caso el lecho catalítico se va renovando continuamente por extracción de catalizador usado en el fondo del reactor y adición

de catalizador fresco por la parte superior. La razón de flujo de catalizador generalmente es mucho menor que los flujos de las otras corrientes.

3) Lecho suspendido. En este caso se tiene una fase líquida continua, que contiene al catalizador y se le burbujea la corriente de hidrógeno. El esquema incluye una agitación o mezclado, y una continua adición de catalizador fresco y extracción de catalizador usado.

Aparte de los reactores hasta aquí mencionados, también se ha incrementado la oferta de esquemas de hidroprocesamiento, que incluyen lechos fluidizados (Mohanty y col., 1990; Quann y col., 1988).

El caso del reactor de lecho fijo, el más común hasta la fecha en las hidrodesulfuradoras existentes en México, es también el más común dentro de las tecnologías ofrecidas para el hidroprocesamiento de corrientes del petróleo.

En las reacciones que conforman el hidroprocesamiento, puede verse que en la eliminación de azufre, nitrógeno y oxígeno se obtienen productos que pasan a formar parte de la fase fluida y de esta manera salen del sistema de reacción. Pero en el caso de las reacciones de hidrodemetalización y coquización, se forman depósitos que alteran la estructura del catalizador y son causa de una caída en su desempeño, tanto en lo referente a su actividad como a su selectividad. Estas características son particularmente pronunciadas cuando las corrientes alimentadas son los cortes de más alto rango de ebullición, cuyo extremo son los residuos pesados del petróleo.

Tales cargas pesadas contienen una proporción importante de compuestos aromáticos de alto peso molecular y trazas significativas de compuestos organometálicos, que forman depósitos en el catalizador bajo las condiciones de reacción. Las moléculas de organometálicos son grandes y se aproximan al mismo orden de magnitud de las dimensiones del poro; como consecuencia se difunden muy lentamente hacia el interior de la pastilla catalítica. El resultado neto es que tales compuestos reaccionan cerca de la boca del poro del catalizador y tienden a restringir el paso de los compuestos orgánicos sulfurados, nitrogenados, etc. hacia el interior de la partícula. Esto puede verse como una combinación de envenenamiento en la boca del poro y bloqueo, afectando tanto la actividad y selectividad, como las propiedades de transporte del catalizador. La formación de coke ocurre

simultáneamente con la demetalación contribuyendo a su envejecimiento, sin embargo el coke puede eliminarse por combustión, pero los metales no se eliminan de esa manera.

Globalmente el hidroprocesamiento presenta un caso interesante y complejo de desactivación, en el cual la transformación principal, es decir la de los compuestos en la corriente de hidrocarburos, depende de los procesos difusivos, y estos de la formación de coke que se efectúa en paralelo con la transformación principal, y de la formación de depósitos de sulfuros metálicos en la región cercana a las bocas de los poros, lo que lleva a taponamientos que no pueden ser evitados con regeneraciones. Esto lleva a establecer que:

La necesidad cada vez más creciente de obtener combustibles y lubricantes, los productos de refinación, a partir de crudos pesados, que son de los que se tiene mayor disponibilidad en México, hace necesario el desarrollo de las tecnologías apropiadas para su procesamiento. La base para el desarrollo de tales tecnologías necesariamente será la comprensión de los fenómenos involucrados y la cuantificación de las variables descriptivas de éstos. La desactivación de catalizadores es uno de los fenómenos importantes dentro de los procesos catalíticos utilizados en la refinación del petróleo. Y adquirirá mayor importancia en la medida en que la proporción de crudo pesado procesado aumente. Por lo que es deseable una mayor comprensión de los aspectos básicos de ella como son la cinética y los fenómenos de transporte involucrados.

I.2 Revisión de estudios sobre desactivación de catalizadores por ensuciamiento

Los procesos catalíticos encontrados en la industria de la refinación del petróleo, debido a la complejidad de las cargas tratadas, adolecen en menor o mayor grado de la formación de depósitos sólidos dentro de los poros de los catalizadores (Quann y col., 1988; Nilsson y col., 1986; Parera, 1991; Elvin, 1991). La alteración resultante de la estructura física del catalizador, junto con el envenenamiento con impurezas, conforman un tópico importante en la investigación y desarrollo de tecnologías: la desactivación de los catalizadores, de la cual se ha dicho ser tan importante como la transformación hacia los productos de interés (Butt y Petersen, 1988).

Los compuestos conteniendo metales se concentran generalmente en la porción con rango de ebullición 540°C+. Sin embargo, por la variedad de esta clase de compuestos se pueden encontrar, sea como porfirinas o no-porfirinas, desde los 350°C.

En el petróleo las porfirinas existen sólo como metaloporfirinas, esto es el esqueleto del compuesto porfirínico siempre contiene un metal. Aunque en otras fuentes en la naturaleza se pueden encontrar compuestos porfirínicos libres de metales.

Los diámetros moleculares para metaloporfirinas van de 12 a 15 Å para porfirinas tipo etio y de 15 a 19 Å para tipo tetrafenilo. El tamaño puede ser más grande debido a interacciones que existen entre la porfirina y las impurezas o compuestos del petróleo. También son posibles interacciones porfirina-porfirina por las atracciones de van der Waals de las hojas aromáticas o del metal central.

Para las partículas asfálticas se habla de radios de 20 a 30 Å (Quann y col., 1988).

El ciclo de operación en el hidrotratamiento comienza con una formación inicial de coke, la velocidad de la cual se reduce significativamente después de que han

transcurrido las primeras horas de operación. La caída inicial de actividad del catalizador se ha atribuido a tal cokización inicial.

El análisis de catalizador usado y los productos de hidrotratamiento en la fase inicial del ciclo de operación, en el cual se han monitoreado el contenido de azufre, nitrógeno y aromáticos monocíclicos, bicíclicos, tricíclicos y policíclicos muestran, cuando la prueba se hace únicamente con el soporte, que la formación inicial de coque está relacionada casi cuantitativamente con la evolución del contenido de aromáticos policíclicos. En la prueba con el catalizador con su fase activa, la relación incluye también a los aromáticos tricíclicos. El contenido de nitrógeno muestra una evolución paralela a la de los aromáticos mencionados y prácticamente no se observa en el contenido de azufre. Esto se atribuye a que la mayor proporción del nitrógeno está contenida en los aromáticos policíclicos, mientras que la mayor proporción del azufre está contenida en los bicíclicos (Wiwel y col., 1991).

Las formaciones de depósitos carbonáceos se pueden clasificar en tres tipos principales (Baker, 1991), como poliméricos, filamentosos o grafiticos. La formación de carbon sobre el metal interesa en varios procesos por diferentes razones. Carbón superficial del tipo carburo se sabe que actúa como intermediario en una variedad de procesos catalíticos tales como la reacción de metanación sobre níquel y la síntesis de Fischer-Tropsch sobre metales ferromagnéticos. En otras formas, el carbón puede permanecer sobre la superficie y encapsular al metal (y desactivar al catalizador) o puede disolverse en el metal y precipitarse en la parte posterior de la partícula separándola de la superficie del soporte para formar un filamento. En consecuencia, algo de la actividad del metal se retiene durante el crecimiento del filamento, pero eventualmente el depósito crece a tal grado que causa un bloqueo en el poro.

De los tres tipos de depósito carbonáceo, la forma polimérica se forma de la descomposición de hidrocarburos en la fase fluida, mientras que las formas filamentosas y grafiticas requieren de la participación de un metal catalítico.

El análisis del coke depositado en catalizadores utilizados para hidrotratar un gasóleo de vacío de Kuwait (De Jong y col., 1991), mostró una cobertura sobre el total de la superficie catalítica, esto es, superficie activa y soporte por igual.

El espesor de la capa de coke se estimó de 1.4 nm que se consideró correspondiente a 3 ó 4 monocapas. La densidad estimada para los depósitos de coke, es de 1.2 a 1.5 g/ml. No se observó variación en los parámetros medidos que sugirieran migración del coke.

La dinámica de los catalizadores sólidos incluye las transformaciones comprendidas desde su preparación hasta su muerte o estado desactivado, esto es en el intervalo de interés sobre el estado que guarda. Tales transformaciones se siguen llevando a cabo durante el periodo en que están actuando catalíticamente bajo condiciones de reacción y son fuertemente influenciadas por las condiciones a las que el catalizador está expuesto.

Considerando la secuencia de transformaciones del catalizador como: preparación, activación, contacto con la carga a las condiciones de la reacción de interés, desactivación y muerte; el estado en que opera dentro del reactor es sólo un producto intermediario de una cadena de reacciones de estado sólido (Delmon, 1997).

La actividad y selectividad requieren que los átomos catalíticamente activos estén en una coordinación precisa. La forma activa que participa promoviendo la reacción de interés, no necesariamente se tiene cuando se carga el catalizador. Sin embargo, ésta forma activa se obtiene como resultado en una etapa dentro de un ciclo de transformaciones. Cada una de las formas coordinadas del sólido que definen este ciclo, están conectadas por reacciones químicas y la forma catalíticamente activa viene siendo un producto intermedio de un conjunto de reacciones sucesivas. La evolución observada en el funcionamiento del catalizador es consecuencia de la evolución que tiene la forma activa como producto intermedio dentro de tal conjunto de reacciones sucesivas.

En hidrotratamiento, los sitios hidrogenantes consisten de átomos de molibdeno en una coordinación especial en los bordes del MoS_2 (un Mo tres veces

coordinadamente insaturado). Los sitios de hidrodesulfuración es muy probable que estén hechos de dos átomos vecinales de Mo en dos diferentes ambientes de coordinación.

En los análisis de los trabajos reportados sobre la desactivación por depósitos sólidos (Butt y Petersen, 1988), puede verse la preponderancia del enfoque puramente cinético. Esto es, que trata a la velocidad de reacción efectiva como determinada por la velocidad de la reacción de interés y la actividad. Describiendo esta última mediante modelos del tipo usado para representar cinéticas de reacción, o dependencias similares a las resultantes al resolver el balance de una reacción. Dejando la influencia del transporte de masa solo como una interpretación de los valores obtenidos para los parámetros incluidos en estos modelos. Aún en trabajos donde el objetivo declarado ha sido el análisis de la desactivación por ensuciamiento (Masamune y Smith, 1966), se ha recurrido a la consideración de difusividades efectivas constantes, omitiendo así el aspecto del bloqueo de los poros característico del ensuciamiento.

Material más escaso y sólo en el aspecto experimental ha tratado la influencia que los depósitos sólidos tienen sobre el transporte efectivo de masa, llevando a la conclusión de que el proceso de desactivación del catalizador, puede manifestarse tanto en la evolución de la actividad como en la del factor de efectividad (Prasher y col., 1978).

Las condiciones de aplicación del modelo de capa progresiva (shell progressive) (Froment y Bischoff, 1990), requieren de nula actividad catalítica en la capa sucia, y velocidad de reacción muy alta relativa a la de transferencia de masa, como base para la consideración del frente abrupto entre las dos zonas.

Los diferentes tratamientos al problema de difusión-reacción en catalizadores sólidos porosos se han soportado en trabajos teóricos, basados en las consecuencias de la consideración del medio continuo (Whitaker y Cassano, 1986; Slattery, 1990),

Los sistemas discontinuos, como lo son los medios porosos, pueden aproximarse mediante variables continuas, siendo estas últimas obtenidas mediante

promediado primeramente en el tiempo y posteriormente en una región del espacio (Bear, 1988; Slattery, 1972) en intervalos de tiempo y regiones del espacio de magnitudes tales, que permitan seguir considerando a las variables resultantes como instantáneas y locales. Aunque para catalizadores porosos hay una clasificación de tamaños para definir los términos micro y macro – según la IUPAC, diámetros mayores a 50 nm corresponden a macroporos, menores a 2 nm a microporos, y el intervalo intermedio a mesoporos (Satterfield, 1996) – en referencia a la aplicación del concepto del continuo, tales términos tienen que ver más con las magnitudes relativas que a partir de un número suficiente de unidades, que de una a otro muestran un comportamiento caótico en la variable de interés (nivel micro), producen un comportamiento global suficientemente suave de la misma (nivel macro). La obtención de las variables promedio, se han obtenido de considerar a nivel microscópico una conformación ya sea ordenada (Chang 1982; Ochoa-Tapia y col; 1994), desordenada (Sahimi, 1992; Reyes y Jensen, 1985) o atribuyéndole un orden a un sistema desordenado (Beeckman, 1990; Sahimi, 1992)

Una vez promediadas las propiedades de los sistemas multifásicos, lo que significa ya ganada la continuidad pero conservando la identificación de cada fase, esto es, el espacio que ocupan y la superficie de contacto con las fases vecinas, el análisis de tales sistemas puede apoyarse con las bases proporcionadas por el cálculo tensorial y la geometría diferencial, (Aris, 1989; Lipschutz, 1969; Slattery, 1990). Dada la importancia de los fenómenos interfasiales y en fase homogénea en los procesos llevados a cabo en sistemas multifásicos, las herramientas desarrolladas para el análisis de superficies en particular y espacios en general, a partir del cálculo tensorial han mostrado ser de gran utilidad, (Bogere y Willis, 1993; Gray y Hassanizadeh, 1989; Ochoa-Tapia y col., 1993; Slattery, 1990; Soria y de Lasa; 1991 ; Whitaker, 1992). Por lo que se establece para este trabajo el siguiente:

Objetivo general:

Análisis del proceso de difusión-reacción en catalizadores porosos de hidroprocesamiento, con la complejidad añadida de la alteración de la estructura catalítica debida al ensuciamiento.

Objetivos parciales

- ***Aplicación del método del promedio volumétrico, en la modelación del proceso de difusión con reacción de depositación de sólido.***
- ***Aplicación en la modelación del reactor gas-líquido-sólido en régimen de goteo.***

A fin de dar cumplimiento al primer objetivo parcial se revisa, en la sección II.1, la derivación de las ecuaciones de balance general en sistemas multifásicos (Slattery, 1990); de la revisión se obtienen expresiones detalladas de las aportaciones de cada fase dentro del balance interfásial, que en la referencia considerada aparecen en una forma agrupada que puede causar confusión; posteriormente, se obtiene la forma promediada de las ecuaciones de balance de cada fase y total, dentro de los conceptos establecidos anteriormente para los promedios (Slattery ;1972).

La aplicación del análisis a sistemas de dos fases y la metodología desarrollada para este caso, conocido como método del promedio volumétrico (Ryan y col., 1981; Slattery, 1972; Whitaker y Cassano, 1986) se presenta en la sección II.2; en donde se trata un sistema con una reacción sin mas restricción en la forma de la cinética que la de poseer primeras derivadas continuas; se considera la transferencia de masa intrapartícula sólo en régimen difusivo y representable por la ley de Fick con coeficientes de difusividad constantes; este planteamiento lleva a las llamadas soluciones prácticas en ingeniería (Toor, 1964; Froment y Bischoff, 1990; Taylor y Krishna, 1993), las cuales se consideran válidas sólo en soluciones binarias, multicomponentes diluidas, en régimen de difusión Knudsen, o en procesos con cambios muy pequeños en composición; aunque se ha considerado que no se incurre en un gran error cuando los cambios en composición son grandes (Toor, 1964), de lo cual se han reportado ejemplos (Hsu y Bird, 1960).

Los resultados alcanzados sobre el problema de difusión-reacción con elementos del método del promedio volumétrico se presentan en la sección III.1 y el Apéndice 3, donde continuando el desarrollo resultante del análisis de magnitudes (sección II.2) se obtiene un método de estimación aproximada de factores de efectividad intrapartícula (sección III.1) y global (Apéndice 3), aplicable a cinéticas no lineales con primeras derivadas continuas, y no incluye integrales; su uso en la simulación de la operación de partículas catalíticas y reactores reduce el tiempo relativo de cálculo al orden de un milésimo; con errores dependientes de la cinética particular pero dentro de los límites aceptables en aplicaciones prácticas.

Los problemas de interpretación de las variables descriptivas del medio poroso, dentro del planteamiento del promedio volumétrico, se trataron en un segundo análisis presentado en la sección II.3 y el Apéndice 2; donde detalles generales del medio poroso se toman en cuenta en la derivación de las ecuaciones promediadas de balance; lo que llevó a la identificación de un tensor característico del medio poroso, en el mismo marco conceptual en que se identificaron la porosidad y el área superficial. La asociación del tensor característico con la difusividad (propiedad del fluido) da por resultado lo que se conoce como difusividad efectiva en el medio poroso. Los resultados de este segundo análisis se presentan en la sección III.2; los cuales consisten en relaciones entre los cambios locales en las propiedades del medio poroso: radio medio de poro, área superficial, porosidad y tensor característico. Bajo la consideración de homogeneidad en el cambio de porosidad, se compararon las estimaciones obtenidas de las relaciones con datos experimentales; la relación entre porosidad y área superficial mostró una concordancia aceptable, mientras que la relación entre la difusividad efectiva (y por asociación, el tensor característico) y la porosidad quedó lejos de tal consideración.

Los desarrollos efectuados dentro de este trabajo muestran posibilidades de extenderse en trabajos futuros, básicamente en dos vertientes:

- 1) Extensión del método de estimación de factores de efectividad a sistemas multireaccionantes; de lo que se presenta un esbozo en el Apéndice 4, consistente en la manipulación de la estequiometría para la definición de los

componentes clave y su relación con el conjunto completo de componentes en la mezcla, sin limitación por la dependencia lineal de las reacciones; y el planteamiento (con algunas soluciones) del problema de difusión-reacción múltiple, isotérmico, con transferencia de masa representable por la ley de Fick con coeficientes de difusión efectiva, en la mezcla y el medio poroso, constantes.

- 2) Análisis más detallado del tensor característico definido puntualmente, determinando sus componentes en base a las relaciones proporcionadas por la geometría diferencial. Algunos pasos en esta dirección se muestran en el Apéndice 2, donde se determinan los componentes de la diagonal, y por comparación con los resultados esperados se concluye que el tensor no puede ser diagonal.

II. METODOLOGÍA

II.1 Análisis general de sistemas multifásicos

Se presentan en esta sección, los conceptos básicos tomados en consideración en el planteamiento de los balances en sistemas multifásicos. Además de resultados sobre promedios que serán utilizados posteriormente. El desarrollo es un desglose del presentado por Slattery (1990), detallando aquí los términos que componen cada balance, ya que en dicha referencia los términos se agrupan genéricamente, con la idea de que se vean sin ambigüedad los elementos de cada balance en cada fase o interfase.

Balance general

Se considera un elemento de volumen “ V ” delimitado por la superficie cerrada “ S ”. El elemento contiene “ N ” fases, cada una de ellas ocupando un volumen “ V_α ” delimitado por su contacto con la superficie “ S ” en la sección de superficie “ S_α ” y por las interfases “ $\Sigma_{\alpha\beta}$ ”, consideradas aquí como las superficies formadas en el contacto de la fase “ α ” con las otras ($\beta \neq \alpha$). La superficie de contacto entre cada par de fases “ $\alpha\beta$ ” coincide con la superficie “ S ” en la curva “ $C_{\alpha\beta}$ ”. Una representación del sistema considerado se tiene en la Figura II.1.

El total, en el elemento de volumen, de una propiedad extensiva designada por “ Ψ ” obtenida por la contribución de cada uno de los valores puntuales por unidad de subelemento, contenidos en el elemento de volumen, se daría de la manera siguiente (Slattery, 1990):

$$\Psi = \int_V \psi dV = \sum_\alpha \int_{V_\alpha} \psi^\alpha dV + \sum_{\alpha=1}^{N-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^N \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \psi^{\alpha\beta} dA \quad (\text{II.1. 1})$$

donde ψ^α es la propiedad por unidad de volumen en la fase homogénea “ α ” y $\psi^{\alpha\beta}$ es la propiedad por unidad de la superficie interfásial que separa las fases homogéneas “ α ” y “ β ”, que se designa como $\Sigma_{\alpha\beta}$; “ N ” es el número de fases contenidas en el elemento de volumen.

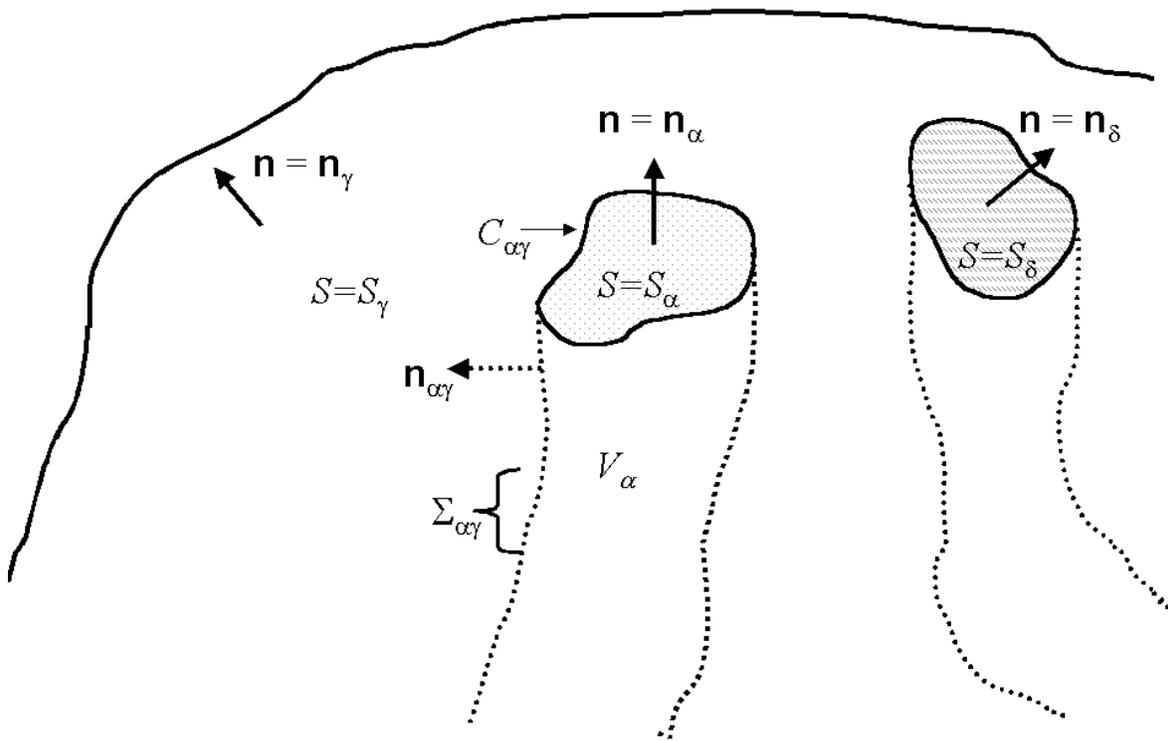


FIGURA II.1. Representación del sistema multifásico

Los cambios sufridos por la propiedad “ Ψ ” se consideran como consecuencia de la aplicación de fuentes de cambio, las cuales se clasifican en dos tipos. Las fuentes del primer tipo son flujos, a los que está asociada la propiedad, que se manifiestan en la frontera del sistema. Su representación se muestra a continuación

$$\Phi_I = - \int_S \phi \cdot \mathbf{n} \, dA = - \sum_{\alpha} \int_{S_{\alpha}} \phi^{\alpha} \cdot \mathbf{n}_{\alpha} \, dA - \sum_{\alpha=1}^{N-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^N \int_{C_{\alpha\beta}} \phi^{\alpha\beta} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\alpha\beta} \, dl \quad (\text{II.1. 2})$$

donde ϕ^{α} es el vector flujo por unidad de área a través de la superficie “ S_{α} ”, \mathbf{n} es el vector normal a la superficie y dirigido hacia el exterior de la fase o volumen bajo consideración, $\phi^{\alpha\beta}$ es el vector flujo por unidad de longitud a través de la curva $C_{\alpha\beta}$, $\boldsymbol{\mu}_{\alpha\beta}$ es un vector tangencial a la superficie $\Sigma_{\alpha\beta}$ y normal a la curva $C_{\alpha\beta}$.

Las fuentes de cambio del segundo tipo son los campos a los que el sistema está expuesto, o las transformaciones por unidad de masa que tienen lugar dentro del elemento de volumen considerado. Designando por ζ^{α} al campo o transformación por unidad de masa de la fase “ α ” y por $\zeta^{\alpha\beta}$ a lo correspondiente por unidad de masa de la interfase “ $\alpha\beta$ ”, la fuente de cambio de segundo tipo se puede expresar como

$$\Phi_{II} = \sum_{\alpha} \int_{V_{\alpha}} \rho^{\alpha} \zeta^{\alpha} \, dV + \sum_{\alpha=1}^{N-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^N \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \rho^{\alpha\beta} \zeta^{\alpha\beta} \, dA \quad (\text{II.1. 3})$$

donde ρ^{α} es la masa por unidad de volumen de la fase “ α ” y $\rho^{\alpha\beta}$ es la masa por unidad de área de la interfase “ $\alpha\beta$ ”. La razón de cambio de la propiedad tiene así la siguiente expresión:

$$\frac{d\Psi}{dt} = \Phi_I + \Phi_{II} \quad (\text{II.1. 4})$$

En base al desarrollo de Slattery (1990), para expresar el balance en sistemas multifásicos, inicialmente se sustituyen las ecuaciones (II.1.1), (II.1.2) y (II.1.3) en la ecuación (II.1.4), de lo que se tiene

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left\{ \sum_{\alpha} \int_{V_{\alpha}} \psi^{\alpha} \, dV + \sum_{\alpha=1}^{N-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^N \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \psi^{\alpha\beta} \, dA \right\} = & - \sum_{\alpha} \int_{S_{\alpha}} \phi^{\alpha} \cdot \mathbf{n}_{\alpha} \, dA \\ & - \sum_{\alpha=1}^{N-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^N \int_{C_{\alpha\beta}} \phi^{\alpha\beta} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\alpha\beta} \, dl + \sum_{\alpha} \int_{V_{\alpha}} \rho^{\alpha} \zeta^{\alpha} \, dV + \sum_{\alpha=1}^{N-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^N \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \rho^{\alpha\beta} \zeta^{\alpha\beta} \, dA \end{aligned} \quad (\text{II.1. 5})$$

Tomando las igualdades obtenidas de los teoremas integrales

$$\int_{S_\alpha} \phi^\alpha \cdot \mathbf{n}_\alpha \, dA = \int_{V_\alpha} \nabla \cdot \phi^\alpha \, dV - \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \phi^\alpha \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} \, dA \quad (\text{II.1.6})$$

y

$$\int_{C_{\alpha\beta}} \phi^{\alpha\beta} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\alpha\beta} \, dl = \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \nabla_\sigma \cdot \phi^{\alpha\beta} \, dA \quad (\text{II.1.7})$$

El balance general, la ecuación (II.1.5), se puede escribir como

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left\{ \sum_\alpha \int_{V_\alpha} \psi^\alpha \, dV + \sum_{\alpha=1}^{N-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^N \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \psi^{\alpha\beta} \, dA \right\} &= \sum_\alpha \int_{V_\alpha} (\rho^\alpha \zeta^\alpha - \nabla \cdot \phi^\alpha) \, dV \\ + \sum_{\alpha=1}^{N-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^N \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} &\left\{ \rho^{\alpha\beta} \zeta^{\alpha\beta} - \nabla_\sigma \cdot \phi^{\alpha\beta} + (\phi^\alpha - \phi^\beta) \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} \right\} \end{aligned} \quad (\text{II.1.8})$$

Una vez aplicado el desarrollo del lado izquierdo del balance; esto es, de la aplicación del teorema del transporte y del teorema del transporte superficial (Slattery, 1990), y reagrupando términos; se tiene

$$\begin{aligned} \sum_\alpha \int_{V_\alpha} \left[\frac{\partial \psi^\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\psi^\alpha \mathbf{v}^\alpha) - \rho^\alpha \zeta^\alpha + \nabla \cdot \phi^\alpha \right] \, dV &+ \sum_{\alpha=1}^{N-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^N \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \left\{ \frac{\partial \psi^{\alpha\beta}}{\partial t} \right. \\ + \nabla_\sigma \cdot (\psi^{\alpha\beta} \mathbf{v}^{\alpha\beta}) - \rho^{\alpha\beta} \zeta^{\alpha\beta} &+ \nabla_\sigma \cdot \phi^{\alpha\beta} + \left[\psi^\alpha (\mathbf{v}^{\alpha\beta} - \mathbf{v}^\alpha) - \psi^\beta (\mathbf{v}^{\alpha\beta} - \mathbf{v}^\beta) \right. \\ - (\phi^\alpha - \phi^\beta) \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} \left. \right\} \, dA &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II.1.9})$$

La igualdad a cero se debe cumplir independientemente de las magnitudes de los volúmenes y las áreas que conforman el sistema. La única forma de que la igualdad a cero se cumpla es que el argumento de cada integral que aparece en la ecuación (II.1.9) sea igual e cero. De donde el balance en la fase homogénea para la propiedad en cuestión es

$$\frac{\partial \psi^\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\psi^\alpha \mathbf{v}^\alpha) - \rho^\alpha \zeta^\alpha + \nabla \cdot \phi^\alpha = 0 \quad (\text{II.1.10})$$

Y para la interfase

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi^{\alpha\beta}}{\partial t} + \nabla_\sigma \cdot (\psi^{\alpha\beta} \mathbf{v}^{\alpha\beta}) - \rho^{\alpha\beta} \zeta^{\alpha\beta} &+ \nabla_\sigma \cdot \phi^{\alpha\beta} + \left[\psi^\alpha (\mathbf{v}^{\alpha\beta} - \mathbf{v}^\alpha) \right. \\ - \psi^\beta (\mathbf{v}^{\alpha\beta} - \mathbf{v}^\beta) - (\phi^\alpha - \phi^\beta) \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II.1.11})$$

En particular para el balance de masa total se tiene

$$\psi^\alpha = \rho^\alpha \quad ; \quad \rho^\alpha \zeta^\alpha = 0 \quad ; \quad \phi^\alpha = 0 \quad (\text{II.1.12})$$

$$\psi^{\alpha\beta} = \rho^{\alpha\beta} \quad ; \quad \rho^{\alpha\beta} \zeta^{\alpha\beta} = 0 \quad ; \quad \phi^{\alpha\beta} = 0 \quad (\text{II.1.13})$$

De las ecuaciones (II.1.10) y (II.1.12), se tiene para cada fase homogénea

$$\frac{\partial \rho^\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^\alpha \mathbf{v}^\alpha) = 0 = \frac{d\rho^\alpha}{dt} + \rho^\alpha \nabla \cdot \mathbf{v}^\alpha \quad (\text{II.1.14})$$

y de las ecuaciones (II.1.11) y (II.1.13), se tiene para cada interfase

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho^{\alpha\beta}}{\partial t} + \nabla_\sigma \cdot (\rho^{\alpha\beta} \mathbf{v}^{\alpha\beta}) &= - \left[\rho^\alpha (\mathbf{v}^{\alpha\beta} - \mathbf{v}^\alpha) - \rho^\beta (\mathbf{v}^{\alpha\beta} - \mathbf{v}^\beta) \right] \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} = \\ \frac{d_\sigma \rho^{\alpha\beta}}{dt} + \rho^{\alpha\beta} \nabla_\sigma \cdot \mathbf{v}^{\alpha\beta} & \end{aligned} \quad (\text{II.1.15})$$

Con la ayuda de estas expresiones es posible tratar un balance equivalente a la ec. (II.1.1), referida a la propiedad por unidad de masa definida en cada caso de la siguiente manera

$$\psi^\alpha = \rho^\alpha \chi^\alpha \quad ; \quad \psi^{\alpha\beta} = \rho^{\alpha\beta} \chi^{\alpha\beta} \quad (\text{II.1.16})$$

De la aplicación del teorema del transporte se tiene

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{V_\alpha} \rho^\alpha \chi^\alpha dV &= \int_{V_\alpha} \left[\frac{\partial (\rho^\alpha \chi^\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^\alpha \chi^\alpha \mathbf{v}^\alpha) \right] dV \\ + \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \rho^\alpha \chi^\alpha (\mathbf{v}^{\alpha\beta} - \mathbf{v}^\alpha) \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA & \end{aligned} \quad (\text{II.1.17})$$

Para el argumento de la integral de volumen del lado derecho de la ec. (II.1.17) se tiene la equivalencia

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\rho^\alpha \chi^\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^\alpha \chi^\alpha \mathbf{v}^\alpha) &= \chi^\alpha \left[\frac{\partial \rho^\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^\alpha \mathbf{v}^\alpha) \right] \\ + \rho^\alpha \left(\frac{\partial \chi^\alpha}{\partial t} + \nabla \chi^\alpha \cdot \mathbf{v}^\alpha \right) & \end{aligned} \quad (\text{II.1.18})$$

La cual, al utilizar la ec. (II.1.14) y la definición de la derivada material se tiene por resultado

$$\frac{\partial (\rho^\alpha \chi^\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^\alpha \chi^\alpha \mathbf{v}^\alpha) = \rho^\alpha \frac{d\chi^\alpha}{dt} \quad (\text{II.1.19})$$

Un tratamiento equivalente para la derivada de la integral de área lleva al siguiente resultado

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left\{ \sum_\alpha \int_{V_\alpha} \psi^\alpha dV + \sum_{\alpha=1}^{N-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^N \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \psi^{\alpha\beta} dA \right\} &= \sum_\alpha \int_{V_\alpha} \rho^\alpha \frac{d\chi^\alpha}{dt} dV + \sum_{\alpha=1}^{N-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^N \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \left\{ \rho^{\alpha\beta} \frac{d_\sigma \chi^{\alpha\beta}}{dt} \right. \\ &- \left. \left[\rho^\alpha (\chi^{\alpha\beta} - \chi^\alpha) (\mathbf{v}^{\alpha\beta} - \mathbf{v}^\alpha) - \rho^\beta (\chi^{\alpha\beta} - \chi^\beta) (\mathbf{v}^{\alpha\beta} - \mathbf{v}^\beta) \right] \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} \right\} dA \end{aligned} \quad (\text{II.1.20})$$

Sustituyendo la ec. (II.1.20) en la ec. (II.1.8) y bajo los mismos argumentos que permitieron llegar a las ecs. (II.1.10) y (II.1.11), se llega al siguiente balance para la fase homogénea

$$\rho^\alpha \frac{d\chi^\alpha}{dt} - \rho^\alpha \zeta^\alpha + \nabla \cdot \phi^\alpha = 0 \quad (\text{II.1. 21})$$

Y para la interfase

$$\begin{aligned} \rho^{\alpha\beta} \frac{d_\sigma \chi^{\alpha\beta}}{dt} - \rho^{\alpha\beta} \zeta^{\alpha\beta} + \nabla_\sigma \cdot \phi^{\alpha\beta} - \left[\rho^\alpha (\chi^{\alpha\beta} - \chi^\alpha) (\mathbf{v}^{\alpha\beta} - \mathbf{v}^\alpha) \right. \\ \left. - \rho^\beta (\chi^{\alpha\beta} - \chi^\beta) (\mathbf{v}^{\alpha\beta} - \mathbf{v}^\beta) + (\phi^\alpha - \phi^\beta) \right] \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} = 0 \end{aligned} \quad (\text{II.1. 22})$$

Ecuaciones promediadas

Promedio del gradiente

Para una variable φ^α , función de posición y tiempo, definida para una fase α en contacto con otras más, se tiene

$$\frac{d\varphi^\alpha}{ds} = \nabla \varphi^\alpha \cdot \frac{d\mathbf{r}}{ds} \quad (\text{II.1. 23})$$

donde la razón de cambio de la variable se analiza con respecto a la longitud de arco “s”, sobre una trayectoria descrita por el desplazamiento del vector de posición \mathbf{r} evaluado a partir de un origen \mathbf{O} .

Si φ^α es resultado de la evaluación de una variable puntual \mathcal{G}^α en el volumen de la fase α contenido en un elemento de volumen de forma esférica y tamaño constante, cuyo centro se sitúa sobre el punto señalado por \mathbf{r} sobre la trayectoria; esto es

$$\varphi^\alpha = \int_{V_\alpha} \mathcal{G}^\alpha dV \quad (\text{II.1. 24})$$

La ec. (II.1.23) es equivalente a

$$\frac{d}{ds} \int_{V_\alpha} \mathcal{G}^\alpha dV = \nabla \left(\int_{V_\alpha} \mathcal{G}^\alpha dV \right) \cdot \frac{d\mathbf{r}}{ds} \quad (\text{II.1. 25})$$

La aplicación del teorema del transporte al lado izquierdo de la ec. (II.1.25) da la equivalencia

$$\frac{d}{ds} \int_{V_\alpha} \mathcal{G}^\alpha dV = \int_{V_\alpha} \frac{\partial \mathcal{G}^\alpha}{\partial s} dV + \int_{S_\alpha} \mathcal{G}^\alpha \frac{d\mathbf{r}^\alpha}{ds} \cdot \mathbf{n}_\alpha dA + \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \mathcal{G}^\alpha \frac{d\mathbf{r}^{\alpha\beta}}{ds} \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \quad (\text{II.1. 26})$$

donde S_α es la superficie que limita al volumen de la fase α con el exterior del elemento de volumen considerado, y se describe mediante el vector de posición \mathbf{r}^α , el cual se evalúa a partir de \mathbf{O} . $\Sigma_{\alpha\beta}$ es la superficie interfásica que limita al volumen de la fase α en su contacto con la fase β dentro del elemento de volumen considerado, y se describe por el vector de posición $\mathbf{r}^{\alpha\beta}$, el cual se evalúa a partir de \mathbf{O} .

Las consideraciones que se han venido haciendo llevan a las siguientes simplificaciones:

1. Las variables consideradas son funciones de posición y tiempo; por lo que la derivada parcial que aparece como argumento de la integral de volumen del lado derecho de la ec. (II.1.26), que se interpreta como la razón de cambio con respecto a la longitud de arco manteniendo posición y tiempo constante, es nula.
2. La razón de cambio de $\mathbf{r}^{\alpha\beta}$ invariablemente será tangencial a la superficie interfásica, por lo que su producto interno por el vector normal que aparece en el argumento de cada integral de área asociada a una superficie interfásica en la ec. (II.1.26) es nula.
3. Ya que el elemento de volumen analizado es de tamaño y forma constante, la razón de cambio del vector de posición \mathbf{r}^α con respecto a la longitud de arco, tendrá un componente en la dirección descrita por el desplazamiento de \mathbf{r} . Ya que al variar la posición de \mathbf{r} , se varía la posición de la esfera que contiene al elemento de volumen en estudio y en consecuencia la posición del área que lo limita.

La consecuencia de la simplificación (3) puede verse más claramente si se considera la equivalencia

$$\mathbf{r}^\alpha = \mathbf{r} + \mathbf{p}^\alpha \tag{II.1. 27}$$

donde \mathbf{p}^α es el vector de posición, con respecto al centro del elemento de volumen, de la superficie que separa al volumen de la fase α del volumen exterior al elemento considerado. De esta manera se tiene

$$\frac{d\mathbf{r}^\alpha}{ds} = \frac{d\mathbf{r}}{ds} + \frac{d\mathbf{p}^\alpha}{ds} \tag{II.1. 28}$$

El primer término de la derecha de la ec.(II.1.28), está en la dirección del desplazamiento de \mathbf{r} . El segundo es invariablemente tangencial a la superficie S_α . Por lo que la ec. (II.1.26) se simplifica a la forma

$$\frac{d}{ds} \int_{V_\alpha} \mathcal{G}^\alpha dV = \int_{S_\alpha} \mathcal{G}^\alpha \frac{d\mathbf{r}}{ds} \cdot \mathbf{n}_\alpha dA \quad (\text{II.1. 29})$$

Del teorema de la divergencia se tiene la equivalencia

$$\int_{S_\alpha} \mathcal{G}^\alpha \frac{d\mathbf{r}}{ds} \cdot \mathbf{n}_\alpha dA = \int_{V_\alpha} \nabla \cdot \left(\mathcal{G}^\alpha \frac{d\mathbf{r}}{ds} \right) dV - \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \mathcal{G}^\alpha \frac{d\mathbf{r}}{ds} \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \quad (\text{II.1. 30})$$

Sin embargo, la razón de cambio de \mathbf{r} con respecto a “s”, que es un vector unitario en la dirección tangente a la trayectoria seguida por el centro del elemento de volumen, se comporta como una constante dentro de todo el elemento de volumen. Por lo que la ec. (II.1.29) se puede escribir en la forma siguiente

$$\frac{d}{ds} \int_{V_\alpha} \mathcal{G}^\alpha dV = \left\{ \int_{V_\alpha} \nabla \mathcal{G}^\alpha dV - \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \mathcal{G}^\alpha \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \right\} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{ds} \quad (\text{II.1. 31})$$

Por equivalencia con la ec. (II.1.25) y ya que la trayectoria descrita por el desplazamiento de \mathbf{r} puede ser cualquiera, es decir es arbitraria, aunque con la condición de que debe ser continua, se obtiene finalmente

$$\nabla \left(\int_{V_\alpha} \mathcal{G}^\alpha dV \right) = \int_{V_\alpha} \nabla \mathcal{G}^\alpha dV - \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \mathcal{G}^\alpha \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \quad (\text{II.1. 32})$$

Al dividir la ec. (II.1.32) por el elemento de volumen, reorganizarla, y con la introducción del promedio volumétrico superficial (Slattery, 1999) o de fase (Whitaker y Cassano, 1986)

$$\langle \psi^\alpha \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_\alpha} \psi^\alpha dV \quad (\text{II.1. 33})$$

resulta

$$\langle \nabla \mathcal{G}^\alpha \rangle = \nabla \langle \mathcal{G}^\alpha \rangle + \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{1}{V} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \mathcal{G}^\alpha \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \quad (\text{II.1. 34})$$

Cuando la propiedad es una constante, la ecuación (II.1.34) lleva a la relación

$$\nabla \mathcal{E}^\alpha = - \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{1}{V} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \quad (\text{II.1. 35})$$

Promedio de la derivada temporal

Al considerar la razón de cambio temporal de φ^α se tiene

$$\frac{d\varphi^\alpha}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{V_\alpha} \vartheta^\alpha dV \quad (\text{II.1. 36})$$

La aplicación del teorema del transporte da por resultado

$$\frac{d}{dt} \int_{V_\alpha} \vartheta^\alpha dV = \int_{V_\alpha} \frac{\partial \vartheta^\alpha}{\partial t} dV + \int_{S_\alpha} \vartheta^\alpha \frac{d\mathbf{r}^\alpha}{dt} \cdot \mathbf{n}_\alpha dA + \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \vartheta^\alpha \frac{d\mathbf{r}^{\alpha\beta}}{dt} \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \quad (\text{II.1. 37})$$

En este caso el desarrollo de interés se obtiene rearrreglando la ec. (II.1.37) de la siguiente manera

$$\int_{V_\alpha} \frac{\partial \vartheta^\alpha}{\partial t} dV = \frac{d}{dt} \int_{V_\alpha} \vartheta^\alpha dV - \int_{S_\alpha} \vartheta^\alpha \frac{d\mathbf{r}^\alpha}{dt} \cdot \mathbf{n}_\alpha dA - \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \vartheta^\alpha \frac{d\mathbf{r}^{\alpha\beta}}{dt} \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \quad (\text{II.1. 38})$$

Una descomposición equivalente a la mostrada en la ec. (II.1.28), muestra que en el argumento de la segunda integral del lado derecho de la ec. (II.1.38), la razón de cambio de la posición en el tiempo de \mathbf{r}^α será la suma de la velocidad a la que se desplaza el elemento de volumen sobre la trayectoria descrita por el desplazamiento de \mathbf{r} , mas la velocidad de la superficie que limita al elemento de volumen con respecto a su centro, esta última solo puede ser tangencial a dicha superficie. Por lo que la ec. (II.1.38) es equivalente a

$$\int_{V_\alpha} \frac{\partial \vartheta^\alpha}{\partial t} dV = \frac{d}{dt} \int_{V_\alpha} \vartheta^\alpha dV - \int_{S_\alpha} \vartheta^\alpha \frac{d\mathbf{r}}{dt} \cdot \mathbf{n}_\alpha dA - \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \vartheta^\alpha \frac{d\mathbf{r}^{\alpha\beta}}{dt} \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \quad (\text{II.1. 39})$$

Aplicando para la segunda integral del lado derecho de la ec. (II.1.39) el equivalente de la ec. (II.1.30) para la derivada temporal resulta

$$\begin{aligned} \int_{V_\alpha} \frac{\partial \vartheta^\alpha}{\partial t} dV &= \frac{d}{dt} \int_{V_\alpha} \vartheta^\alpha dV - \int_{V_\alpha} \nabla \cdot \left(\vartheta^\alpha \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) dV + \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \vartheta^\alpha \frac{d\mathbf{r}}{dt} \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \\ &- \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \vartheta^\alpha \frac{d\mathbf{r}^{\alpha\beta}}{dt} \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \end{aligned} \quad (\text{II.1. 40})$$

La velocidad del elemento de volumen actúa como una constante dentro de él. Por lo que la ec. (II.1.40) se puede escribir en la forma

$$\begin{aligned} \int_{V_\alpha} \frac{\partial \vartheta^\alpha}{\partial t} dV &= \frac{d}{dt} \int_{V_\alpha} \vartheta^\alpha dV - \left\{ \int_{V_\alpha} \nabla \vartheta^\alpha dV - \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \vartheta^\alpha \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \right\} \cdot \mathbf{v} \\ &- \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \vartheta^\alpha \mathbf{v}^{\alpha\beta} \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \end{aligned} \quad (\text{II.1. 41})$$

Sustituyendo la ec. (II.1.32), la ec. (II.1.41) toma la forma

$$\int_{V_\alpha} \frac{\partial \vartheta^\alpha}{\partial t} dV = \frac{d}{dt} \int_{V_\alpha} \vartheta^\alpha dV - \nabla \left(\int_{V_\alpha} \vartheta^\alpha dV \right) \cdot \mathbf{v} - \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \vartheta^\alpha \mathbf{v}^{\alpha\beta} \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \quad (\text{II.1.42})$$

Por la definición de la derivada total (o material), la ec. (II.1.42) se puede escribir de la manera siguiente

$$\int_{V_\alpha} \frac{\partial \vartheta^\alpha}{\partial t} dV = \frac{\partial}{\partial t} \int_{V_\alpha} \vartheta^\alpha dV - \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \vartheta^\alpha \mathbf{v}^{\alpha\beta} \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \quad (\text{II.1.43})$$

Al dividir entre el volumen del elemento y considerar la definición del promedio volumétrico se obtiene como resultado

$$\left\langle \frac{\partial \vartheta^\alpha}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle \vartheta^\alpha \rangle}{\partial t} - \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{1}{V} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \vartheta^\alpha \mathbf{v}^{\alpha\beta} \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \quad (\text{II.1.44})$$

Si la propiedad es constante, la relación obtenida de la ecuación (II.1.44) es

$$\frac{\partial \varepsilon^\alpha}{\partial t} = \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{1}{V} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \mathbf{v}^{\alpha\beta} \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \quad (\text{II.1.45})$$

Ecuaciones de balance promediadas

Del balance puntual generalizado para la fase α , ec. (II.1.10), la forma promediada es

$$\left\langle \frac{\partial \psi^\alpha}{\partial t} \right\rangle + \langle \nabla \cdot (\psi^\alpha \mathbf{v}^\alpha) \rangle - \langle \rho^\alpha \zeta^\alpha \rangle + \langle \nabla \cdot \phi^\alpha \rangle = 0 \quad (\text{II.1.46})$$

Al aplicar las acs. (II.1.34) y (II.1.44) se tiene la forma equivalente

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \psi^\alpha \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \psi^\alpha \mathbf{v}^\alpha \rangle - \langle \rho^\alpha \zeta^\alpha \rangle + \nabla \cdot \langle \phi^\alpha \rangle = \\ - \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{1}{V} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \left[\psi^\alpha (\mathbf{v}^\alpha - \mathbf{v}^{\alpha\beta}) + \phi^\alpha \right] \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \end{aligned} \quad (\text{II.1.47})$$

Al usar la información de la ecuación (II.1.11), se tiene la expresión equivalente a la ecuación (II.1.47)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \psi^\alpha \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \psi^\alpha \mathbf{v}^\alpha \rangle - \langle \rho^\alpha \zeta^\alpha \rangle + \nabla \cdot \langle \phi^\alpha \rangle = \\ - \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{1}{V} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \left\{ \left[\psi^\beta (\mathbf{v}^\beta - \mathbf{v}^{\alpha\beta}) + \phi^\beta \right] \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} + \frac{\partial \psi^{\alpha\beta}}{\partial t} - \rho^{\alpha\beta} \zeta^{\alpha\beta} \right. \\ \left. + \nabla_\sigma \cdot (\psi^{\alpha\beta} \mathbf{v}^{\alpha\beta}) + \nabla_\sigma \cdot \phi^{\alpha\beta} \right\} dA \end{aligned} \quad (\text{II.1.48})$$

Otra forma alterna se tiene al considerar la relación de la divergencia superficial obtenida del cálculo tensorial

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \langle \psi^\alpha \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \psi^\alpha \mathbf{v}^\alpha \rangle - \langle \rho^\alpha \zeta^\alpha \rangle + \nabla \cdot \langle \phi^\alpha \rangle = \\ & - \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{1}{V} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \left\{ \left[\psi^\beta (\mathbf{v}^\beta - \mathbf{v}^{\alpha\beta}) + \phi^\beta \right] \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} + \frac{\partial \psi^{\alpha\beta}}{\partial t} - \rho^{\alpha\beta} \zeta^{\alpha\beta} \right. \\ & \left. + \left(\psi^{\alpha\beta} \mathbf{v}_n^{\alpha\beta} + \phi_n^{\alpha\beta} \right) 2H^{\alpha\beta} + \nabla_\sigma \cdot \left(\psi^{\alpha\beta} \mathbf{v}_\sigma^{\alpha\beta} \right) + \nabla_\sigma \cdot \phi_\sigma^{\alpha\beta} \right\} dA \end{aligned} \quad (\text{II.1. 49})$$

$H^{\alpha\beta}$ es la curvatura media de la superficie interfásial “ $\alpha\beta$ ”, detalles de esta propiedad se dan en el Apéndice 2. Considerando el balance de la propiedad sobre todo el elemento de volumen se tiene

$$\begin{aligned} & \sum_\alpha \left\{ \frac{\partial \langle \psi^\alpha \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \psi^\alpha \mathbf{v}^\alpha \rangle - \langle \rho^\alpha \zeta^\alpha \rangle + \nabla \cdot \langle \phi^\alpha \rangle \right\} = \\ & \sum_{\alpha=1}^{N-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^N \frac{1}{V} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \left[\psi^\alpha (\mathbf{v}^{\alpha\beta} - \mathbf{v}^\alpha) - \psi^\beta (\mathbf{v}^{\alpha\beta} - \mathbf{v}^\beta) - (\phi^\alpha - \phi^\beta) \right] \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \end{aligned} \quad (\text{II.1. 50})$$

Los balances interfásiales, ecs. (II.1.11), llevan al resultado siguiente

$$\begin{aligned} & \sum_\alpha \left\{ \frac{\partial \langle \psi^\alpha \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \psi^\alpha \mathbf{v}^\alpha \rangle - \langle \rho^\alpha \zeta^\alpha \rangle + \nabla \cdot \langle \phi^\alpha \rangle \right\} = \\ & - \sum_{\alpha=1}^{N-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^N \frac{1}{V} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \left\{ \frac{\partial \psi^{\alpha\beta}}{\partial t} + \nabla_\sigma \cdot \left(\psi^{\alpha\beta} \mathbf{v}_\sigma^{\alpha\beta} \right) - \rho^{\alpha\beta} \zeta^{\alpha\beta} + \nabla_\sigma \cdot \phi_\sigma^{\alpha\beta} \right\} dA \end{aligned} \quad (\text{II.1. 51})$$

II.2 Método del promedio volumétrico

En esta sección se presenta el desarrollo de un modelo descriptivo de la evolución de un proceso catalítico en el cual la estructura del catalizador sufre alteraciones, como resultado inherente a la reacción de la formación de depósitos sólidos.

En la construcción del modelo se aplica el método de promedio volumétrico (Carbonell y Whitaker, 1984), el cual ha mostrado anteriormente interesantes posibilidades en el análisis fenomenológico de los procesos en cuestión, definiendo la relación entre las variables manejadas en las diferentes escalas y en la especificación de las restricciones asociadas a las consideraciones introducidas, ya sea como características de un proceso particular o como posibles simplificaciones a la complejidad matemática de su representación (Ryan y col., 1981).

Con el fin de centrar el análisis sobre la dinámica del proceso debido a la alteración de la estructura del catalizador, se consideran algunas simplificaciones dentro del modelo, como son:

- 1) Temperatura constante.
- 2) El sistema está formado por tres fases, la fase fluida, la fase sólida y la fase interfase.
- 3) Solo hay una reacción, la cual ocurre en la interfase.
- 4) No hay transporte superficial, ni variación en la interfase de las concentraciones individuales con respecto al tiempo
- 5) Tanto el sólido inicialmente presente como el que se forma durante el proceso tienen las mismas propiedades catalíticas, como ocurre en los hidroprocesamientos (Quann y col, 1988).

La construcción del modelo se lleva a cabo mediante la aplicación del método del promedio volumétrico, del cual se obtienen además las condiciones bajo las cuales el modelo resultante es aplicable.

Promedios y desviaciones

Promediado de las ecuaciones puntuales

El comportamiento de cada fase homogénea se describe puntualmente por la ecuación de continuidad correspondiente de cada especie química (Bird y col., 1960), conformando así un sistema de ecuaciones diferenciales parciales cuyas condiciones deben encontrarse en el análisis de la física del proceso. Algunas de las restricciones a las que la solución de dichas ecuaciones está sujeta se dan sobre la interfase, mientras que las restantes tienen generalmente otras localizaciones; debido a lo cual, básicamente se tiene un Problema de Valor en la Frontera.

En el caso del problema tratado en este trabajo, referente al proceso llevado a cabo en el interior de un catalizador poroso, se pueden agregar las consideraciones siguientes:

5) No hay transporte convectivo.

El proceso de difusión-reacción dentro de la partícula de catalizador se concibe como transporte de masa por el espacio hueco conformado por los poros, contacto, y reacción con la superficie activa del catalizador que forma parte de la superficie que limita a los poros. Cuando se produce por reacciones químicas el transporte de masa generalmente es multicomponente. Las ecuaciones constitutivas utilizadas para representar el transporte difusivo multicomponente (la ecuación Maxwell-Stefan o la ley de Fick) contienen un conjunto de parámetros que son las difusividades, las cuales asocian el gradiente de concentración de un componente con la diferencia entre el flux de dos compuestos, uno de ellos el mismo del gradiente (en el caso de la ecuación Maxwell-Stefan); o al flux de un compuesto provocado por el gradiente de concentración de otro (en el caso de la ley de Fick).

El medio poroso impone al transporte de masa restricciones, lo que lleva a tratar de dilucidar dentro del planteamiento el como debe ser el transporte efectivo. La manifestación de tales restricciones en la ecuación constitutiva utilizada se tiene en la modificación de las difusividades, que ahora serían llamadas “difusividades efectivas”. Una discusión más detallada de este aspecto se presenta en el

Apéndice 4. En esta sección se presenta la forma más simple de tratamiento del transporte de masa multicomponente que es considerando ley de Fick, con difusividades efectivas de mezcla (que es diferente de las difusividades efectivas en el medio poroso, de cuya derivación trata esta sección) débilmente dependientes de la concentración. Esta consideración solo es válida cuando los cambios en concentración son pequeños (Toor, 1964; Taylor y Krishna, 1993); por lo mismo, en un balance local como el tratado en esta sección puede considerarse aplicable.

6) El transporte difusivo puede representarse por la ley de Fick.

De esta manera el balance en la fase fluida es

$$\frac{\partial \rho_k^\beta}{\partial t} = \nabla \cdot (D_k^\beta \nabla \rho_k^\beta) \quad (\text{II.2. 1})$$

donde D_k^β es la difusividad efectiva del componente “k”, en la mezcla que conforma a la fase “β”. Para la fase sólida homogénea no se considera ninguna forma de transporte a nivel puntual, por lo que su ecuación de balance tiene la forma

$$\frac{\partial \rho_k^\sigma}{\partial t} = 0 \quad (\text{II.2. 2})$$

Parte de las condiciones para las ecuaciones (II.2.1) y (II.2.2) se obtienen de la relación que hay entre los procesos de transferencia de las fases homogéneas y los procesos que ocurren en la superficie interfásica, descrita por la ecuación de balance individual de esta última, en general con la forma de la ecuación (II.1.11), donde para el balance de masa individual se tiene

$$\psi^\beta = \rho_k^\beta \quad ; \quad \psi^\beta \mathbf{v}^\beta = \rho_k^\beta \mathbf{v}_k^\beta = -D_k \nabla \rho_k^\beta \quad ; \quad \zeta^\beta = 0 \quad ; \quad \phi^\beta = \mathbf{0}$$

$$\psi^{\beta\sigma} = \rho_k^S \quad ; \quad \mathbf{v}^{\beta\sigma} = \mathbf{v}_k^{\beta\sigma} \quad ; \quad \zeta^{\beta\sigma} = \frac{M_k v_k R^S}{\rho_k^S} \quad ; \quad \phi^{\beta\sigma} = \mathbf{0}$$

$$\psi^\sigma = \rho_k^\sigma \quad ; \quad \mathbf{v}^\sigma = \mathbf{0} \quad ; \quad \zeta^\sigma = 0 \quad ; \quad \phi^\sigma = \mathbf{0}$$

ρ_k^S es la concentración másica interfásica del componente “k”, M_k su masa molar, v_k su coeficiente estequiométrico, y R^S la velocidad de reacción en la interfase.

Un planteamiento de este balance, para el caso en que se tienen dos fases, fue reportado por Whitaker (1992), el cual con las consideraciones que se han mencionado puede expresarse como

$$\left[D_k^\beta \nabla \rho_k^\beta - (\rho_k^\sigma - \rho_k^\beta) \mathbf{v}^{\beta\sigma} \right] \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} = M_k V_k R^S - \rho_k^S (\nabla_S \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) (\mathbf{v}^{\beta\sigma} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) \quad (\text{II.2. 3})$$

La definición del promedio volumétrico superficial está dada por la ecuación (II.1.33). Para su aplicación se considera un elemento de volumen representativo del sistema, esto es, lo bastante grande para que tenga sentido referirse a propiedades promedio, pero lo bastante pequeño para que las variables promediadas en ese elemento de volumen puedan considerarse como locales. Al hablar de lo bastante grande y lo bastante pequeño, se hace en referencia a las magnitudes características del medio, del elemento de volumen considerado para el promediado y del volumen total comprendido en el problema. La Figura II.2 muestra esquemáticamente el interior de un cuerpo poroso, en donde la distancia característica del medio es el tamaño de poro, señalado como la distancia l , la distancia característica del elemento de volumen de promediado se representa como r_0 , el problema en este caso comprendería el volumen del cuerpo.

El promedio volumétrico superficial correspondiente a la ec. (II.2.1), obtenido de las ecuaciones (II.1.34) y (II.1.44), tiene la forma

$$\left\langle \frac{\partial \rho_k^\beta}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle \rho_k^\beta \rangle}{\partial t} - \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \rho_k^\beta \mathbf{v}^{\beta\sigma} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS =$$

$$\nabla \cdot \langle D_k^\beta \nabla \rho_k^\beta \rangle + \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} D_k^\beta \nabla \rho_k^\beta \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS = \langle \nabla \cdot D_k^\beta \nabla \rho_k^\beta \rangle \quad (\text{II.2. 4})$$

El promedio superficial del flux difusivo puede obtenerse considerando el caso en que las variaciones que pueda haber en el valor del coeficiente de difusión, dentro del elemento de volumen de promediado, sean despreciables. En este caso el coeficiente de difusión puede considerarse constante y sacarse como tal del operador de promediado. De esta manera, y con un rearrreglo, la ecuación de balance toma la forma

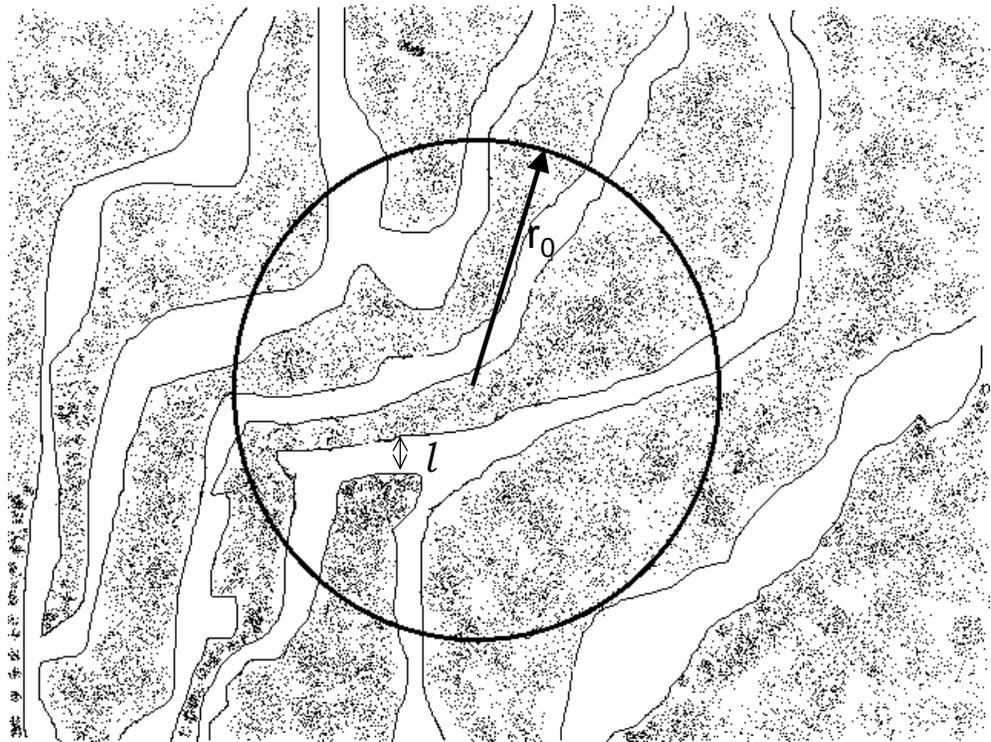


FIGURA II.2. Análisis de un medio poroso mostrando las distancias características del medio (tamaño de poro l) y del elemento de volumen de promediado (r_0).

$$\frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \left[D_k^\beta \nabla \rho_k^\beta + \rho_k^\beta \mathbf{v}^{\beta\sigma} \right] \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS = \frac{\partial \langle \rho_k^\beta \rangle}{\partial t} - \nabla \cdot \left[D_k^\beta \left(\nabla \langle \rho_k^\beta \rangle + \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \rho_k^\beta \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \right) \right] \quad (\text{II.2.5})$$

De la ecuación (II.1.44), la forma promediada de la ecuación de balance de la fase sólida se puede expresar de la siguiente manera

$$\frac{\partial \langle \rho_k^\sigma \rangle}{\partial t} = -\frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \rho_k^\sigma \mathbf{v}^{\beta\sigma} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \quad (\text{II.2.6})$$

La combinación de las ecs. (II.2.3), (II.2.4) y (II.2.5) da por resultado

$$\frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \left[D_k^\beta \nabla \rho_k^\beta - (\rho_k^\sigma - \rho_k^\beta) \mathbf{v}^{\beta\sigma} \right] \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS = \frac{\partial \langle \rho_k^\beta \rangle}{\partial t} + \frac{\partial \langle \rho_k^\sigma \rangle}{\partial t} - \nabla \cdot \left[D_k^\beta \left(\nabla \langle \rho_k^\beta \rangle + \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \rho_k^\beta \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \right) \right] = M_k v_k \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \mathbf{R}^S dS - \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \rho_k^S (\nabla_S \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) (\mathbf{v}^{\beta\sigma} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) dS \quad (\text{II.2.7})$$

Introduciendo el promedio intrínseco de fase definido como (Whitaker y Cassano, 1986)

$$\langle \psi^\beta \rangle^\beta = \frac{1}{V_\beta} \int_{V_\beta} \psi^\beta dV = \frac{\langle \psi^\beta \rangle}{\varepsilon} \quad (\text{II.2.8})$$

la ecuación (II.2.7) toma la forma

$$\frac{\partial \varepsilon \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta}{\partial t} + \frac{\partial \left[(1-\varepsilon) \langle \rho_k^\sigma \rangle^\sigma \right]}{\partial t} - \nabla \cdot \left\{ D_k^\beta \left[\nabla \left(\varepsilon \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta \right) + \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \rho_k^\beta \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \right] \right\} = M_k v_k \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \mathbf{R}^S dS - \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \rho_k^S (\nabla_S \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) (\mathbf{v}^{\beta\sigma} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) dS \quad (\text{II.2.9})$$

Con la información de las concentraciones puntual y promedio intrínseco de fase, se define la desviación en concentración de la siguiente manera (Gray, 1975)

$$\rho_k^\beta = \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta + \tilde{\rho}_k^\beta \quad (\text{II.2.10})$$

Sustituida esta última en la ec. (II.2.9), y con la consideración de que el promedio intrínseco de fase se comporta como una constante dentro del volumen de promediado, resulta

$$\frac{\partial \varepsilon \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta}{\partial t} + \frac{\partial \left[(1-\varepsilon) \langle \rho_k^\sigma \rangle^\sigma \right]}{\partial t} - \nabla \cdot \left\{ D_k^\beta \left(\varepsilon \nabla \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta + \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \tilde{\rho}_k^\beta \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \right) \right\} =$$

$$M_k v_k \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} R^S dS - \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \rho_k^S (\nabla_S \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) (\mathbf{v}^{\beta\sigma} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) dS \quad (\text{II.2. 11})$$

El balance global obtenido como la suma de los balances de todos los componentes considerados tiene la forma

$$\frac{\partial \varepsilon \langle \rho^\beta \rangle^\beta}{\partial t} + \frac{\partial \left[(1-\varepsilon) \langle \rho^\sigma \rangle^\sigma \right]}{\partial t} - \nabla \cdot \left\{ \sum_{i=1}^{nc} D_i^\beta \left(\varepsilon \nabla \langle \rho_i^\beta \rangle^\beta + \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \tilde{\rho}_i^\beta \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \right) \right\} =$$

$$- \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \rho^S (\nabla_S \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) (\mathbf{v}^{\beta\sigma} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) dS \quad (\text{II.2. 12})$$

Si se considera una distribución exclusiva de los componentes entre las fases, la ec. (II.2.12) se puede separar en el balance de los componentes de la fase fluida

$$\frac{\partial \varepsilon \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta}{\partial t} - \nabla \cdot \left[D_k^\beta \left(\varepsilon \nabla \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta + \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \tilde{\rho}_k^\beta \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \right) \right] =$$

$$M_k v_k \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} R^S dS - \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \rho_k^S (\nabla_S \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) (\mathbf{v}^{\beta\sigma} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) dS \quad (\text{II.2. 13})$$

Y el de los componentes de la fase sólida

$$\frac{\partial \left[(1-\varepsilon) \langle \rho_m^\sigma \rangle^\sigma \right]}{\partial t} = M_m v_m \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} R^S dS - \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \rho_m^S (\nabla_S \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) (\mathbf{v}^{\beta\sigma} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) dS \quad (\text{II.2. 14})$$

El balance global de la fase sólida, obtenido como la suma de los componentes que solo pueden aparecer en esa fase, tiene la forma

$$\frac{\partial \left[(1-\varepsilon) \langle \rho^\sigma \rangle^\sigma \right]}{\partial t} = \left(\sum_m^{m_s} M_m v_m \right) \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} R^S dS$$

$$- \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \left(\sum_m^{m_s} \rho_m^S \right) (\nabla_S \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) (\mathbf{v}^{\beta\sigma} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) dS \quad (\text{II.2. 15})$$

Ecuación de desviación

Para obtener la descripción del comportamiento de la desviación en concentración que aparece en la ec. (II.2.13), se puede manipular ésta para obtener

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta}{\partial t} = & \nabla \cdot \left(D_k^\beta \nabla \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta \right) + \frac{1}{\varepsilon} \nabla \varepsilon \cdot D_k^\beta \nabla \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta + \frac{1}{\varepsilon} \nabla \cdot \left(\frac{D_k^\beta}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \tilde{\rho}_k^\beta \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \right) \\ & + M_k \nu_k \frac{1}{\varepsilon V} \int_{S_{\beta\sigma}} R^S dS - \frac{1}{\varepsilon V} \int_{S_{\beta\sigma}} \rho_k^S (\nabla \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) (\mathbf{v}^{\beta\sigma} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) dS - \frac{\langle \rho_k^\beta \rangle^\beta}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \end{aligned} \quad (\text{II.2.16})$$

Si se considera que la densidad de la fase sólida es aproximadamente constante, de la ec. (II.2.15) se tiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = & - \frac{\left(\sum_m^{m_s} M_m \nu_m \right)}{\langle \rho^\sigma \rangle^\sigma} \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} R^S dS \\ & + \frac{1}{\langle \rho^\sigma \rangle^\sigma} \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \left(\sum_m^{m_s} \rho_m^S \right) (\nabla_s \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) (\mathbf{v}^{\beta\sigma} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) dS \end{aligned} \quad (\text{II.2.17})$$

La combinación de las ecs. (II.2.16) y (II.2.17) lleva a la ecuación promediada descriptiva de la concentración de un componente

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta}{\partial t} = & \nabla \cdot \left(D_k^\beta \nabla \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta \right) + \frac{1}{\varepsilon} \nabla \varepsilon \cdot D_k^\beta \nabla \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta \\ & + \frac{1}{\varepsilon} \nabla \cdot \left(\frac{D_k^\beta}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \tilde{\rho}_k^\beta \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \right) + \left(M_k \nu_k + \frac{\langle \rho_k^\beta \rangle^\beta}{\langle \rho^\sigma \rangle^\sigma} \sum_m^{m_s} M_m \nu_m \right) \frac{1}{\varepsilon V} \int_{S_{\beta\sigma}} R^S dS \\ & - \frac{1}{\varepsilon V} \int_{S_{\beta\sigma}} \left(\rho_k^S + \frac{\langle \rho_k^\beta \rangle^\beta}{\langle \rho^\sigma \rangle^\sigma} \sum_m^{m_s} \rho_m^S \right) (\nabla_s \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) (\mathbf{v}^{\beta\sigma} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}) dS \end{aligned} \quad (\text{II.2.18})$$

de acuerdo a la ec. (II.2.10), sustrayendo la ec. (II.2.18) de la ec. (II.2.1) se tiene para la desviación

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_k^\beta}{\partial t} = \nabla \cdot \left(D_k^\beta \nabla \tilde{\rho}_k^\beta \right) - \frac{1}{\varepsilon} \nabla \varepsilon \cdot D_k^\beta \nabla \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta - \frac{1}{\varepsilon} \nabla \cdot \left(\frac{D_k^\beta}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \tilde{\rho}_k^\beta \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \right)$$

$$\begin{aligned}
& - \left(M_k v_k + \frac{\langle \rho_k^\beta \rangle^\beta}{\langle \rho^\sigma \rangle^\sigma} \sum_m^{m_s} M_m v_m \right) \frac{1}{\varepsilon V} \int_{S_{\beta\sigma}} R^S dS \\
& + \frac{1}{\varepsilon V} \int_{S_{\beta\sigma}} \left(\rho_k^S + \frac{\langle \rho_k^\beta \rangle^\beta}{\langle \rho^\sigma \rangle^\sigma} \sum_m^{m_s} \rho_m^S \right) (\nabla_S \bullet \mathbf{n}_{\beta\sigma}) (\mathbf{v}^{\beta\sigma} \bullet \mathbf{n}_{\beta\sigma}) dS
\end{aligned} \tag{II.2. 19}$$

Análisis de magnitudes

En la ecuación (II.2.12) puede verse que el lado izquierdo de la ecuación expresa la diferencia entre la acumulación de la masa total y la transferencia de ésta a través de la fase fluida, que de acuerdo a las consideraciones establecidas, es la única posible. Así, puede considerarse como el equivalente de la ecuación de continuidad y suponerse que el lado derecho de la ecuación es despreciable. Además

$$\left| \int_{S_{\beta\sigma}} \rho^S (\nabla_S \bullet \mathbf{n}_{\beta\sigma}) (\mathbf{v}^{\beta\sigma} \bullet \mathbf{n}_{\beta\sigma}) dS \right| \geq \left| \int_{S_{\beta\sigma}} \rho_k^S (\nabla_S \bullet \mathbf{n}_{\beta\sigma}) (\mathbf{v}^{\beta\sigma} \bullet \mathbf{n}_{\beta\sigma}) dS \right| \cong 0 \tag{II.2. 20}$$

Por lo que los términos similares a los que aparecen en la ec. (II.2.20) se considerarán despreciables en todas las ecuaciones en que aparezcan.

Normalizando con respecto al tiempo característico de la difusión la ec. (II.2.17) toma la forma

$$\frac{L^2}{D_k^\beta} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = - \frac{\sum_m^{m_s} M_m v_m \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta}{M_k \langle \rho^\sigma \rangle^\sigma} \frac{M_k L^2 \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} R^S dS}{D_k^\beta \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta} \tag{II.2. 21}$$

en donde el subíndice k se refiere al componente clave, que aquí se considera el reactivo limitante. Los órdenes de magnitud esperados se pueden expresar en la forma

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = O \left[\frac{\varepsilon}{\theta^D} \right] = - \frac{\sum_m^{m_s} M_m v_m \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta}{M_k \langle \rho^\sigma \rangle^\sigma} O \left[\Phi^2 \right] \tag{II.2. 22}$$

Aplicando a la ec. (II.2.19) la misma normalización y dividiendo entre el promedio intrínseco de la concentración del componente clave se tiene

$$\begin{aligned} \frac{1}{\langle \rho_k^\beta \rangle^\beta} \frac{\partial \tilde{\rho}_k^\beta}{\partial \theta} &= \frac{1}{\langle \rho_k^\beta \rangle^\beta} \frac{L^2}{D_k^\beta} \left\{ \nabla \cdot D_k^\beta \nabla \tilde{\rho}_k^\beta - \frac{1}{\varepsilon} \nabla \varepsilon \cdot D_k^\beta \nabla \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta \right. \\ &\left. - \frac{1}{\varepsilon} \nabla \cdot \frac{D_k^\beta}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \tilde{\rho}_k^\beta \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \right\} - \left(v_k + \frac{\langle \rho_k^\beta \rangle^\beta \sum_m^{m_s} M_m v_m}{\langle \rho^\sigma \rangle^\sigma M_k} \right) \frac{1}{\varepsilon} \frac{M_k L^2 \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} R^S dS}{D_k^\beta \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta} \end{aligned} \quad (\text{II.2. 23})$$

Los órdenes respectivos, término a término son los siguientes

$$\begin{aligned} O \left[\frac{\tilde{\rho}_k^\beta}{\langle \rho_k^\beta \rangle^\beta} \frac{1}{\theta^D} \right] &= O \left[\frac{L^2}{l^2} \frac{\tilde{\rho}_k^\beta}{\langle \rho_k^\beta \rangle^\beta} \right] - O \left[\frac{L}{L_\varepsilon} \frac{L}{L_{\rho_k}} \right] - O \left[\frac{L}{l} \frac{L}{L^*} \frac{\langle \tilde{\rho}_k^\beta \rangle}{\langle \rho_k^\beta \rangle^\beta} \frac{1}{\varepsilon} \right] \\ - \left(v_k + \frac{\langle \rho_k^\beta \rangle^\beta \sum_m^{m_s} M_m v_m}{\langle \rho^\sigma \rangle^\sigma M_k} \right) \frac{1}{\varepsilon} O[\Phi^2] &= O \left[\frac{\langle \tilde{\rho}_k^\beta \rangle}{\langle \rho_k^\beta \rangle^\beta} \frac{1}{\varepsilon} \frac{\langle \rho_k^\beta \rangle^\beta \sum_m^{m_s} M_m v_m}{\langle \rho^\sigma \rangle^\sigma M_k} \Phi^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{II.2. 24})$$

en donde se ha usado la información de la ec. (II.2.22) en la estimación del orden de magnitud del término dinámico. Por comparación entre términos semejantes puede verse que para concentraciones diluidas, esto es, cuando se cumple la condición

$$\frac{\langle \rho_k^\beta \rangle^\beta}{\langle \rho^\sigma \rangle^\sigma} \ll 1 \quad (\text{II.2. 25})$$

resulta la siguiente relación entre el término dinámico y el de reacción

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial \tilde{\rho}_k^\beta}{\partial t} \right| &\ll \left| \left(M_k v_k + \frac{\langle \rho_k^\beta \rangle^\beta \sum_m^{m_s} M_m v_m}{\langle \rho^\sigma \rangle^\sigma} \right) \frac{1}{\varepsilon} \int_{S_{\beta\sigma}} R^S dS \right| \\ &\cong \left| M_k v_k \frac{1}{\varepsilon} \int_{S_{\beta\sigma}} R^S dS \right| \end{aligned} \quad (\text{II.2. 26})$$

En los términos restantes, las relaciones entre las magnitudes de los términos puede verse que están determinadas por los cocientes de las distancias características, dando por resultado

$$\left| \frac{1}{\varepsilon} \nabla \varepsilon \cdot D_k^\beta \nabla \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta \right| \ll \left| \frac{1}{\varepsilon} \nabla \cdot \frac{D_k^\beta}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \tilde{\rho}_k^\beta \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \right| \ll \left| \nabla \cdot D_k^\beta \nabla \tilde{\rho}_k^\beta \right| \quad (\text{II.2. 27})$$

Por lo que una vez establecidos los términos dominantes es de esperarse que la ec. (II.2.23) se pueda simplificar a la forma

$$\nabla \cdot (D_k^\beta \nabla \tilde{\rho}_k^\beta) \cong \frac{M_k v_k}{\varepsilon V} \int_{S_{\beta\sigma}} \mathbf{R}^S dS \quad (\text{II.2. 28})$$

Una condición a la que debe sujetarse la solución de la ec. (II.2.28) se puede obtener partiendo de la igualdad

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \mathbf{v}^{\beta\sigma} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \quad (\text{II.2. 29})$$

y de la ec. (II.2.17), de donde

$$\frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \left(\mathbf{v}^{\beta\sigma} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} + \frac{\sum_m^{m_s} M_m v_m}{\langle \rho^\sigma \rangle^\sigma} \mathbf{R}^S \right) dS = 0 \quad (\text{II.2. 30})$$

que debe cumplirse para cualquier elemento de volumen para el que tenga sentido hablar de propiedades promedio. Por lo que el argumento debe ser idéntico a cero y por lo tanto

$$\mathbf{v}^{\beta\sigma} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} = - \frac{\sum_m^{m_s} M_m v_m}{\langle \rho^\sigma \rangle^\sigma} \mathbf{R}^S \quad (\text{II.2. 31})$$

El uso de este resultado junto con la ec. (II.2.25) en la ec. (II.2.3) da por resultado

$$D_k^\beta \nabla \rho_k^\beta \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} = M_k v_k \mathbf{R}^S \quad (\text{II.2. 32})$$

Aplicando la ec. (II.2.10) se tiene

$$D_k^\beta \nabla \tilde{\rho}_k^\beta \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} = M_k v_k \mathbf{R}^S - D_k^\beta \nabla \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} \quad (\text{II.2. 33})$$

La velocidad de reacción, siendo dependiente de las concentraciones superficiales, se puede expresar como función de las concentraciones de la fase fluida en contacto con la interfase de la manera siguiente

$$R^s = R(\bar{\rho}^s) = R(\bar{K}\bar{\rho}^\beta) = R\left(\bar{K}\left(\langle\bar{\rho}^\beta\rangle^\beta + \tilde{\rho}^\beta\right)\right) =$$

$$R\left(\langle\bar{\rho}^\beta\rangle^\beta\right) + \sum_j \frac{\partial R}{\partial \rho_j^\beta} \tilde{\rho}_j^\beta + \frac{1}{2} \sum_j \sum_i \frac{\partial^2 R}{\partial \rho_j^\beta \partial \rho_i^\beta} \tilde{\rho}_j^\beta \tilde{\rho}_i^\beta + \dots \quad (\text{II.2. 34})$$

Con el fin de estimar la importancia de la diferencia entre las velocidades de reacción, en base a la concentración promedio intrínseco y la que hace contacto con la interfase, se trunca la serie conservando solo hasta los términos de primer orden. Hace falta información sobre las desviaciones en las concentraciones de los componentes cinéticamente activos, la cual se puede obtener de la ec. (II.2.32) dado que

$$R^s = \frac{D_k^\beta \nabla \rho_k^\beta \bullet \mathbf{n}_{\beta\sigma}}{M_k \nu_k} = \frac{D_i^\beta \nabla \rho_i^\beta \bullet \mathbf{n}_{\beta\sigma}}{M_i \nu_i} \quad (\text{II.2. 35})$$

Si el cociente de coeficientes de difusión es aproximadamente constante, la ec. (II.2.35) se puede expresar como

$$\nabla \rho_i^\beta \bullet \mathbf{n}_{\beta\sigma} = \nabla \left(\frac{M_i \nu_i}{M_k \nu_k} \frac{D_k^\beta}{D_i^\beta} \rho_k^\beta \right) \bullet \mathbf{n}_{\beta\sigma} \quad (\text{II.2. 36})$$

Ya que los gradientes involucran razones de cambio, es razonable considerar que la ec. (II.2.36) implica

$$\tilde{\rho}_i^\beta = \frac{M_i \nu_i}{M_k \nu_k} \frac{D_k^\beta}{D_i^\beta} \tilde{\rho}_k^\beta \quad (\text{II.2. 37})$$

De esta manera la ec. (II.2.34) se aproxima como

$$R^s = R\left(\langle\bar{\rho}^\beta\rangle^\beta\right) + \left(\sum_j \frac{\partial R}{\partial \rho_j^\beta} \frac{M_j \nu_j}{D_j^\beta} \right) \frac{D_k^\beta}{M_k \nu_k} \tilde{\rho}_k^\beta =$$

$$R + \left(\sum_j \frac{\partial R}{\partial \rho_j^\beta} \frac{M_j \nu_j}{D_j^\beta} \right) \frac{D_k^\beta}{M_k \nu_k} \tilde{\rho}_k^\beta \quad (\text{II.2. 38})$$

Sustituyendo en la ec. (II.2.33) y reorganizando se tiene

$$D_k^\beta \nabla \tilde{\rho}_k^\beta \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} - \left(\sum_j \frac{\partial R}{\partial \rho_j^\beta} \frac{M_j v_j}{D_j^\beta} \right) D_k^\beta \tilde{\rho}_k^\beta = M_k v_k R - D_k^\beta \nabla \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} \quad (\text{II.2. 39})$$

Utilizando los ordenes de magnitud conocidos para los términos de la ec. (II.2.39) (Ryan y col., 1981), se tiene

$$D_k^\beta O \left[\frac{\tilde{\rho}_k^\beta}{l} \right] \mathbf{d} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} - \left(\sum_j \frac{\partial R}{\partial \rho_j^\beta} \frac{M_j v_j}{D_j^\beta} \right) D_k^\beta \tilde{\rho}_k^\beta = M_k v_k R - D_k^\beta O \left[\frac{\langle \rho_k^\beta \rangle^\beta}{L} \right] \mathbf{p} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} \quad (\text{II.2. 40})$$

de donde se puede llegar a

$$\tilde{\rho}_k^\beta = O \left[\frac{v_k \frac{LM_k R}{D_k^\beta \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta} - \mathbf{p} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}}{\frac{L}{l} \mathbf{d} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} - L \left(\sum_j \frac{\partial R}{\partial \rho_j^\beta} \frac{M_j v_j}{D_j^\beta} \right)} \right] \quad (\text{II.2. 41})$$

o en forma equivalente

$$\tilde{\rho}_k^\beta = O \left[\frac{v_k \Phi^2 - \mathbf{p} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}}{\frac{L}{l} \mathbf{d} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} + \varphi^2} \right] \quad (\text{II.2. 42})$$

donde se han usado definiciones equivalentes al módulo de Thiele

$$\Phi = \sqrt{\frac{LM_k R}{D_k^\beta \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta}} \quad (\text{II.2. 43})$$

y el módulo modificado

$$\varphi = \sqrt{L \left(-\sum_j \frac{\partial R}{\partial \rho_j^\beta} \frac{M_j v_j}{D_j^\beta} \right)} \quad (\text{II.2. 44})$$

definidos por Marroquín y col. (1996). La sustitución de la ec. (II.2.42) en la ec. (II.2.38) lleva a

$$R^s = R \left\{ 1 + O \left[\frac{1}{v_k} \frac{\varphi^2}{\Phi^2} \left(\frac{v_k \Phi^2 - \mathbf{p} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma}}{\frac{L}{l} \mathbf{d} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} + \varphi^2} \right) \right] \right\} \quad (\text{II.2. 45})$$

En reacciones descritas mediante una cinética normal, el orden de magnitud del módulo modificado puede encontrarse en el rango $0 \leq O[\varphi^2] \leq O[\Phi^2]$. Si la forma de la cinética es tal que su módulo modificado prácticamente se encuentra en el límite inferior, se tiene que la diferencia entre la velocidad de reacción puntual y la estimada con las concentraciones promedio intrínseco es despreciable. Si se tiene el módulo modificado en el otro extremo, puede verse que solo para valores del módulo de Thiele tan grandes como

$$\Phi \approx O \left[\frac{L}{l} \right] \quad (\text{II.2. 46})$$

habría una diferencia significativa entre las dos evaluaciones de la velocidad de reacción. En forma similar, la desviación en la concentración del componente clave alcanza magnitudes comparables a la concentración promedio intrínseco sólo para valores del módulo de Thiele del orden descrito por la ecuación (II.2.46). En sistemas donde se cumple la condición

$$\Phi \ll \frac{L}{l} \quad (\text{II.2. 47})$$

se tiene que la magnitud de la desviación en concentración se estima como

$$|\tilde{\rho}_k^\beta| \ll \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta \quad (\text{II.2. 48})$$

y la velocidad de reacción se puede evaluar a partir de las concentraciones promedio. Como consecuencia, la velocidad de reacción se puede considerar constante dentro del elemento de volumen de promediado y la ec. (II.2.28) puede escribirse como

$$\nabla \cdot (D_k^\beta \nabla \tilde{\rho}_k^\beta) \cong M_k v_k \frac{a_{\beta\sigma}}{\varepsilon} R \quad (\text{II.2. 49})$$

La ecuación (II.2.33) puede entonces expresarse de la manera siguiente

$$D_k^\beta \nabla \tilde{\rho}_k^\beta \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} = M_k v_k R - D_k^\beta \nabla \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} \quad (\text{II.2. 50})$$

Cerradura

Los términos fuente que pueden identificarse en las ecs. (II.2.49) y (II.2.50) son la velocidad de reacción y el gradiente de la concentración promedio. Proponiendo una combinación lineal de estos elementos, esto es

$$\tilde{\rho}_k^\beta = s R + \nabla \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta \cdot \mathbf{f} + \psi \quad (\text{II.2. 51})$$

como solución del problema enunciado por la ec. (II.2.49) con la condición dada por la ec. (II.2.50), después de un análisis de magnitudes, el problema toma la forma

$$D_k^\beta \left(R \nabla^2 s + \nabla \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta \cdot \nabla^2 \mathbf{f} + \nabla^2 \psi \right) = M_k v_k \frac{a_{\beta\sigma}}{\varepsilon} R \quad (\text{II.2. 52})$$

con la condición

$$D_k^\beta \left(R \nabla s \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \mathbf{f} \cdot \nabla \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta + \nabla \psi \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} \right) = M_k v_k R - D_k^\beta \nabla \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} \quad (\text{II.2. 53})$$

La similitud entre ambos lados de las ecs. (II.2.52) y (II.2.53) conduce a la siguiente interpretación del problema a partir de las variables de cerradura, en donde se introduce la condición de que la desviación neta en el elemento de volumen de promediado sea nula.

| Problema 1 | Problema 2 | Problema 3 |
|---|--|--|
| $\nabla^2 s = \frac{M_k v_k a_{\beta\sigma}}{D_k^\beta \varepsilon}$ | $\nabla^2 \mathbf{f} = \mathbf{0}$ | $\nabla^2 \psi = 0$ |
| Condición 1.1 | Condición 2.1 | Condición 3.1 |
| $\nabla s \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} = \frac{M_k v_k}{D_k^\beta}$ | $\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \mathbf{f} = -\mathbf{n}_{\beta\sigma}$ | $\nabla \psi \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} = 0$ |
| Condición 1.2 | Condición 2.2 | Condición 3.2 |

| | | |
|----------------------|-------------------------------|-------------------------|
| $\int_V s \, dV = 0$ | $\int_V \mathbf{f} \, dV = 0$ | $\int_V \psi \, dV = 0$ |
|----------------------|-------------------------------|-------------------------|

Sustituyendo la ec. (II.2.51) en la (II.2.13) se tiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta}{\partial t} &= \nabla \cdot \left(\nabla \langle \rho_k^\beta \rangle^\beta \bullet \mathbf{D}_{k,Ef} \right) + M_k v_k \frac{a_{\beta\sigma}}{\varepsilon} \mathbf{R} \\ &+ \nabla \cdot \left(\frac{D_k^\beta \mathbf{R}}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} s \mathbf{n}_{\beta\sigma} \, dS \right) + \nabla \cdot \left(\frac{D_k^\beta}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \psi \mathbf{n}_{\beta\sigma} \, dS \right) \end{aligned} \quad (\text{II.2. 54})$$

Con el tensor de difusión efectiva dado por

$$\mathbf{D}_{k,Ef} = D_k^\beta \varepsilon \left(\mathbf{I} + \frac{1}{\varepsilon V} \int_{S_{\beta\sigma}} \mathbf{f} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \, dS \right) \quad (\text{II.2. 55})$$

Comentarios sobre el método del promedio volumétrico

Acerca de este planteamiento, en este trabajo se considera necesario hacer notar que dentro de la metodología presentada en esta sección, hay pasos que aunque pudieran considerarse matemáticamente correctos limitan la capacidad interpretativa de la solución. Específicamente, este comentario se refiere a la propuesta de una solución a la ecuación de desviación mediante variables de cerradura. Esto es, la ecuación (II.2.51).

Sin duda, la diferencia existente entre el flujo efectivo dentro del medio poroso, en este caso representado por el promedio volumétrico del mismo en la ecuación (II.2.4), y su valor puntual en los espacios donde puede desarrollarse, son debidos a restricciones impuestas por el medio poroso. La diferencia en flujo se manifestaría en una diferencia en concentraciones que se explicaría de la misma manera. De aquí la interpretación obligada de las variables de cerradura, que sin embargo no están asociadas a un análisis o características generales del medio poroso, sino a diferencias en propiedades de compuestos que no forman parte de él y a las fuentes de cambio identificadas para estas propiedades; con una asociación que inclina más a interpretarlas como parámetros de ajuste.

Sin embargo, la metodología incluye una herramienta de gran utilidad en la interpretación de la relevancia de los fenómenos involucrados en el proceso. Esto

es, el análisis de magnitudes. Su uso permitió el desarrollo de una simplificación al problema de difusión-reacción que se presenta más adelante, en la sección de resultados.

En la siguiente sección se presenta un planteamiento alternativo, con el que se trata de aumentar la capacidad interpretativa de las variables involucradas en el problema y la solución, sin pérdida de generalidad.

II.3. Análisis alterno.

Se presenta en esta sección un análisis del proceso de difusión-reacción en medios porosos, tomando en consideración un elemento de volumen donde la conformación del medio poroso se manifiesta como entradas y salidas para el flujo. El análisis presentado aquí se lleva a cabo en coordenadas cartesianas. El mismo análisis, en coordenadas generalizadas, se presenta en la segunda sección del Apéndice 2. En la tercera sección del mismo apéndice se extiende el análisis a sistemas multifásicos, mediante una definición puntual del tensor característico descriptivo de cada fase en tales sistemas.

Ecuaciones de balance del fluido.

Se considera un elemento de volumen del medio poroso con dimensiones en coordenadas cartesianas $\Delta x \Delta y \Delta z$, del cual la Figura II.3 es una representación en dos dimensiones.

El balance de masa individual, en forma cualitativa expresado como

$$\{entrada\} + \{generación\} = \{salida\} + \left\{ \begin{array}{l} transferencia \\ interfásial \end{array} \right\} + \{acumulación\} \quad (II.3.1)$$

Se considera conformado de la manera siguiente

$$\{entrada\} = \sum_{j=1}^{por} \left\{ \int_{s_{x,j}(x)} \mathbf{N}_{i,j} \cdot \mathbf{e}_x dA + \int_{s_{y,j}(y)} \mathbf{N}_{i,j} \cdot \mathbf{e}_y dA + \int_{s_{z,j}(z)} \mathbf{N}_{i,j} \cdot \mathbf{e}_z dA \right\} \quad (II.3.2)$$

donde $\mathbf{N}_{i,j}$ es el flux másico del componente “i” a través del poro “j”; \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y y \mathbf{e}_z son los vectores base del sistema cartesiano; los subíndices de las integrales se refieren a las áreas de intersección formadas por cada poro “j” y el plano normal a la dirección indicada como subsubíndice, en la posición indicada entre paréntesis; el superíndice “por” en la sumatoria representa al número de poros contenidos en el elemento de volumen.

La generación se refiere a la reacción en la fase fluida homogénea, esto es

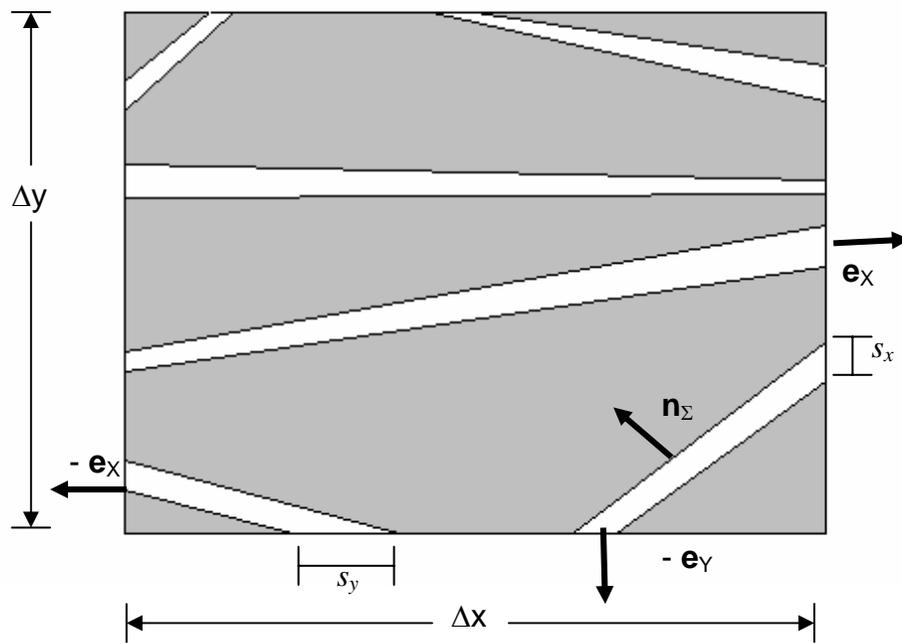


FIGURA II.3. Representación bidimensional del medio poroso considerado para el análisis del proceso de difusión reacción con formación de depósitos sólidos.

$$\{generación\} = \sum_{j=1}^{por} \int_{V_j} M_i \sum_k v_{i,k} r_{k,j} dV \quad (II.3.3)$$

donde el subíndice de la integral se refiere al volumen del poro "j", "r_{k,j}" representa a la velocidad de la reacción "k" en la fase fluida dentro del poro "j".

$$\{salida\} = \sum_{j=1}^{por} \left\{ \int_{s_{x,j}(x+\Delta x)} \mathbf{N}_{i,j} \bullet \mathbf{e}_x dA + \int_{s_{y,j}(y+\Delta y)} \mathbf{N}_{i,j} \bullet \mathbf{e}_y dA + \int_{s_{z,j}(z+\Delta z)} \mathbf{N}_{i,j} \bullet \mathbf{e}_z dA \right\} \quad (II.3.4)$$

La transferencia de masa interfásica puede ser promovida por adsorción o adsorción-reacción superficial

$$\left\{ \begin{array}{l} transferencia \\ interfásica \end{array} \right\} = \sum_{j=1}^{por} \int_{\Sigma_j} \mathbf{N}_{i,j} \bullet \mathbf{n}_\Sigma dA \quad (II.3.5)$$

donde el subíndice de la integral representa al área de pared del poro "j", que es el área interfásica correspondiente a dicho poro.

$$\{acumulación\} = \frac{d}{dt} \left\{ \sum_{j=1}^{por} \int_{V_j} \rho_{i,j} dV \right\} \quad (II.3.6)$$

Como primer paso se usa el teorema del valor medio para obtener las equivalencias para la expresión (II.3.2)

$$\{entrada\} = \sum_{j=1}^{por} \left\{ \langle N_{x,i,j} \rangle_s s_{x,j} \Big|_x + \langle N_{y,i,j} \rangle_s s_{y,j} \Big|_y + \langle N_{z,i,j} \rangle_s s_{z,j} \Big|_z \right\} \quad (II.3.7)$$

donde el paréntesis romboidal con subíndice "s" se refiere al valor promedio en el área de flujo. Para la expresión (II.3.3) se obtiene

$$\{generación\} = M_i \sum_k v_{i,k} \sum_{j=1}^{por} V_j \langle r_{k,j} \rangle \quad (II.3.8)$$

donde el paréntesis romboidal sin subíndice se refiere al valor promedio en el volumen del poro contenido en el elemento de volumen $\Delta x \Delta y \Delta z$. Para la ecuación (II.3.4) se tiene

$$\{salida\} = \sum_{j=1}^{por} \left\{ \langle N_{x,i,j} \rangle_s s_{x,j} \Big|_{x+\Delta x} + \langle N_{y,i,j} \rangle_s s_{y,j} \Big|_{y+\Delta y} + \langle N_{z,i,j} \rangle_s s_{z,j} \Big|_{z+\Delta z} \right\} \quad (II.3.9)$$

Para la ecuación (II.3.5) resulta

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{transferencia} \\ \text{interfasial} \end{array} \right\} = \sum_{j=1}^{por} \langle N_{\Sigma,i,j} \rangle_{\sigma} \Sigma_j \quad (\text{II.3. 10})$$

donde el paréntesis romboidal con subíndice “ σ ” se refiere al valor promedio en la superficie interfásial del poro. Para (II.3.6) se tiene

$$\{ \text{acumulación} \} = \frac{d}{dt} \left\{ \sum_{j=1}^{por} \langle \rho_{i,j} \rangle V_j \right\} \quad (\text{II.3. 11})$$

Hasta aquí se han involucrado promedios volumétricos y superficiales en cada poro contenido en el elemento de volumen. En el paso siguiente se consideran los promedios aritméticos, ponderados de acuerdo a la forma en que las variables aparecen en las ecuaciones (II.3.7) a (II.3.11). De esta manera se tiene para (II.3.7) la equivalencia

$$\{ \text{entrada} \} = \left(\overline{N_{x,i}} \sum_{j=1}^{por} S_{x,j} \right)_x + \left(\overline{N_{y,i}} \sum_{j=1}^{por} S_{y,j} \right)_y + \left(\overline{N_{z,i}} \sum_{j=1}^{por} S_{z,j} \right)_z \quad (\text{II.3. 12})$$

donde se define

$$\overline{N_{x,i}} = \frac{\sum_{j=1}^{por} \langle N_{x,i,j} \rangle_s S_{x,j}}{\sum_{j=1}^{por} S_{x,j}} \quad (\text{II.3. 13})$$

Y se toman definiciones paralelas para los otros términos en la ecuación (II.3.12). La equivalencia para la ecuación (II.3.8) es

$$\{ \text{generación} \} = M_i \sum_k v_{i,k} \overline{r_k} \sum_{j=1}^{por} V_j \quad (\text{II.3. 14})$$

donde se define

$$\overline{r_k} = \frac{\sum_{j=1}^{por} \langle r_{k,j} \rangle V_j}{\sum_{j=1}^{por} V_j} \quad (\text{II.3. 15})$$

Para (II.3.9) se tiene

$$\{salida\} = \left(\overline{N_{x,i}} \sum_{j=1}^{por} s_{x,j} \right)_{x+\Delta x} + \left(\overline{N_{y,i}} \sum_{j=1}^{por} s_{y,j} \right)_{y+\Delta y} + \left(\overline{N_{z,i}} \sum_{j=1}^{por} s_{z,j} \right)_{z+\Delta z} \quad (\text{II.3. 16})$$

Para (II.3.10) la equivalencia es

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{transferencia} \\ \text{interfasial} \end{array} \right\} = \overline{N_{\Sigma,i}} \sum_{j=1}^{por} (\Sigma_j) \quad (\text{II.3. 17})$$

donde se usa la definición siguiente

$$\overline{N_{\Sigma,i}} = \frac{\sum_{j=1}^{por} \langle N_{\Sigma,i,j} \rangle_{\sigma} \Sigma_j}{\sum_{j=1}^{por} (\Sigma_j)} \quad (\text{II.3. 18})$$

Mediante un promediado similar al mostrado en (II.3.15), se obtiene la siguiente equivalencia para la ecuación (II.3.11)

$$\{acumulación\} = \frac{d}{dt} \left\{ \overline{\rho_i} \sum_{j=1}^{por} V_j \right\} \quad (\text{II.3. 19})$$

Hasta este punto cada uno de los términos del balance de masa individual son los resultantes de dos pasos de promediado. Al dividir cada término entre el volumen del elemento, el cual se considera constante, se tiene

$$\{entrada\} = \frac{1}{\Delta x} \left(\overline{N_{x,i}} \frac{\sum_{j=1}^{por} s_{x,j}}{\Delta y \Delta z} \right)_x + \frac{1}{\Delta y} \left(\overline{N_{y,i}} \frac{\sum_{j=1}^{por} s_{y,j}}{\Delta x \Delta z} \right)_y + \frac{1}{\Delta z} \left(\overline{N_{z,i}} \frac{\sum_{j=1}^{por} s_{z,j}}{\Delta x \Delta y} \right)_z \quad (\text{II.3. 20})$$

$$\{generación\} = M_i \sum_k v_{i,k} \overline{r_k} \varepsilon \quad (\text{II.3. 21})$$

donde se usa la definición siguiente para la porosidad local

$$\varepsilon = \frac{\sum_{j=1}^{por} V_j}{\Delta x \Delta y \Delta z} \quad (\text{II.3. 22})$$

$$\begin{aligned}
\{salida\} &= \frac{1}{\Delta x} \left(\frac{\sum_{j=1}^{por} S_{x,j}}{N_{x,i} \Delta y \Delta z} \right)_{x+\Delta x} + \frac{1}{\Delta y} \left(\frac{\sum_{j=1}^{por} S_{y,j}}{N_{y,i} \Delta x \Delta z} \right)_{y+\Delta y} \\
&+ \frac{1}{\Delta z} \left(\frac{\sum_{j=1}^{por} S_{z,j}}{N_{z,i} \Delta x \Delta y} \right)_{z+\Delta z}
\end{aligned} \tag{II.3. 23}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{transferencia} \\ \text{interfasial} \end{array} \right\} = a_v \overline{N_{\Sigma,i}} \tag{II.3. 24}$$

donde se ha incluido la definición siguiente

$$a_v = \frac{\sum_{j=1}^{por} (\Sigma_j)}{\Delta x \Delta y \Delta z} \tag{II.3. 25}$$

$$\{acumulación\} = \frac{d}{dt} (\overline{\rho_i \varepsilon}) \tag{II.3. 26}$$

donde se ha utilizado la definición (II.3.22). De esta manera la ecuación (II.3.1) se puede expresar de la manera siguiente

$$\begin{aligned}
M_i \sum_k v_{i,k} \overline{r_k \varepsilon} - a_v \overline{N_{\Sigma,i}} - \frac{d}{dt} (\overline{\rho_i \varepsilon}) &= \frac{1}{\Delta x} \left\{ \left(\frac{\sum_{j=1}^{por} S_{x,j}}{N_{x,i} \Delta y \Delta z} \right)_{x+\Delta x} - \left(\frac{\sum_{j=1}^{por} S_{x,j}}{N_{x,i} \Delta y \Delta z} \right)_x \right\} \\
&+ \frac{1}{\Delta y} \left\{ \left(\frac{\sum_{j=1}^{por} S_{y,j}}{N_{y,i} \Delta x \Delta z} \right)_{y+\Delta y} - \left(\frac{\sum_{j=1}^{por} S_{y,j}}{N_{y,i} \Delta x \Delta z} \right)_y \right\}
\end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{\Delta z} \left\{ \left(\frac{\sum_{j=1}^{por} S_{z,j}}{N_{z,i} \Delta x \Delta y} \right)_{z+\Delta z} - \left(\frac{\sum_{j=1}^{por} S_{z,j}}{N_{z,i} \Delta x \Delta y} \right)_z \right\} \quad (\text{II.3. 27})$$

El lado derecho de la ecuación (II.3.27) muestra los componentes cartesianos del vector flux de masa, modificados por las relaciones del área de flujo a área total limitante del elemento de volumen en la dirección normal a cada componente del flux, estas relaciones son propiedades específicas del medio poroso. Una herramienta apropiada para representar la modificación de un vector es el tensor. Con la información de la conformación de los términos en el lado derecho de la ecuación (II.3.27), se puede inferir que el tensor que modifica al vector flux tiene la forma base siguiente

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} \frac{\sum_{j=1}^{por} S_{x,j}}{\varepsilon \Delta y \Delta z} & (0) & (0) \\ (0) & \frac{\sum_{j=1}^{por} S_{y,j}}{\varepsilon \Delta x \Delta z} & (0) \\ (0) & (0) & \frac{\sum_{j=1}^{por} S_{z,j}}{\varepsilon \Delta x \Delta y} \end{bmatrix} \quad (\text{II.3. 28})$$

De manera que la ecuación (II.3.27) se puede expresar como

$$\begin{aligned} M_i \sum_k v_{i,k} \bar{r}_k \varepsilon - a_V \bar{N}_{\Sigma,i} - \frac{d}{dt} (\bar{\rho}_i \varepsilon) &= \frac{1}{\Delta x} \left\{ [\bar{\mathbf{N}}_i \bullet (\varepsilon \mathbf{T})]_{x+\Delta x} - [\bar{\mathbf{N}}_i \bullet (\varepsilon \mathbf{T})]_x \right\} \bullet \mathbf{e}_x \\ + \frac{1}{\Delta y} \left\{ [\bar{\mathbf{N}}_i \bullet (\varepsilon \mathbf{T})]_{y+\Delta y} - [\bar{\mathbf{N}}_i \bullet (\varepsilon \mathbf{T})]_y \right\} \bullet \mathbf{e}_y \\ + \frac{1}{\Delta z} \left\{ [\bar{\mathbf{N}}_i \bullet (\varepsilon \mathbf{T})]_{z+\Delta z} - [\bar{\mathbf{N}}_i \bullet (\varepsilon \mathbf{T})]_z \right\} \bullet \mathbf{e}_z \end{aligned} \quad (\text{II.3. 29})$$

En el hipotético límite cuando el elemento de volumen tiende a cero, hipotético por que se considera que a cualquier tamaño deberá conservar la conformación

heterogénea, se obtiene la siguiente expresión para el balance de masa del medio continuo efectivo

$$M_i \sum_k v_{i,k} \bar{r}_k \varepsilon - a_v \overline{N_{\Sigma,i}} - \frac{\partial}{\partial t} (\overline{\rho_i \varepsilon}) = \nabla \cdot [\overline{\mathbf{N}_i} \cdot (\varepsilon \mathbf{T})] \quad (\text{II.3. 30})$$

Repitiendo esta última ecuación con otro orden de términos, se tiene

$$\frac{\partial}{\partial t} (\overline{\rho_i \varepsilon}) + \nabla \cdot [\overline{\mathbf{N}_i} \cdot (\varepsilon \mathbf{T})] - M_i \sum_k v_{i,k} \bar{r}_k \varepsilon = - a_v \overline{N_{\Sigma,i}}$$

La cual corresponde término a término con la ecuación (II.1.47), en el caso de un sistema conteniendo sólo dos fases y sin flujo que no este asociado a la masa individual. Esto es, con $\phi = \mathbf{0}$.

Cabe hacer notar que el tensor que transforma al vector flux, surge con la misma naturalidad con que surgen las otras propiedades del medio poroso: la porosidad y el área superficial.

Como ejercicio de interpretación considérese una placa rectangular de largo y ancho infinito pero de espesor finito, con tubos capilares paralelos entre sí y a la dirección del espesor. En una estructura tal del medio heterogéneo el tensor \mathbf{T} tendría componentes nulos en las direcciones normales al espesor; en la dirección paralela la relación entre el área de flujo a área total, en las caras normales al espesor que limitan al elemento de volumen, sería igual a la porosidad; esto es, a la relación entre el volumen hueco a volumen total del elemento. Bajo estas condiciones el flux es unidimensional y el componente del tensor en esa única dirección tiene un valor unitario.

Ecuaciones de balance del sólido

En el balance individual de los componentes en la fase sólida dentro del elemento de volumen $\Delta x \Delta y \Delta z$, se consideran no nulos únicamente los términos de transferencia interfásial y acumulación de la manera siguiente

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{transferencia} \\ \text{interfásial} \end{array} \right\} = - \sum_{j=1}^{por} \int_{\Sigma_j} \mathbf{N}_{i,j} \cdot \mathbf{n}_{\Sigma} dA \quad (\text{II.3. 31})$$

El signo negativo se usa con el fin de trabajar con el mismo vector unitario normal a la superficie del poro mostrado en la Figura II.3.

$$\{acumulaci3n\} = \frac{d}{dt} \left\{ \sum_{j=1}^{por} \int_{V_{F,j}^S} \rho_{i,j}^S dV \right\} \quad (II.3. 32)$$

donde $V_{F,j}^S$ es el volumen del s3lido formado dentro del poro "j", y $\rho_{i,j}^S$ es la concentraci3n m3sica del componente "i" en ese s3lido. Cuando la transferencia interfaseal es originada por reacciones en la interfase, el t3rmino se puede expresar de la manera siguiente

$$\left\{ \begin{matrix} transferencia \\ interfaseal \end{matrix} \right\} = - \sum_{j=1}^{por} \int_{\Sigma_j} \sum_k (M_i v_{i,k}) r_{k,j}^{\Sigma} dA \quad (II.3. 33)$$

Operaciones de promediado equivalentes a las utilizadas en el balance de la fase fluida llevan a la siguiente igualdad

$$M_i \sum_k v_{i,k} \overline{r_k^{\Sigma}} \sum_{j=1}^{por} (\Sigma_j) = \frac{d}{dt} \left\{ \overline{\rho_i^S} \sum_{j=1}^{por} V_{F,j}^S \right\} \quad (II.3. 34)$$

De donde el balance global para la fase s3lida tiene la forma

$$\sum_k \left(\sum_{i_s} M_i v_{i,k} \right) \overline{r_k^{\Sigma}} \sum_{j=1}^{por} (\Sigma_j) = \frac{d}{dt} \left\{ \sum_{i_s} \overline{\rho_i^S} \sum_{j=1}^{por} V_{F,j}^S \right\} \quad (II.3. 35)$$

Al dividir entre el volumen del elemento y utilizando las definiciones dadas por las ecuaciones (II.3.22) y (II.3.25) se tiene

$$a_v \sum_k \left(\sum_{i_s} M_i v_{i,k} \right) \overline{r_k^{\Sigma}} = \frac{d}{dt} \left\{ \sum_{i_s} \overline{\rho_i^S} \varepsilon_F^S \right\} = \frac{d}{dt} \left\{ \overline{\rho^S} \varepsilon_F^S \right\} \quad (II.3. 36)$$

Ya que la fracci3n de volumen ocupada por el s3lido formado por la reacci3n, es la diferencia entre la fracci3n hueca inicial y la instant3nea, esto es

$$\varepsilon_F^S = \varepsilon_0 - \varepsilon \quad (II.3. 37)$$

El balance global de la fase s3lida resulta

$$a_v \sum_k \left(\sum_{i_s} M_i v_{i,k} \right) \overline{r_k^{\Sigma}} = \frac{d \overline{\rho^S}}{dt} (\varepsilon_0 - \varepsilon) - \overline{\rho^S} \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (II.3. 38)$$

En el límite cuando el elemento de volumen tiende a cero, pero respetando una relación de tamaño de poro a elemento de volumen que permita seguir considerando como tales a las variables promediadas se tiene

$$a_v \sum_k \left(\sum_{i_s} M_i v_{i,k} \right) \bar{r}_k^\Sigma = \frac{\partial \bar{\rho}^s}{\partial t} (\varepsilon_0 - \varepsilon) - \bar{\rho}^s \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \quad (\text{II.3. 39})$$

Dinámica del medio poroso

La dinámica del medio poroso se detalla en el Apéndice 2. Los resultados ahí obtenidos son los siguientes:

Evolución de la porosidad

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \bar{v}^n S_V \quad (\text{A2.2.42})$$

donde S_V es el área interna (o interfásica) por unidad de volumen (equivalente a a_v); su evolución se obtiene como

$$\frac{\partial S_V}{\partial t} = \frac{1}{\Delta V} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} \nabla_s \cdot \mathbf{v}_s J^* \sqrt{g^{NN}} d\omega^1 d\omega^2 + \overline{2H v^n} S_V \quad (\text{A2.2.43})$$

La evolución de la tortuosidad se da por las expresiones

$$\frac{dT_j^k}{dt} = \frac{\sum_{p=1}^{por} \oint_{\lambda_{k,p}} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \cdot \mathbf{n} dl}{\left\langle \iint_{\Omega_k} du^m du^n \right\rangle} \quad ; \quad k = j$$

$$\frac{dT_j^k}{dt} = 0 \quad ; \quad k \neq j$$

III. RESULTADOS

III.1 Resultados de la metodología del promedio volumétrico.

Aproximación del factor de efectividad

La evaluación de la velocidad global de las reacciones catalíticas es un aspecto importante del análisis, diseño y simulación de reactores de este tipo. Sin embargo hay una gran complejidad en esta evaluación. La complejidad se debe a la interacción entre la cinética y los fenómenos de transporte en sistemas heterogéneos. De hecho, aún en los casos más simples, se necesitan muchas simplificaciones acerca de los fenómenos involucrados para alcanzar soluciones analíticas y aún numéricas. Whitaker y Cassano (1986) reportaron un análisis de los postulados iniciales y manejo de variables promediadas y ordenes de magnitud, utilizados en la simplificación de este problema. Después de aplicar una serie de simplificaciones, finalmente la pastilla catalítica se considera un sistema pseudo homogéneo.

Una practica generalizada en la evaluación de la velocidad de reacción global ha sido representarla como el producto de dos factores. Uno de ellos es la cinética intrínseca y el otro el factor de efectividad. Este último representa la influencia de los fenómenos de transporte sobre el sistema reaccionante. En realidad esta forma de tratar el problema no lo simplifica. Solo desplaza la complejidad de evaluar la velocidad de reacción global a la complejidad de evaluar el factor de efectividad.

El factor de efectividad depende de una manera compleja de la temperatura y las concentraciones. Expresiones analíticas para él solo se pueden obtener para reacciones isotérmicas de orden uno o cero. La consideración de proceso isotérmico ha permitido una importante generalización en geometría rectangular, proporcionando soluciones analíticas para cinéticas de cualquier forma. El método, que se presentó casi simultáneamente por tres autores (Aris, 1965; Bischoff, 1965; Petersen, 1965b), es exacto cuando se pueden resolver las dos etapas de integración que incluye. Sin embargo, generalmente la segunda etapa es tan compleja que se deben usar métodos numéricos para obtener la solución. Para

obtener una estimación analítica del factor de efectividad se supone una concentración en el centro de la partícula. De esta manera sólo se necesita resolver la primera etapa de integración, lo cual muchas veces puede hacerse con relativa facilidad. La suposición tomada para la concentración en el centro de la partícula es la del equilibrio químico (Froment y Bischoff; 1990); así la estimación tiene la forma siguiente:

$$\eta = \frac{1}{\Phi} \sqrt{2 \int_{y_{EQ}}^1 \Delta(y) R(y) dy} \quad (\text{III.1.1})$$

donde sólo es necesario que la forma algebraica del argumento de la integral permita llegar a una solución analítica. Debido a la suposición en el centro, la validez de la ecuación (III.1.1) está limitada a la región de valores altos del módulo de Thiele, esto es, donde la transferencia de masa intrapartícula controla la velocidad del proceso. Por lo que en muchos casos la solución numérica será inevitable.

A fin de evaluar el factor de efectividad con expresiones analíticas, al menos en forma aproximada, se han tomado en cuenta algunas consideraciones adicionales. Consideraciones relacionadas con: la forma algebraica del modelo cinético, la forma de la ecuación de balance, o el comportamiento asintótico que la solución debe cumplir. En la primera, se ha usado la consideración de reacción de pseudo primer orden. En la última se han usado métodos de colocación ortogonal.

La aproximación de pseudo primer orden es aplicable en cinéticas normales, cuando la velocidad de reacción no es sensible a cambios de concentración de los componentes no limitantes, y existe una relación prácticamente lineal entre el reactivo limitante y la velocidad de reacción (Aris, 1975). Lo que puede suceder cuando hay un gran exceso de los reactivos no limitantes en comparación al necesario por estequiometría.

Se han aplicado métodos de aproximación numérica, como colocación ortogonal, con el fin de facilitar el manejo de la evaluación (Valdman y Hughes, 1976). La solución requiere la evaluación de las raíces de las ecuaciones de colocación. Se han reportado aproximaciones aceptables para la región de valores pequeños del

módulo de Thiele, pero no proporciona una estimación del límite asintótico para valores grandes de dicho módulo.

Churchill (1977) asoció, mediante una relación empírica, sus modelos derivados para el comportamiento asintótico a valores grandes y pequeños del módulo de Thiele. En su método, en lugar de resolver el balance diferencial, deben encontrarse las raíces de dos ecuaciones algebraicas no acopladas. El método se propuso para cinéticas irreversibles de orden " n ", pero se dieron sugerencias para otras formas. Un desarrollo similar, enfatizando la influencia de gradientes térmicos externos, se presentó posteriormente (Goto e Ito, 1990).

Se han presentado los fundamentos para el uso de perturbaciones singulares con el fin de obtener aproximaciones para valores pequeños o muy grandes del módulo de Thiele (Aris, 1975). La primera se obtiene como una serie de potencias pares del módulo de Thiele. Los coeficientes incluidos se determinan de manera que se cumplan la condición en la superficie y el límite cuando el módulo es despreciable. La segunda se propone como una serie de potencias negativas. Los coeficientes se determinan mediante un desarrollo similar al que lleva a la ecuación (III.1.1). Este método ha originado una serie de trabajos dedicados a asociar las aproximaciones para ambas regiones en una sola expresión (Wedel y Luss, 1980; Gottifredi y col., 1981). La primera etapa consiste en obtener las series aproximando el comportamiento en ambos límites. Después se propone el cociente de dos funciones incluyendo unos parámetros desconocidos. Finalmente, los parámetros se evalúan relacionándolos con aquellos de las series para ambos límites, mediante expansiones en series de Taylor. Sobre estos métodos, actualmente se tienen disponibles aplicaciones a casos particulares (Gonzo y Morales, 1991; Daz y col., 1995), extensiones a más de una reacción (Gonzo y col., 1983; Gonzo y col., 1988; Yin y Li, 1995a) y extensiones a ordenes de perturbación mayores (Yin y Li, 1995b). Ellos simplifican el problema cambiando la solución al balance diferencial por la de unas expresiones algebraicas complejas, o no explícitas en algunos casos. En algunos, se requieren valores propuestos para algunos de los parámetros indeterminados incluidos. Cuando no es crítica una gran precisión, estos métodos son una opción atractiva.

En esta sección se presenta un método de aproximación, que parte de una expansión en series de Taylor de la ecuación cinética, truncada de manera que la ecuación de balance resulta un problema lineal. Las expresiones resultantes son muy similares a las conocidas para la cinética irreversible de primer orden. Los factores de efectividad obtenidos mediante esta aproximación llegan a mostrar una concordancia aceptable, con los exactos o obtenidos por solución numérica de la ecuación de balance, principalmente a valores pequeños del módulo de Thiele. Y, cuando no es crítica una gran precisión, pueden usarse para cualquier valor del módulo. Con el fin de mostrar más directamente el concepto, en esta sección se presenta la derivación de la aproximación al factor de efectividad intrapartícula, esto es utilizando la condición de Dirichlet. Un análisis más general del problema y la aplicación del concepto para obtener la solución aproximada al problema de difusión-reacción global, esto es utilizando la condición de Robin, se presenta en el Apéndice 3 junto con una aplicación a la industria de la refinación del petróleo, y el planteamiento de la extensión a sistemas multireaccionantes.

Derivación de la ecuación aproximada de balance de masa

El balance de molar diferencial, con transporte efectivo unidireccional dentro de una pastilla catalítica, operando en régimen permanente, referido a la velocidad media másica; obtenido de la ecuación (II.2. 54) bajo la consideración de que los términos conteniendo aún las variables de cerradura son despreciables; o de la ecuación (II.3.30) con la consideración de flux fickiano, con la transferencia interfásica dada por la ecuación (II.3.33) con una sólo reacción, y sin reacción en la fase fluida, tiene la forma siguiente:

$$\frac{1}{z^m} \frac{d}{dz} \left(z^m D_{eff(i)} \frac{dC_i}{dz} \right) = -v_i \rho_p r \quad \text{(III.1. 2)}$$

que es una expresión de medio efectivo, donde m es el llamado parámetro de la forma geométrica (Burghardt y Kubaczka, 1996), que tiene el valor de cero para geometría rectangular, 1 para cilíndrica y 2 para esférica.

En la evaluación de la velocidad efectiva de reacción, la ecuación (III.1.2) se puede resolver de manera que cumpla la condición de Dirichlet en la superficie

externa de la pastilla catalítica. Así, las condiciones a las que la solución a la ecuación (III.1.2) debe sujetarse son las siguientes

$$C_i|_{z=Z} = C_{iS} \quad ; \quad \left. \frac{dC_i}{dz} \right|_{z=0} = 0 \quad \text{(III.1. 3)}$$

Aplicando el siguiente conjunto de variables adimensionales,

$$x = \frac{z}{Z} \quad ; \quad y_i = \frac{C_i}{C_{kS}} \quad ; \quad R = \frac{r}{r_S} \quad ; \quad \Delta_i = \frac{D_{eff(i)}}{D_{eff(k)}} \quad \text{(III.1. 4)}$$

donde se considera que todos los coeficientes de difusión son constantes, la ecuación (III.1.2) puede reescribirse de la siguiente forma

$$\frac{1}{x^m} \frac{d}{dx} \left(x^m \Delta_i \frac{dy_i}{dx} \right) = -v_i \Phi^2 R \quad \text{(III.1. 5)}$$

donde ha quedado incluido el módulo de Thiele, definido como:

$$\Phi = \sqrt{\frac{Z^2 \rho_p r_S}{D_{eff(k)} C_{kS}}} \quad \text{(III.1. 6)}$$

La expansión en series de Taylor de la ecuación cinética fue obtenida anteriormente como la ecuación (II.83), su forma adimensional se tiene en la siguiente expresión

$$\begin{aligned} R(\bar{y}) &= R(\bar{y}|_f) + \sum_j \frac{\partial R}{\partial y_j} \Big|_f (y_j - y_j|_f) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_n \sum_j \frac{\partial^2 R}{\partial y_j \partial y_n} \Big|_f (y_j - y_j|_f)(y_n - y_n|_f) + \dots \end{aligned} \quad \text{(III.1. 7)}$$

A diferencia del desarrollo mostrado en el capítulo II, donde la concentración de referencia fue la del promedio local en el seno del fluido, a fin de estimar la velocidad de reacción en la superficie interfásica local, en esta sección se toma como referencia la concentración en la superficie externa del catalizador, a fin de estimar la velocidad de reacción en cualquier punto interno de la pastilla catalítica. Los cambios en composición de todos los componentes se pueden relacionar con

el cambio en la composición del componente clave mediante la ecuación (II.86), cuya forma molar adimensional es la siguiente:

$$y_i - y_{iS} = \frac{v_i}{v_k} \frac{1}{\Delta_i} (y_k - 1) \quad (\text{III.1. 8})$$

De manera que la ecuación (III.1.7) se puede escribir de la siguiente manera

$$\begin{aligned} R = 1 + \frac{y_k - 1}{v_k} \left(\sum_j \frac{\partial R}{\partial y_j} \bigg|_S \frac{v_j}{\Delta_j} \right) \\ + \frac{1}{2} \left(\frac{y_k - 1}{v_k} \right)^2 \left(\sum_j \sum_m \frac{\partial^2 R}{\partial y_j \partial y_m} \bigg|_S \frac{v_j v_m}{\Delta_j \Delta_m} \right) + \dots \end{aligned} \quad (\text{III.1. 9})$$

Si se considera aceptable una aproximación de primer orden, una vez sustituida la ec. (III.1.9) en la ec. (III.1.5) y referida al compuesto clave k , el balance puede expresarse como se muestra a continuación

$$\frac{1}{x^m} \frac{d}{dx} \left(x^m \frac{dy_k}{dx} \right) - \varphi^2 y_k = \Phi^2 - \varphi^2 \quad (\text{III.1. 10})$$

donde se ha incluido la siguiente definición:

$$\varphi^2 = - \Phi^2 \sum_j \frac{\partial R}{\partial y_j} \bigg|_S \frac{v_j}{\Delta_j} \quad (\text{III.1. 11})$$

Las condiciones a satisfacer por la solución son entonces:

$$y_k \big|_{x=1} = 1 \quad ; \quad \frac{dy_k}{dx} \bigg|_{x=0} = 0 \text{ o finito} \quad (\text{III.1. 12})$$

Solución a la ecuación aproximada de balance

La solución para el problema definido por las ecuaciones (III.1.10) y (III.1.12) junto con la respectiva aproximación a la velocidad de reacción de acuerdo a la ec. (III.1.9) se presentan en la Tabla III.1.

| TABLA III.1. Expresiones descriptivas del perfil de concentración y velocidad de reacción resultantes de resolver el balance aproximado | | |
|--|--|---|
| | Concentración adimensional del componente clave y_k | Velocidad de reacción adimensional R |
| $m = 0$ | $1 - \left(\frac{\Phi}{\varphi}\right)^2 \left[1 - \frac{\cosh(\varphi x)}{\cosh(\varphi)} \right]$ | $\frac{\cosh(\varphi x)}{\cosh(\varphi)}$ |
| $m = 1$ | $1 - \left(\frac{\Phi}{\varphi}\right)^2 \left[1 - \frac{I_0(\varphi x)}{I_0(\varphi)} \right]$ | $\frac{I_0(\varphi x)}{I_0(\varphi)}$ |
| $m = 2$ | $1 - \left(\frac{\Phi}{\varphi}\right)^2 \left[1 - \frac{\sinh(\varphi x)}{\sinh(\varphi)} \right]$ | $\frac{\sinh(\varphi x)}{x \sinh(\varphi)}$ |

| TABLA III.2. Expresiones para el cálculo aproximado del factor de efectividad | |
|--|---|
| | Factor de efectividad aproximado η_A |
| $m = 0$ | $\frac{\tanh(\varphi)}{\varphi}$ |
| $m = 1$ | $\frac{2 I_1(\varphi)}{\varphi I_0(\varphi)}$ |
| $m = 2$ | $\frac{3}{\varphi^2} \left[\frac{\varphi}{\tanh(\varphi)} - 1 \right]$ |

Factores de efectividad aproximados

Los factores de efectividad pueden evaluarse ahora de acuerdo a la expresión siguiente (Aris, 1975)

$$\eta = \frac{1}{V} \iiint_V R \, dV \quad (\text{III.1. 13})$$

Para los sistemas de coordenadas consideradas en esta sección, la ec. (III.1.13) se simplifica a la forma siguiente:

$$\eta = (m+1) \int_0^1 x^m R \, dx \quad (\text{III.1. 14})$$

Las expresiones resultantes para el factor de efectividad se presentan en la Tabla III.2; éstas tienen la misma forma reportada para la cinética irreversible de primer orden; la diferencia es el módulo asociado a estas expresiones, de manera que el módulo modificado definido por la ec. (III.1.11) expande la utilidad de las expresiones mostradas en la tabla I, haciendo posible su aplicación con cinéticas de cualquier forma.

Ejemplos

En esta sección se presentan algunos ejemplos de la utilidad de las expresiones obtenidas. El primero es un caso de cinética lineal, para la cual la solución analítica está disponible. En los dos siguientes la forma no lineal de la cinética solo permite la comparación de los resultados numéricos.

Ejemplo III.1. Es obvio que el factor de efectividad para la cinética irreversible de primer orden se obtiene directamente, ya que para este caso la ecuación (III.1.11) se reduce a una identidad entre el módulo de Thiele y el modificado. Así, es conveniente tratar un caso más interesante, como lo es el caso de la siguiente reacción reversible:



Los coeficientes estequiométricos son -1 y $+1$ para “A” y “B” respectivamente con una cinética dada por la expresión siguiente:

$$r = k C_A - k' C_B = C_A|_S (k y_A - k' y_B) \quad \text{(III.1. 16)}$$

donde las composiciones se han normalizado de acuerdo a la ec. (III.1.4). Al normalizar la velocidad de reacción puntual con respecto a la velocidad de reacción a las condiciones de la superficie externa, se tiene

$$R = k_d y_A - k_i y_B \quad \text{(III.1. 17)}$$

donde, una vez definido "A" como el componente clave, los parámetros de la ecuación (III.1.17) están dados como se muestra a continuación

$$k_d = \frac{k}{k - k' y_B|_S} \quad ; \quad k_i = \frac{k'}{k - k' y_B|_S} \quad \text{(III.1. 18)}$$

Las derivadas de la velocidad de reacción normalizada con respecto a las composiciones evaluadas en la superficie externa son

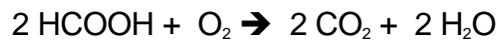
$$\frac{\partial R}{\partial y_A|_S} = k_d \quad ; \quad \frac{\partial R}{\partial y_B|_S} = -k_i \quad \text{(III.1. 19)}$$

La sustitución de estas expresiones en la ecuación (III.1.11) da el siguiente resultado para el módulo modificado

$$\varphi = \Phi \sqrt{k_d + \frac{k_i}{\Delta_B}} = Z \sqrt{\rho_P \left(\frac{k}{D_{ef(A)}} + \frac{k'}{D_{ef(B)}} \right)} \quad \text{(III.1. 20)}$$

cuya sustitución en las expresiones de la Tabla 2, produce el resultado reportado para este mismo problema (Aris, 1969; Satterfield, 1970).

Ejemplo III.2. La oxidación en fase líquida de soluciones diluidas de ácido fórmico en agua, se representa mediante la ecuación siguiente:



Esta reacción fue analizada a 40 atm y temperaturas de 485 a 513 K (Baldi y col., 1974) con el oxígeno (B) como reactivo limitante. Se reportó la cinética siguiente

$$r_B = k C_A C_B = k C_B|_S^2 y_A y_B \quad \text{(III.1. 22)}$$

Su expresión normalizada es

$$R = \frac{y_A y_B}{y_A|_S} \quad (\text{III.1. 23})$$

Las derivadas necesarias son las siguientes:

$$\frac{\partial R}{\partial y_A|_S} = \frac{y_B}{y_A|_S} = \frac{1}{y_A|_S} \quad ; \quad \frac{\partial R}{\partial y_B|_S} = \frac{y_A}{y_A|_S} = 1 \quad (\text{III.1. 24})$$

Las difusividades de los compuestos participantes en agua (D), estimadas mediante la ecuación de Wilke-Chang (Reid y col., 1987), llevan a las relaciones

$$\Delta_i = \frac{D_{ef(i)}}{D_{ef(k)}} = \frac{D_{i-D}}{D_{k-D}} = \left(\frac{V_k}{V_i} \right)^{0.6} \quad (\text{III.1. 25})$$

Los volúmenes molares V_i se evaluaron con el método Hankinson-Brost-Thomson (HBT) (Reid y col., 1987). Las composiciones en la fase líquida se reportaron de 28.7×10^{-7} y 10.9×10^{-7} mol/cm³ para "A" y "B" respectivamente.

La comparación entre la solución numérica de la ec. (III.1.5) acoplada a la ec. (III.1.14) para partículas esféricas, la expresión correspondiente de la Tabla 2 y la aproximación por el método de Bischoff, la ecuación (III.1.1), aproximando la longitud equivalente para la partícula esférica como la relación volumen entre área, se muestra en la Figura III.1.

El porcentaje de error absoluto de las aproximaciones se evalúa mediante la siguiente expresión

$$\% \text{ error} = \left| \frac{\eta - \eta_i}{\eta} \right| \times 100 \quad (\text{III.1. 26})$$

Donde el subíndice se refiere a alguna de las aproximaciones presentadas en la Figura III.1. Los perfiles de error correspondientes se muestran en la Figura III.2.

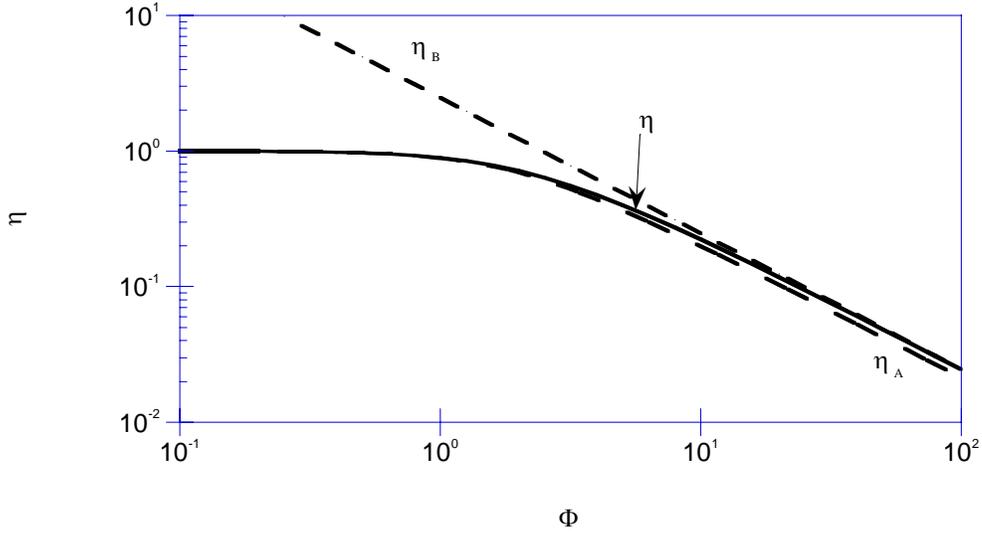


FIGURA III.1. Factores de efectividad exacto y aproximados para el ejemplo III.2. El subíndice “A” se refiere a la aproximación presentada en este trabajo. El subíndice “B” se refiere a la aproximación de Bischoff.

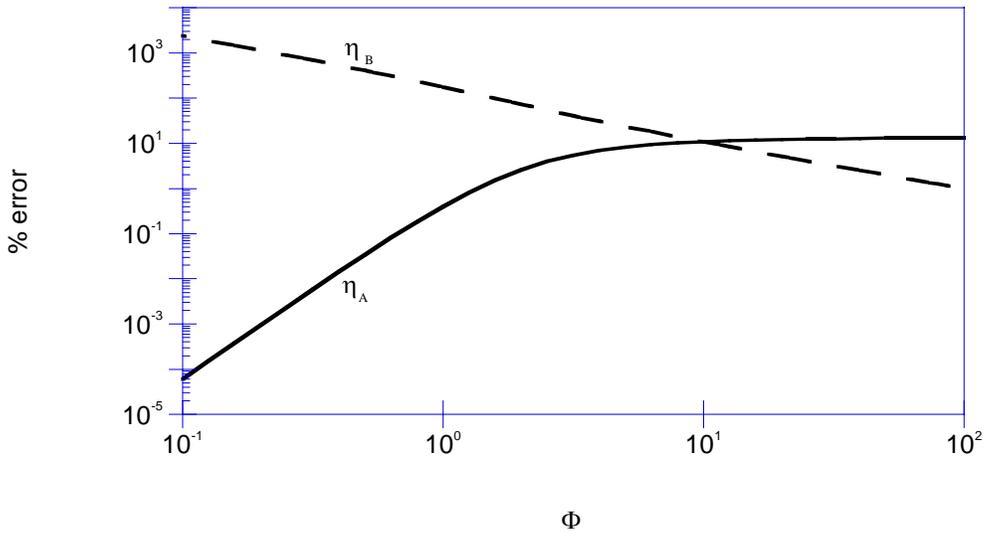


FIGURA III.2. Porcentaje de error en las aproximaciones de este trabajo (subíndice “A”) y de Bischoff (subíndice “B”) con respecto al factor de efectividad obtenido por la solución numérica de la ecuación de balance en el ejemplo III.2.

Ejemplo III.3. Una reacción en solución diluida se representa por la siguiente ecuación:



donde “D” es además el solvente y “B” el reactivo limitante. El comportamiento cinético de esta reacción se describe mediante una expresión no lineal del tipo Michaelis-Menten (Westerterp y col., 1990)

$$r_B = \frac{k_1 C_A C_B}{1 + k_2 C_A} \quad \text{(III.1. 28)}$$

Su forma normalizada resulta

$$R = \frac{k y_A y_B}{1 + K y_A} \quad \text{(III.1. 29)}$$

la relación entre los parámetros de la ec. (III.1.29) con los de la ec. (III.1.28) es

$$K = k_2 C_B|_S ; k = \frac{1 + K y_A|_S}{y_A|_S} \quad \text{(III.1. 30)}$$

donde

$$k_2 = \exp(30.6808 - 9,342/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad \text{(III.1. 31)}$$

Las derivadas necesarias son

$$\left. \frac{\partial R}{\partial y_A} \right|_S = \frac{1}{y_A|_S (1 + K y_A|_S)} ; \left. \frac{\partial R}{\partial y_B} \right|_S = 1 \quad \text{(III.1. 32)}$$

La relación de difusividades entre los componentes cinéticamente activos, usada en la evaluación del módulo modificado es $\Delta_A = 0.61166$. Las concentraciones en la superficie externa de la partícula catalítica son 33.3×10^{-7} y 10.4×10^{-7} mol/cm³ para “A” y “B” respectivamente. La reacción se efectúa a la temperatura de 523.15 K. Los resultados obtenidos en este caso se comparan con la solución numérica y la aproximación de Bischoff en la Figura III.3. Los errores asociados se muestran en la Figura III.4

En este caso se detectó un agotamiento del reactivo limitante, caso en el cual la condición dada por la ec. (III.1.3) en el centro de la partícula deja de tener validez.

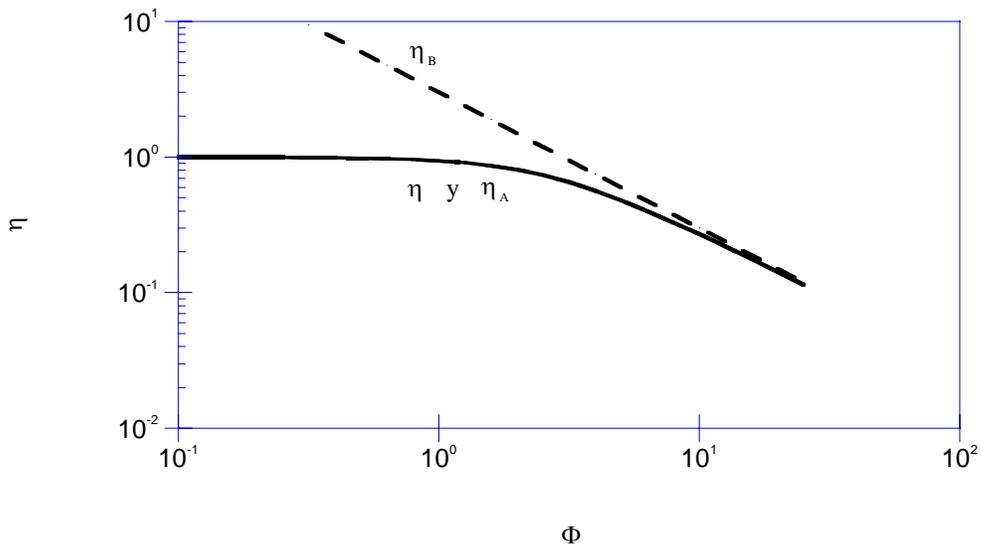


FIGURA III.3. Factores de efectividad exacto y aproximados para el ejemplo III.3. El subíndice “A” se refiere a la aproximación presentada en este trabajo. El subíndice “B” se refiere a la aproximación de Bischoff.

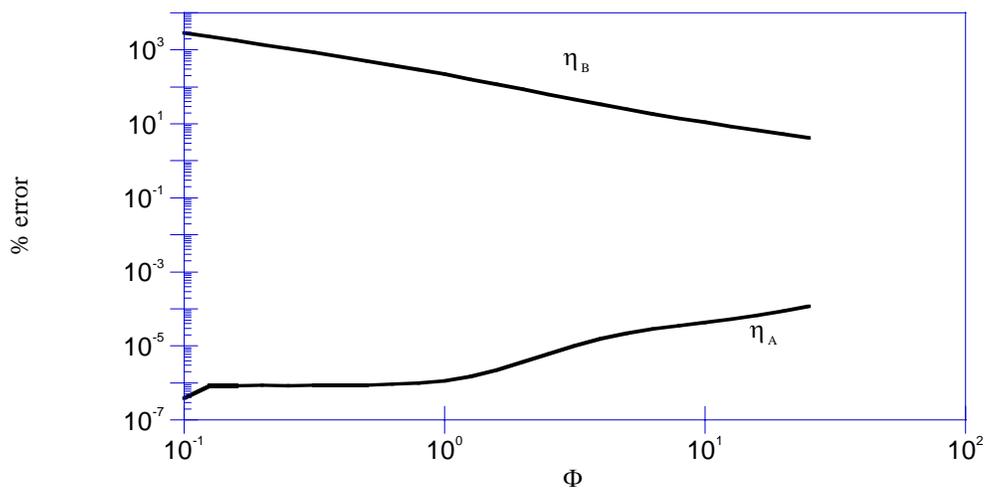


FIGURA III.4. Porcentaje de error en las aproximaciones de este trabajo (subíndice “A”) y de Bischoff (subíndice “B”) con respecto al factor de efectividad obtenido por la solución numérica de la ecuación de balance en el ejemplo III.3.

III.2 Resultados del análisis alterno

Relaciones entre las propiedades del medio poroso en estructuras evolutivas

El análisis de la dinámica del medio poroso, representada por la dinámica de sus propiedades, permite encontrar interrelaciones en los cambios de ellas, independientes de las fuentes de cambio. En esta sección se presenta la derivación de tales interrelaciones cuyos resultados permiten, bajo un conjunto de consideraciones, comparaciones con información experimental reportada en la literatura (Mueege y Masoth, 1991; Muegge y Masoth, 1991).

Partiendo de resultados obtenidos en el análisis presentado en el Apéndice 2, donde se ha considerado:

- 1) No hay transporte superficial (o tangente a la superficie)
- 2) Densidad promedio en fase homogénea del sólido constante
- 3) El promedio del producto de la curvatura media por el componente normal de la velocidad de desplazamiento de la interfase, es igual al producto de sus promedios
- 4) El promedio, en el elemento de volumen, de la curvatura media es el inverso del promedio del doble del radio de poro
- 5) El promedio del componente normal (en referencia al sólido) de la velocidad de desplazamiento de la interfase es igual a la razón de cambio del promedio del radio de poro

Las consecuencias de tales consideraciones, descritas en el Apéndice 2, llevan a la relación entre el área y el radio de poro dada por la ecuación (A2.2.53).

Considerando las condiciones iniciales:

$$S_V|_{t=0} = S_V^0 \quad \mathbf{y} \quad \overline{R_p}|_{t=0} = \overline{R_p^0} \quad \text{(III.2. 1)}$$

se obtiene para esa ecuación la solución local siguiente

$$\frac{S_V}{S_V^0} = \frac{\overline{R_p}}{\overline{R_p^0}} \quad \text{(III.2. 2)}$$

De las ecuaciones (A2.2.42) y (III.2.2), la razón de cambio de la porosidad con respecto al tiempo es

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \overline{v^n} S_V = \frac{\partial \overline{R_p} \overline{R_p}}{\partial t \overline{R_p^0}} S_V^0 \quad (\text{III.2. 3})$$

Considerando la condición inicial

$$\varepsilon|_{t=0} = \varepsilon^0 \quad (\text{III.2. 4})$$

se obtiene la solución siguiente

$$\varepsilon - \varepsilon^0 = \frac{S_V^0}{2\overline{R_p^0}} \left[\left(\overline{R_p} \right)^2 - \left(\overline{R_p^0} \right)^2 \right] = \frac{S_V^0 \overline{R_p^0}}{2} \left[\left(\frac{\overline{R_p}}{\overline{R_p^0}} \right)^2 - 1 \right] \quad (\text{III.2. 5})$$

El rearrreglo de la cual permite obtener las siguientes equivalencias

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon^0} = 1 - \frac{S_V^0 \overline{R_p^0}}{2\varepsilon^0} \left[1 - \left(\frac{\overline{R_p}}{\overline{R_p^0}} \right)^2 \right] = 1 - \frac{S_V^0 \overline{R_p^0}}{2\varepsilon^0} \left[1 - \left(\frac{S_V}{S_V^0} \right)^2 \right] \quad (\text{III.2. 6})$$

O expresando la razón de áreas en función de la razón de porosidades se tiene

$$\frac{S_V}{S_V^0} = \sqrt{1 - \frac{2\varepsilon^0}{S_V^0 \overline{R_p^0}} \left(1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon^0} \right)} \quad (\text{III.2. 7})$$

Cabe señalar que las ecuaciones (III.2.2) y (III.2.6) o (III.2.7), se obtuvieron sin considerar ninguna geometría particular para los poros, ni ninguna configuración particular del medio poroso; las consideraciones realizadas, que se detallan en el Apéndice 2, sólo se refieren a relaciones entre promedios. Sin embargo, cabe hacer énfasis en que dichas relaciones son locales; es decir, están definidas para un elemento de volumen lo suficientemente grande para tener un sistema heterogéneo en el que tenga sentido la evaluación de propiedades promedio, pero lo suficientemente pequeño (en comparación con la partícula porosa) como para considerar que dentro de la partícula se les puede atribuir el concepto de local (equivalente a puntual en un sistema homogéneo).

Las propiedades promedio global en la partícula se tendrían de las expresiones

$$\overline{\varepsilon} = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} \varepsilon dV \quad (\text{III.2. 8})$$

y

$$\overline{S_V} = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} S_V dV$$

(III.2. 9)

Comparación con datos experimentales

En las comparaciones con datos experimentales mostradas a continuación se hace la consideración de que las propiedades reportadas, que son globales de la partícula del catalizador, pueden relacionarse mediante la ecuación (III.2.7), que relaciona propiedades locales.

A falta de información cinética sobre la formación de coque asociada a los datos disponibles (Mueege y Massot, 1991; Muegge y Massot, 1991), y en base a que el coque obtenido en hidrotreamiento puede considerarse del tipo polimérico (Baker, 1991), ya que se reportó que cubre soporte y superficie activa por igual (De Jong y col., 1991); se consideró que la distribución de coque tendería a ser homogénea, o uniformemente creciente y/o decreciente de la superficie externa al centro de la partícula. En cualquiera de los dos casos, según el teorema del valor medio (Courant y John, 1978), el valor promedio global (el valor medio) de la propiedad debe ser igual al valor local de la misma en (al menos) una posición específica dentro del espacio considerado para la evaluación global. Las comparaciones mostradas en esta sección parten de la consideración de que la posición correspondiente al valor medio de una propiedad es la misma que la del valor medio de cualquier otra a considerar en la comparación, por lo que la relación local entre las propiedades es aplicable a las propiedades promedio global.

En las Figuras III.5 y III.6 se muestra una comparación de las relaciones, experimental y calculada, entre el área interfásial y la porosidad; en los diferentes grados de coquización de un catalizador de hidroprocesamiento. La Figura III.5 muestra la relación entre las propiedades mencionadas del catalizador debido al procesamiento de gasóleo (Mueege y Massot, 1991); se compara con las predicciones obtenidas con la ecuación (III.2.7), la línea continua; y la obtenida por la consideración de un medio poroso formado por poros cilíndricos iguales, la línea punteada; esto último, referido al caso particular en que se tiene (Satterfield, 1996)

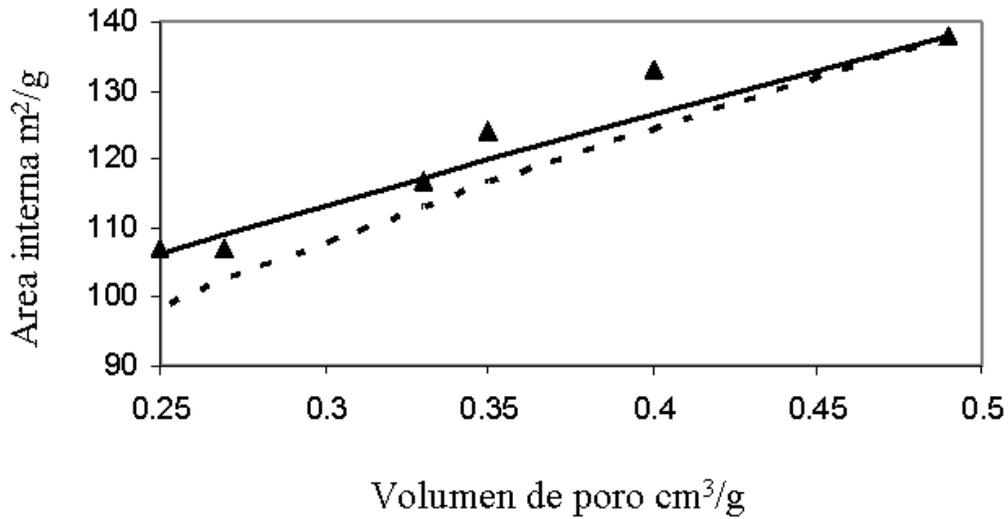


FIGURA III.5. Relación entre propiedades de un catalizador poroso durante su coquización en el procesamiento de gasóleo. La línea punteada es la predicción considerando poros cilíndricos. La línea continua se obtiene de la ecuación (III.2.7) con el radio medio de poro obtenido como parámetro de ajuste a partir de los datos experimentales de Muege y Massoth (1991a).

$$R_p = 2 \frac{\varepsilon}{S_v} \quad \text{(III.2. 10)}$$

El radio de poro promedio inicial, a falta de información, se obtuvo con un valor de 8.64×10^{-9} m como parámetro de ajuste a partir de los datos experimentales; mientras que el estimado considerando poros cilíndricos, esto es, de la ecuación (III.2. 10), fue de 7.1×10^{-9} m.

En este caso puede verse que, para un catalizador cuya estructura varía con la formación de depósitos sólidos, la ecuación (III.2.7) ofrece la posibilidad de mejorar significativamente la descripción de la relación entre el área interfásica y la porosidad, en comparación con la consideración de poros cilíndricos; aunque esta última no deja de ser una descripción aceptable.

En la figura III.6 se tiene una comparación similar, esta vez con datos obtenidos del uso de antraceno como precursor de coque (Muegge y Massot, 1991). En este caso el radio de poro promedio inicial se obtuvo de 6.74×10^{-9} m para la ecuación (III.2.7). Por la consideración de poros cilíndricos se obtuvo de 6.94×10^{-9} m. La similitud en los valores del radio inicial del poro, se manifiesta en la concordancia en la descripción de la relación entre las propiedades.

A fin de obtener una mejor evaluación del potencial de la ecuación (III.2.7), sería necesario obtener una estimación del radio promedio inicial de poro a partir de información más detallada, como pudiera ser la distribución de tamaños de poro, evitando así el tener que evaluarlo como parámetro de ajuste. Sin embargo no fue posible encontrar información de este tipo que además incluyera la evolución del catalizador, como fue el caso de los trabajos aquí tomados como referencia.

Para comparar los resultados referentes al tensor característico del medio poroso con información experimental, se toman las siguientes consideraciones:

Con el flux de masa dado por la ley de Fick

$$\mathbf{N}_i = - D_i \nabla \rho_i \quad \text{(III.2. 11)}$$

El flujo efectivo en el medio poroso sería

$$\mathbf{N}_i \cdot \mathbf{T} = - D_i \nabla \rho_i \cdot \mathbf{T} = - \nabla \rho_i \cdot (D_i \mathbf{T}) \quad \text{(III.2. 12)}$$

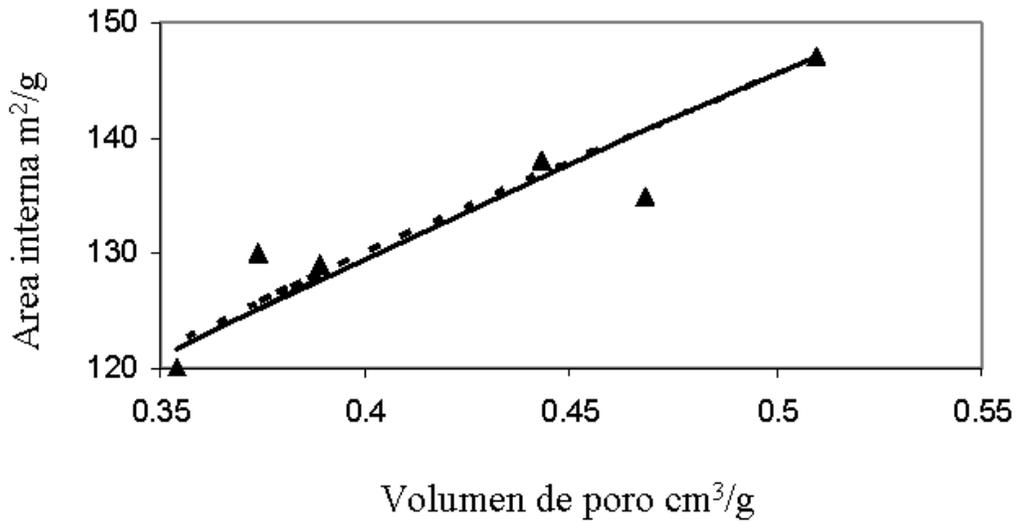


FIGURA III.6. Relación entre propiedades de un catalizador poroso durante su cokización por el procesamiento con antraceno. La línea punteada es la predicción considerando poros cilíndricos. La línea continua se obtiene de la ecuación (III.2.7) con el radio medio de poro obtenido como parámetro de ajuste a partir de los datos experimentales de Muege y Massoth (1991b).

El término entre paréntesis en el lado derecho de la ecuación (III.2.12) es el tensor de difusión efectiva.

Partiendo de la información de las ecuaciones (II.132) y (A2.3.9); es decir, con la consideración de que el tensor característico del medio poroso es diagonal, y que los elementos de la diagonal son iguales a la porosidad, a continuación se ensaya la hipótesis de que la evolución del tensor característico, y por lo tanto del tensor de difusividad efectiva, queda determinada por la evolución de la fracción hueca. Esto es, su razón de cambio con respecto al tiempo sería

$$\frac{d}{dt}(D_i \mathbf{T}) = \frac{d}{dt}(D_i \mathbf{I} \varepsilon) = \frac{d(D_i \mathbf{T})}{d\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt} = D_i \mathbf{I} \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (\text{III.2. 13})$$

De donde resulta

$$D_i \mathbf{T}|_t = D_i \mathbf{T}|_{t_0} + D_i \mathbf{I} (\varepsilon|_t - \varepsilon|_{t_0}) \quad (\text{III.2. 14})$$

Se tendría entonces una relación lineal entre la difusividad efectiva y la fracción hueca. En el caso de la difusión efectiva unidireccional, la relación entre las propiedades tratadas se reduce a la forma siguiente

$$\frac{D_{ef,i}|_t}{D_{ef,i}|_{t_0}} = \frac{\varepsilon|_t}{\varepsilon|_{t_0}} \quad (\text{III.2. 15})$$

En la Figura III.7, los puntos muestran la relación entre la difusividad efectiva unidireccional y la porosidad, de acuerdo a resultados reportados para coquización por antraceno (Muegge y Massoth; 1991); las líneas muestran la evolución que se tendría si la ecuación (III.2.15) representara la dependencia entre la fracción hueca y la difusividad efectiva. En la Figura III.8, se muestra la misma comparación para datos reportados de coquización por gasóleo (Muegge y Massoth; 1991).

Para la construcción de las gráficas se estimó la fracción hueca, a partir de los datos de volumen de poro y porcentaje de carbón en el catalizador, mediante la expresión

$$\varepsilon = \frac{V_p \rho_c^0}{1 - \%C} \quad (\text{III.2. 16})$$

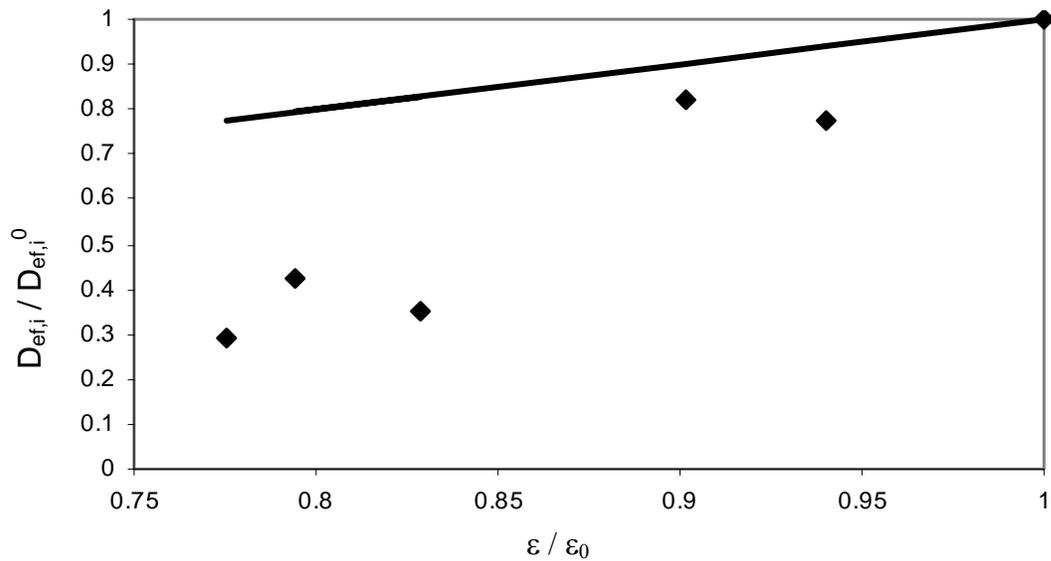


FIGURA III.7. Cambio en difusividad efectiva con respecto al cambio en fracción hueca en la pastilla de catalizador. Línea obtenida de la ecuación (III.2.15); puntos obtenidos de los datos reportados por Muegge y Massoth (1991) para coquización por antraceno.

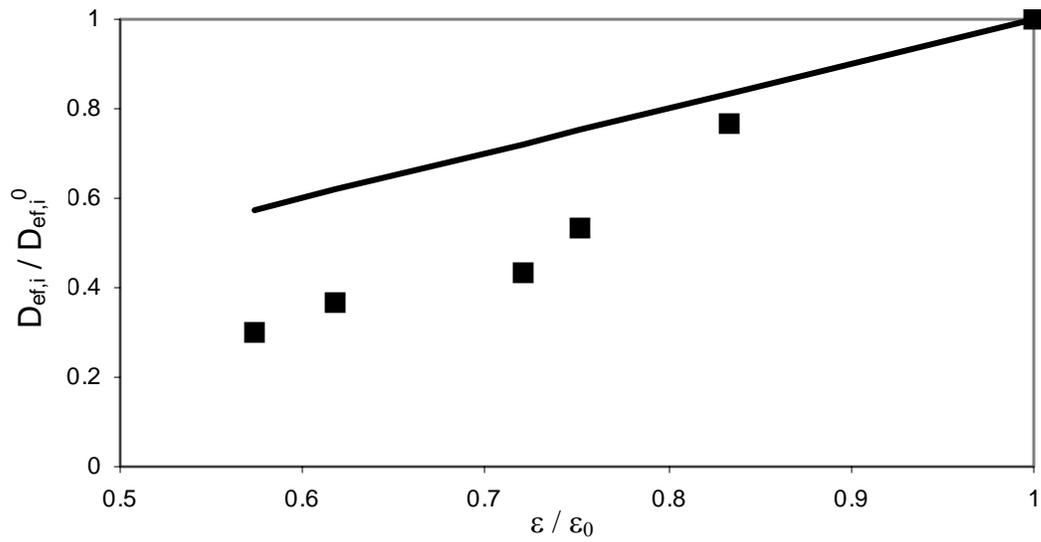


FIGURA III.8. Cambio en difusividad efectiva con respecto al cambio en fracción hueca en la pastilla de catalizador. Línea obtenida de la ecuación (III.2.15); puntos obtenidos de los datos reportados por Mueege y Massoth (1991) para coquización por gasóleo.

Los resultados muestran que no es el cambio en porosidad lo único que determina el cambio en la difusividad efectiva, y por lo tanto en el tensor característico del medio poroso. Otros trabajos (Sahimi, 1992; Bhatia y Perlmutter, 1980) enfatizan la importancia de “la conectividad” de la red de poros; debido a la cual, depósitos formados gradualmente, en las posiciones determinantes de dicha conectividad, pueden bloquear rutas al flujo con consecuencias observables más abruptas que los cambios observados en porosidad y área superficial. Con el planteamiento considerando exclusivamente entradas y salidas – y por lo tanto la manifestación del tensor característico únicamente en la frontera del elemento de volumen analizado – detalles internos del medio poroso quedan fuera del análisis. Lo que significa que hay necesidad de un mayor entendimiento de la estructura de dicho tensor y su relación con las otras propiedades del medio poroso.

En el Apéndice 2 se muestra lo alcanzado en la búsqueda de una teoría, tan general como la contenida en la sección II.1, que incluya la participación del medio poroso a través de su tensor característico. En los resultados logrados se demuestra que los elementos de la diagonal del tensor necesariamente deben ser iguales a la fracción volumétrica de la fase correspondiente. Por lo que se considera que se debe avanzar en la dirección establecida por dicho estudio, para lo que habría que profundizar en los conceptos de geometría diferencial, que son la base.

IV DISCUSIÓN

Sobre los métodos

Es conveniente recalcar que los resultados de este trabajo se obtienen de la hipótesis del continuo. Es decir, que las superficies que limitan a los volúmenes considerados, y las curvas formadas por la intersección de tales superficies, son continuas y con al menos dos derivadas continuas (las necesarias para definir las curvaturas). Lo que significa que tales curvas y superficies en general serán versiones promediadas de aquellas que podrían darse en la realidad, que no cumplieran con las condiciones de continuidad.

Se han tocado dos maneras distintas de desarrollo de las ecuaciones de balance de medios porosos. La primera, descrita en las secciones II.1 y II.2, considera el promediado de las ecuaciones sin considerar de manera explícita la estructura del catalizador en su planteamiento; la segunda, descrita en la sección II.3 y el Apéndice 2, incluye de manera general dicha estructura en su construcción. Ambas parten de propiedades y procesos puntuales - ecuaciones (II.1.10) y (II.1.11) - para alcanzar la descripción del proceso observable en el sistema observable - ecuación (II.1.47) en el primer caso, y ecuación (A2.3.19) en el segundo. Ambas dan lugar al (y de hecho requieren del) uso de herramientas y resultados proporcionados por la geometría diferencial y el análisis tensorial para su mejor aprovechamiento. Y en ambos casos se depende de la capacidad de interpretación del sistema físico para dar, o encontrar, la expresión apropiada en el planteamiento matemático. Sin embargo difieren de manera tal, que en algún caso puede hacer dudar de si en verdad se está alcanzando una mayor comprensión sobre lo que es un medio poroso.

Los postulados básicos y su uso en el análisis de sistemas multifásicos, presentados en la primera sección del capítulo II, que es una forma detallada de lo reportado por Slattery (1990), proporcionan las ecuaciones de balance en fase homogénea, ecuación (II.1.10), y superficie interfásica, ecuación (II.1.11), de los que debe partir todo análisis. En las expresiones promediadas en esa sección y en la sección II.2, que está basada en la metodología desarrollada por Whitaker y

colaboradores (Carbonell y Whitaker, 1984; Ochoa-Tapia y col., 1993; Ochoa-Tapia y col., 1994; Ryan y col., 1981; Whitaker y Cassano, 1986), la conformación del medio poroso no se toma en cuenta en realidad. Lo que se puede hacer sin pérdida de generalidad y tan estricto como la capacidad de interpretación del sistema físico, en términos matemáticos, lo permita. De lo cual el análisis presentado en la sección II.3 es un intento en su forma más simple; cuya generalización en cuanto al sistema coordenado, y en cuanto a la estructura del tensor característico y el carácter multifásico del medio se presenta en el Apéndice 2.

En este trabajo se considera que la ambigüedad en la concepción del medio poroso, es lo que motiva la recurrencia a variables igualmente ambiguas como son las de cerradura, ecuación (II.2.51). Ciertamente, los resultados obtenidos mediante esta metodología en los diferentes problemas en que se ha aplicado, no pueden dejar de considerarse satisfactorios. Sin embargo, en tales aplicaciones la cinética de reacción considerada ha sido irreversible de primer orden, por lo que la relación lineal entre desviaciones y concentraciones promedio tratadas anteriormente (Ryan y col., 1981; Carbonell y Whitaker, 1984), tuvo validez; al no limitar la forma algebraica de la cinética, en la combinación lineal propuesta en la ecuación (II.2.51), en general se tendría que cambios lineales en la concentración promedio producirían cambios no lineales en las desviaciones, lo cual es incongruente. Además, la complejidad del conjunto de problemas resultantes para las variables de cerradura, cuya solución está lejos de ser trivial, no permite considerar que se pueda contar con sus resultados de manera intensiva, como se requiere en el desarrollo de procesos. Lo que deja a la metodología con un pobre valor práctico.

Es notable como el hecho de tomar en cuenta que, en un elemento de volumen del medio poroso habría un número de poros, que no tiene que especificarse, que se interconectan de una manera que no tiene que especificarse, y que cortan al área que limita al elemento de volumen, en las áreas de flujo, de tamaño y forma que no tienen que especificarse, permite discernir con claridad la existencia de

una propiedad específica del medio poroso como es el tensor de tortuosidad. Así como la forma en que interviene dentro de las ecuaciones de balance promediadas, como se ve en la ecuación (II.3.30). Lo cual no es obvio en las ecuaciones promediadas de la otra forma como son la ecuación (II.1.47) o (II.2.5). Los alcances del análisis alterno, no se considera que se hayan podido valorar suficientemente en este trabajo. Una razón fue la falta de información sobre el problema tratado; lo cual también habría sido la limitación para el primer tratamiento; otra quizá más importante es la simplicidad en la relación asumida entre dicho tensor y las otras propiedades del medio poroso. Sin embargo los pocos resultados comprobables mostraron congruencia con observaciones experimentales. Aunque también quedó claro que aún hay trabajo que hacer para establecer la naturaleza del tensor de tortuosidad; tanto en lo referente a su estructura matemática (si puede o no limitarse a considerarlo diagonal), como en su relación con las propiedades del medio poroso - aunque finalmente puede tratarse como función de la porosidad, un análisis más detallado puede llevar a que sus componentes debieran describirse como función de otras propiedades del medio; contando con las relaciones área-porosidad y radio de poro-porosidad dadas por las ecuaciones (II.2.7) y (II.2.5) respectivamente, la función de la porosidad que se obtendría no sería tan simple como la asumida en este trabajo. También se necesita establecer el puente conceptual entre la descripción del medio usando dicho tensor, con la estructuras asumidas en la descripción de medios porosos, en modelos reportados anteriormente (Bhatia y Perlmutter, 1980; Gavalas y Kim, 1981; Sahimi, 1992).

Sobre los resultados del método del promedio volumétrico

Se ha presentado la derivación de un método analítico, de cálculo aproximado de factores de efectividad, consistente en la solución de una forma simplificada del problema de difusión-reacción planteado por la ecuación de balance de una pastilla catalítica. La simplificación se obtiene de una linearización de la ecuación de velocidad de reacción con respecto a la composición, que parte de una

aproximación en serie de Taylor alrededor de la velocidad de reacción existente en la superficie externa del catalizador.

Las soluciones alcanzadas, para las formas geométricas consideradas, tienen casi la misma forma algebraica que las obtenidas al tratar el caso de la cinética irreversible de primer orden. Con la diferencia de que al módulo de Thiele, que es el argumento para las funciones incluidas en las expresiones que se obtienen para la cinética irreversible de primer orden, se le modifica con un factor que depende de la forma algebraica de la cinética tratada.

El método es aplicable a cualquier cinética, ya que a diferencia de otros métodos sólo tienen que evaluarse las primeras derivadas de la ecuación cinética. No incluye solución de integrales para su aplicación, lo que en casos de expresiones complicadas obliga a recurrir a métodos numéricos, con la consecuente pérdida de información. Sin embargo cabe subrayar que la derivación presentada en este trabajo también tiene una validez limitada a la región en que aplica la condición de gradiente de concentración nulo en el centro de la partícula, como se muestra en la ec. (III.1.3).

Los ejemplos muestran que el error en la estimación del factor de efectividad crece con el número de Biot, lo mismo que con el módulo de Thiele, con este último sin rebasar un valor límite, mas allá del cual disminuye o permanece constante según la magnitud del número de Biot. En ausencia de resistencia externa, el error alcanza un valor máximo, sin incrementarse más sin importar cuanto crezca el módulo. Este valor límite es particular, esto es depende de la cinética y las condiciones de operación a las que se hace la evaluación. Es necesario en cada problema particular tener una idea de la precisión necesaria en la aplicación. Esto es, por ejemplo en el caso de un ejercicio de optimización, la gran ventaja de poder hacer más de mil pruebas con una aproximación, en el mismo tiempo en que se haría sólo una por un método riguroso, puede ser motivo suficiente para dar preferencia al método aproximado. Por otra parte, los resultados del ejemplo presentado en el Apéndice 3 muestran que la estimación de la concentración superficial adolece de un error máximo menor que el observado en el factor de efectividad correspondiente; del cual es consecuencia, ya que la aproximación se hace sobre la velocidad de reacción y

de esta se obtiene la expresión del factor de efectividad. Sin embargo, el error asociado a la concentración superficial siempre se observó monótonamente creciente con el módulo de Thiele y con el inverso del número de Biot. El error en la determinación de la concentración en el fluido, en su evolución dentro del reactor, muestra la misma magnitud que el observado en la estimación de la concentración superficial.

La facilidad de aplicación del método de aproximación obtenido aquí se demuestra en un caso como el ejemplo presentado en el Apéndice 3, para el que no hay otro posible método aproximado que sea aplicable además del desarrollado en este trabajo; esto debido a que la forma algebraica de la ecuación cinética no permite alcanzar, en forma analítica, la integral incluida en la evaluación del factor de efectividad en el método de Bischoff, o los métodos en él basados. Este ejemplo muestra también los mayores errores en la estimación de factores de efectividad observados en la aplicación del método, poco menores al 40 % (los errores observados en las otras aplicaciones realizadas no rebasaron el 15%); sin embargo, su consecuencia llevó a errores poco mayores del 10 % en la estimación de la concentración del componente clave a la salida del reactor; en números, donde se tuvieron (por el cálculo riguroso) $39.3 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ se estimaron 43.4×10^{-3} , y su aproximación ocupó menos de un milésimo del tiempo necesario para el cálculo riguroso; lo que da una idea del valor práctico del método.

El planteamiento de la aproximación, a partir de las ecuaciones de balance, es la razón de que el método proporcione información sobre las etapas intermedias; esto es composiciones y velocidades de reacción puntuales. La comparación con la información proporcionada por otros métodos (Wedel y Luss, 1980; Gottifredi y col., 1981) sugiere una clasificación equivalente a la que se hace entre los modelos globales y los de parámetros distribuidos. Donde el presente trabajo entraría en esta última categoría, y hasta donde se ha podido revisar en la literatura, es el único método analítico de estimación de factores de efectividad que entraría en esta clasificación.

Lo básico del planteamiento permite suponer que, en trabajos futuros, se puede extender a cualquier número de reacciones; algunos pasos en esta dirección se

muestran en el Apéndice 4. Llevando a su término y comprobando su aplicabilidad, la extensión a sistemas multireaccionantes, hasta donde se conoció de la literatura durante el desarrollo de este trabajo, colocaría a este método como la única aproximación disponible actualmente con aplicación a cualquier número de reacciones, con cualquier forma algebraica.

Sobre los resultados del análisis alterno

El análisis teórico de un problema bien reconocido, pero realmente poco explorado en este contexto, ciertamente requerirá de mucho más trabajo que el aquí presentado. Los planteamientos más conocidos sobre la desactivación de catalizadores con frecuencia caen en situaciones aparentemente contradictorias como ha sido si hay una relación entre la actividad y la cantidad de material depositado (Froment y Bischoff, 1990; Butt y Petersen, 1988). De lo cual solo se ha concluido que tal relación es compleja. La obtención experimental de datos apropiados para evaluar la desactivación, presenta tal dificultad que se ha considerado justificación suficiente para no buscar mayores complicaciones. Sin embargo, los problemas encontrados en las diferentes aplicaciones de procesos catalíticos han llevado a llamar la atención para una mayor penetración por parte de los análisis teóricos; esperando que proporcionen modelos representativos del proceso, para su uso como herramientas de análisis y diseño, con mayores posibilidades de interpretar sus predicciones dentro del contexto del medio tratado y los fenómenos que intervienen (Froment y Bischoff, 1990; Gianetto y Specchia, 1992).

Este trabajo ha presentado un tratamiento al caso de estudio del proceso de difusión-reacción, con una complejidad asociada, usando la misma base teórica utilizada cuando el problema se trata como tal, esto es, como un problema de difusión-reacción. La complejidad adicional de la formación de depósitos sólidos y el bloqueo producido por éstos no se ve bajo esta óptica, a nivel de planteamiento, como un problema insuperable y puede contribuir a disminuir las interpretaciones confusas que ha llevado el abordar el problema solo en uno de sus aspectos.

En este caso el problema se ha tratado en una forma relativamente rigurosa, sin embargo la complejidad del modelo resultante, no es significativamente mayor que el problema sin alteración del medio poroso tratado con el mismo rigor.

Las propiedades de los catalizadores porosos son relevantes en su funcionamiento. Esto es, una vez definidos los materiales que lo conforman:

- la actividad del catalizador depende del área interna disponible
- las velocidades globales de reacción dependen del transporte efectivo de masa y energía, y en consecuencia del tensor característico

Relaciones entre tales propiedades, con otras accesibles experimentalmente, son de utilidad en el análisis de procesos donde la estructura del catalizador va cambiando con el tiempo en operación. Aunque finalmente dependientes del proceso llevado a cabo en el interior del medio poroso, algunas relaciones se pudieron obtener a partir del planteamiento de la estructura del medio y sus cambios, independientemente del proceso (sección III.2). La relación entre área interna y porosidad - ecuación (III.2.7) - mostró concordancia con los datos disponibles (Figuras III.5 y III.6). La definición inferida para el tensor característico – ecuación (A2.2.29) – sugiere una estructura diagonal, con la expresión en dos dimensiones de la porosidad como componentes no nulos; sin embargo, detalles estructurales cuyos cambios tienen influencia en los cambios de área superficial y porosidad, parecen tener una influencia bastante más acentuada en los cambios de la difusividad efectiva (Figuras III.7 y III.8), que se evalúa a partir del tensor característico; y una relación lineal como la ecuación (III.2.15) – derivada de las ecuaciones. (III.2.12) y (A2.2.29) – no es adecuada. Así, se tiene una expresión satisfactoria relacionada con la actividad catalítica – la ecuación (III.2.7) – y una no satisfactoria relacionada con el transporte efectivo – la ecuación (III.2.15) - ambas dependientes de una propiedad, la porosidad, fácil de relacionar con las variables descriptivas del proceso efectuado dentro del medio poroso – ecuación (II.3.39).

Una vez identificado el tensor característico como “la propiedad que determina el espacio a través del cual el flujo puede darse”, se puede tratar en trabajos futuros de aprovechar el concepto de otra manera. Una posibilidad es la definición puntual del tensor, de lo cual algunos avances se presentan en el Apéndice 2, cuyos

primeros resultados confirman que los promedios de los elementos de la diagonal del tensor son iguales a la porosidad, pero no limita a que el tensor deba ser diagonal. Por lo que, sobre la misma línea, pueden explorarse otros enfoques que relacionen los componentes restantes con otras propiedades del medio.

CONCLUSIONES

Acerca del problema abordado aquí y los desarrollos presentados, las siguientes conclusiones se pueden extraer:

- 1) Existe una necesidad de modelos teóricamente fundamentados, dentro del campo de la desactivación de catalizadores. El análisis de sistemas multifásicos mediante conceptos desarrollados en matemáticas muestra ser una fuente que tiene mucho que aportar en este campo.
- 2) De la comparación entre la expresión práctica utilizada para evaluar el coeficiente de difusividad efectiva, y la obtenida usando el tensor característico derivado de este trabajo, se concluye que dicho tensor no puede ser diagonal; ya que los componentes de la diagonal del tensor son iguales a la porosidad, y la consecuencia del factor de tortuosidad utilizada en la expresión práctica queda fuera si no se considera la participación de los otros componentes del tensor. La comparación con los datos experimentales disponibles, referentes al cambio en la difusividad efectiva de un catalizador alterado por coquización, descarta que una dependencia lineal de la porosidad contenga la información determinante al evaluar los cambios sufridos por el tensor característico en un proceso de ensuciamiento.
- 3) Ya que la información experimental disponible, referente a la evolución por coquización de la estructura del catalizador, no contenía la información cinética correspondiente, el cambio en el tiempo de las propiedades comúnmente reportadas como características de los catalizadores (porosidad y área superficial) no pudo ser evaluada. Sin embargo, la relación entre tales propiedades derivada del concepto de la conformación geométrica del medio poroso, mediante la herramienta proporcionada por el análisis tensorial y la geometría diferencial, mostró una concordancia satisfactoria con los datos experimentales disponibles. De lo que se concluye que se pueden obtener relaciones entre cambios de propiedades del medio poroso, asociados a su estructura geométrica, que pueden ser satisfactorias e independientes del proceso que causa tales cambios; como la presentada en este trabajo.

4) Por no necesitar de integrales en su aplicación, la aproximación a los factores de efectividad reportada en este trabajo es la más simple de aplicar y, como se muestra en el ejemplo, la única que puede aplicarse en cualquier caso, al no tener limitación por la forma algebraica de la cinética, ya que sólo se requieren primeras derivadas; y por su origen en las ecuaciones de balance de masa, con posibilidad de extenderse a cualquier número de reacciones, con la sólo limitación de que la matriz coeficiente del vector de concentraciones sea similar a una matriz diagonal. Por lo que se puede considerar una herramienta de utilidad en simulación de procesos catalíticos. Los niveles de error en la aproximación varían con la forma específica de la forma algebraica de la cinética; sin embargo, generalmente se mantiene dentro de límites que permiten considerar útil este método.

REFERENCIAS

- Amundson N. R.; 1966. MATHEMATICAL METHODS IN CHEMICAL ENGINEERING. MATRICES AND THEIR APPLICATION. *Prentice-Hall*, Englewood Cliffs, N. J.
- Aris R.; 1965. A Normalization for the Thiele Modulus. *Ind. & Eng. Chem. Fundamentals*, **4**(2), 227 – 229.
- Aris R., 1969, ELEMENTARY CHEMICAL REACTOR ANALYSIS. *Prentice-Hall*, Englewood Cliffs, N. J.
- Aris R., 1975, THE MATHEMATICAL THEORY OF DIFFUSION AND REACTION IN PERMEABLE CATALYSTS. Vol. 1. *Clarendon Press*, Oxford.
- Aris R., 1989. VECTORS, TENSORS, AND THE BASIC EQUATIONS OF FLUID MECHANICS. *Dover*, N. Y.
- Baldi G., Goto S., Chow C. K., Smith J. M., 1974, Catalytic Oxidation of Formic Acid in Water. Intraparticle Diffusion in liquid-Filled Pores. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* **13**(4), 447-452.
- Baker R. T. K., 1991. In-Situ Electron Microscopy Studies of Catalyst Deactivation. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **68**(CATALYST DEACTIVATION 1991), 1-27.
- Bear J.; 1988. DYNAMICS OF FLUIDS IN POROUS MEDIA. *Dover*, New York, N. Y.
- Beeckman J. W.; 1990. Mathematical Description of Heterogeneous Materials. *Chemical Engineering Science*, **45**(8), 2603 – 2610.
- Bhatia S. K., Perlmutter D. D.; 1980. A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions. I. Isothermal Kinetic Control. *A. I. Ch. E. Journal*, **26**(3), 379 – 386
- Bird R. B., Stewart W. E. y Lightfoot E. N., 1960, TRANSPORT PHENOMENA, *John Wiley & Sons*, New York N. Y.
- Bird R. B., Stewart W. E. y Lightfoot E. N., 2002, TRANSPORT PHENOMENA 2nd Ed., *John Wiley & Sons*, New York N. Y.
- Bischoff K. B.; 1965. Effectiveness Factors for General Reaction Rate Forms. *A. I. Ch. E. Journal*, **11**(2), 351 – 355.

- Bogere M. N., Willis M. S.; 1993. Analysis of Diffusion/Dispersion and Mass Transfer Phenomena in Multiphase-Multicomponent Systems: Application to Heterogeneous Processes with Interfacial Effects. *Chemical Engineering Science*, **48**(6), 1019 – 1031.
- Burghadt A., Patzek T. W.; Mass and energy transport in porous, granular catalysts in multicomponent and multireaction systems. *International Chemical Engineering*, **23**(4), 739 – 751.
- Burghardt A., Kubaczka A., 1996, Generalization of the effectiveness factor for any shape of a catalyst pellet. *Chem. Eng. Process.* **35**(1), 65-74.
- Butt J. B.; 1980. REACTION KINETICS AND REACTOR DESIGN. *Prentice-Hall*, Englewood Cliffs, New Jersey
- Butt J. B. y Petersen E. E., 1988, ACTIVATION, DEACTIVATION, AND POISONING OF CATALYSTS, *Academic Press, Inc.*, San Diego.
- Carbonell R. G. Y Whitaker S., 1984, Heat and mass transfer in porous media, en FUNDAMENTALS OF TRANSPORT PHENOMENA IN POROUS MEDIA, editado por Bear J. Y Corapcioglu M. Y., *Martinus Nijhoff Publishers*, Dordrecht, The Netherlands.
- Chang H. C.; 1982. Multi-Scale Analysis of Effective Transport in Periodic Heterogeneous Media. *Chem. Eng. Commun.*, **15**, 83 – 91.
- Churchill S. W., 1977, A Generalized Expression for the Effectiveness Factor of Porous Catalyst Pellets. *AIChE J.* **23**(2), 208-210.
- R. Courant, John F.; 1978. INTRODUCCIÓN AL CÁLCULO Y AL ANÁLISIS MATEMÁTICO. Vol. 2; *Limusa*, México
- Daz M., Ellenrieder C., Gonzo E. E., 1995, Estimation of Effectiveness Factors in Heterogeneous Biocatalist. Systems with Non-uniform Enzyme Distribution. *Lat Am. Appl. Res.* **25**(2), 105-109
- De Jong K. P., Kuipers H. P. C. E., Van Veen J. A. R., 1991. Topology of Coke Deposits in Spent heavy Oil processing Catalysts. A quantitative X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**(CATALYST DEACTIVATION 1991), 289-296.

- Delmon B., 1997. Solid State Reactions in Catalysts: An Approach to Real Active Systems and their Deactivation. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **111**(CATALYST DEACTIVATION 1997), 39 – 51.
- Doraiswami I. K., Sharma M. M.; 1984. HETEROGENEOUS REACTIONS: ANALYSIS, EXAMPLES, AND REACTOR DESIGN. Vol. 1. *John Wiley & Sons*, New York, N. Y.
- Elvin F. J.; 1991. FCC Catalyst Demetallization. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**(CATALYST DEACTIVATION 1991), 803 – 805.
- Evans R. B., Watson G. M., Mason E. A.; 1961. Gaseous Diffusion in Porous Media at Uniform Pressure. *J. Chem. Phys.* **35**(6), 2076 – 2083.
- Froment G. F., Bischoff K. B., 1990. CHEMICAL REACTOR ANALYSIS AND DESIGN. 2nd Ed. *Wiley*, Singapur.
- Gates B. C., Katzer J. R., Schuit G. C. A., 1979, CHEMISTRY OF CATALYTIC PROCESSES. *McGraw-Hill*, New York.
- Gavalas G. R., Kim S.; 1981. Periodic Capillary models of Diffusion in Porous Solids. *Chem. Eng. Sci.*, **36**(7), 1111 - 1122
- Gianetto A. y Specchia V., 1992, Trickle bed reactors: state of art and perspectives. *Chem. Eng. Sci.*, **47**(13/14), 3197-3213.
- Gonzo E. E., Gottifredi J. C., Lemcoff N., 1983, Effectiveness Factor and Selectivity Estimation for a Parallel Reaction System. *Chem. Eng. Sci.* **38**(6), 849-854.
- Gonzo E. E., Gottifredi J. C., Romero L. C., 1988, Effectiveness Factors and Selectivity for Parallel Catalytic Reactions with Langmuir-Hinshelwood Kinetics. *Chem Eng. Sci.* **43**(6), 1410-1413
- Gonzo E. E., Morales G. V., 1991, Reactor Simulation using a New Analytical Effectiveness Factor Estimation, Comparison with the Rigorous Numerical Results. *Lat Am. Res.* **21**(3), 125-128.
- Goto S., Ito H., 1990 , Approximate Solutions of Effectiveness Factor Based on Bulk Conditions, *Can J. Chem Eng.*, **68**(feb), 167-170.

- Gottifredi J. C., Gonzo E. E., Quiroga O. D., 1981, Isothermal Effectiveness Factor-I. Analytical Expression for Single Reaction with Arbitrary Kinetics. Slab Geometry. *Chem. Eng. Sci.* **36**, 705-711.
- Gray, W. G., 1975, A derivation of the equations for multiphase transport, *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 229 – 233.
- Gray W. G., Hassanizadeh S. M.; 1989. Averaging Theorems and Averaged Equations for Transport of Interface Properties in Multiphase Systems. *Int. J. Multiphase Flow*, **15**(1), 81 – 95.
- Hsu H. W., Bird R. B.; 1960. Multicomponent Diffusion Problems. *A. I. Ch. E. Journal*, **6**(3), 516 – 524.
- Korsten H., Hoffmann U.; 1996. Three-Phase Reactor Model for Hydrotreating in Pilot Trickle-Bed Reactors. *A. I. Ch. E. Journal*, **42**(5), 1350 – 1360.
- Lipschutz M. M.; 1969. THEORY AND PROBLEMS OF DIFFERENTIAL GEOMETRY. *McGraw-Hill*, New York.
- Marroquín J. O., Ochoa J. A. y Viveros T., 1996, An approximate method to evaluate effectiveness factors, *Proc CHISA congress*, paper B5.2
- Marroquín de la Rosa J. O.; 1995. Sobre la simplificación estequiométrica a los balances de masa individuales. *Revista de la Sociedad Química de México*, **39**(6), 435 – 439.
- Masamune S., Smith J. M.; 1966. Performance of Fouled Catalyst Pellets. *A. I. Ch. E. Journal*, **12**(2), 384 – 394.
- Modell M., Reid R. C.; 1974. THERMODYNAMICS AND ITS APPLICATIONS. *Prentice-Hall*, Englewood Cliffs, New Jersey
- Mohanty S., Saraf D. N., Kunzru D., 1990, Hydrotreating: a Review. *Erdoel und Kohle - Erdgas - Petrochem.*, **43**(9), 359 - 363.
- Muegge B., Massoth F. E., 1991. Comparison of Hydrotreating Catalyst Deactivation by Coking with Vacuum Gas Oil vs. Anthracene. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**(CATALYST DEACTIVATION 1991), 297 – 304.
- Muegge B. D., Massoth F. E.; 1991. Basic Studies of Deactivation of Hydrotreating Catalysts with Anthracene. *Fuel Processing Technology*, **29**(1), 19 – 30.

- Nilsson P., Massoth F. E. y Otterstedt J. E., 1986, Catalytic cracking of heavy vacuum gas oil, *Appl. Catal.*, **26**, 175-189
- Ochoa-Tapia J. A., Del Rio J. A., Whitaker S.; 1993. Bulk and Surface Diffusion in Porous Media: An Application of the Surface Averaging Theorem. *Chemical Engineering Science*, **48**(11), 2061 – 2082.
- Ochoa-Tapia J. A., Stroeve P., Whitaker S.; 1994. Diffusive Transport in Two-Phase Media: Spatially Periodic Models and Maxwell's Theory for Isotropic and Anisotropic Systems. *Chemical Engineering Science*, **49**(5), 709 – 726.
- Parera J. M.; 1991. Deactivation and Regeneration of Pt-Re/Al₂O₃ Catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**(CATALYST DEACTIVATION 1991), 103 – 110.
- Petersen E. E.; 1965a. CHEMICAL REACTION ANALYSIS. *Prentice-Hall*, Englewood Cliffs, New Jersey
- Petersen E. E.; 1965b. A General Criterion for Diffusion Influenced Chemical Reactions in Porous Solids. *Chemical Engineering Science*, **20**, 587 – 591.
- Prasher B. D., Gabriel G. A., Ma Y. H.; 1978. Catalyst Deactivation by Pore Structure Changes. The Effect of Coke and Metal Depositions on Diffusion Parameters. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17**(3), 266 – 269.
- Quann R. J., Ware R. A., Hung C. W. y Wei J., 1988, Catalytic hydrodemetallation of petroleum, *Adv. Chem. Eng.*, **14**, 95 – 259.
- Reid R. C., Prausnitz J. M. y Poling B. E., 1987, THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS, 4^a Ed., *McGraw-Hill*, Singapur.
- Reyes S., Jensen K. F.; 1985. Estimation of Effective Transport Coefficients in Porous Solids Based on Percolation Concepts. *Chemical Engineering Science*, **40**(9), 1723 – 1734.
- Rothfeld L. B.; 1963. Gaseous Counterdiffusion in Catalyst Pellets. *A. I. Ch. E. Journal*, **9**(1), 19 – 24.
- Ryan D., Carbonell R. G. y Whitaker S., 1981, A theory of diffusion and reaction in porous media, *AIChE Symp. Ser.*, **77**(202), 46 - 62
- Sahimi M.; 1992. APPLICATIONS OF PERCOLATION THEORY. *Taylor & Francis*, London, U. K.

- Satterfield C. N.; 1996. HETEROGENEOUS CATALYSIS IN INDUSTRIAL PRACTICE. 2nd Ed., *Krieger*, Malabar, Florida.
- Satterfield C. N., 1970, MASS TRANSFER IN HETEROGENEOUS CATALYSIS. *M.I.T. Press*, Massachusetts.
- Scott D. S., Dullien F. A. L.; 1962. Diffusion of Ideal Gases in Capillaries and Porous Solids. *A. I. Ch. E. Journal.*, **8**(1), 113 – 117.
- Simpson H. D., 1991. Implications of Analysis of Resid Demetallation Catalyst. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**(CATALYST DEACTIVATION 1991), 265-272.
- Slattery J. C.; 1999. ADVANCED TRANSPORT PHENOMENA. *Cambridge University Press*, Cambridge, U. K.
- Slattery J. C.; 1990. INTERFACIAL TRANSPORT PHENOMENA. *Springer-Verlag*, New York
- Slattery J. C., Lin C. Y.; 1978. Fick's first law compared with the Stefan-Maxwell equation in describing constant evaporating mixtures. *Chem. Eng. Commun.*, **2**, 245 – 247.
- Slattery J. C.; 1972. MOMENTUM, ENERGY, AND MASS TRANSFER IN CONTINUA. *McGraw-Hill Kogakusha*, Tokyo, Japón.
- Soria A., De Lasa H. I.; 1991. Averaged Transport Equations for Multiphase Systems with Interfacial Effects. *Chemical Engineering Science*, **46**(8), 2093 – 2111.
- Toor H. L.; 1964. Solution of the Linearized Equations of Multicomponent Mass Transfer: I. *A. I. Ch. E. Journal*, **10**(4), 448 – 455.
- Taylor R., Krishna R.; 1993. MULTICOMPONENT MASS TRANSFER. *John Wiley & Sons*, New York, N. Y.
- Valdman B., Hughes R., 1976, A Simple Method of Calculating Effectiveness Factors for Heterogeneous Catalytic Gas-Solid Reactions. *AIChE J.* **22**(1), 192-194.
- Vanrysselberghe V., Froment G. F., 1996. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on a CoMo/Al₂O₃ Catalyst: Reaction Network and Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**(10), 3311 - 3318.

- Wakao N., Smith J. M.; 1962. Diffusion in Catalyst Pellets. *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 825 – 834.
- Wedel S., Luss D., 1980, A Rational Approximation of the Effectiveness Factor. *Chem. Eng. Commun.* Vol 7. 245-259.
- Weekman V. W., 1976, HYDROPROCESSING REACTION ENGINEERING. *Chem. React. Eng. Proc. Int. Symp. 4th*, 615 - 646.
- Westerterp K. R., Van Swaaij W. P. M., Beenackers A. A. C. M.; 1990. CHEMICAL REACTOR DESIGN AND OPERATION. *Wiley*, Chichester, U. K.
- Whitaker S., Cassano A. E.; 1986. CONCEPTS AND DESIGN OF CHEMICAL REACTORS. *Gordon and Breach Science Publishers*; New York, N. Y.
- Whitaker S., 1992, The species mass jump condition at a singular surface, *Chem. Eng. Sci.*, **47**(7), 1677-1685.
- Wilkinson J. H.; 1999. THE ALGEBRAIC EIGENVALUE PROBLEM. *Oxford University Press*; Oxford, Great Britain.
- Wiwel P., Zeuthen P., Jacobsen A. C., 1991. Initial Coking and Deactivation of Hydrotreating Catalysts by Real Feeds. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**(CATALYST DEACTIVATION 1991), 257-264.
- Yin Q., Li S., 1995a, Approximate Analytical Solutions of Effectiveness Factors for Parallel Catalytic Reactions. *Chem Eng. J.* **59**(2), 161-167.
- Yin Q., Li S., 1995b, Rational Approximation of the Overall Effectiveness Factor for the Gas-Liquid-Solid Phase Catalytic Reaction, *Ind. Eng. Chem Res.* **34**(11), 3771- 3776.

NOMENCLATURA

Los vectores con un significado físico como son la velocidad y el vector normal se representan por minúsculas en negritas, a excepción del vector transferencia de masa, que se ha visto ser costumbre representarlo en negrita mayúscula “**N**”, los tensores se representan en mayúsculas negritas.

| | |
|-------------------|---|
| $a_{\beta\sigma}$ | Area superficial interfásial por unidad de volumen |
| A | Area |
| C | Curva formada por la intersección del área interfásial con el área que delimita al elemento de volumen |
| | Concentración molar |
| \mathbf{d} | Vector unitario en la dirección de $\nabla\tilde{\rho}_k^\beta$ |
| D_k^β | Coefficiente de difusión molecular del compuesto “ k ” en la fase β |
| \mathbf{e} | Vector base en coordenadas cartesianas |
| \mathbf{f} | Vector variable de cerradura, asociado al gradiente de la concentración promedio |
| H | Curvatura media de la superficie |
| \mathbf{I} | Tensor identidad |
| \mathbf{j} | Flux difusivo másico |
| J | Jacobiano en el elemento diferencial de volumen |
| \mathbf{J} | Flux difusivo molar |
| \bar{K} | Matriz diagonal cuyos elementos no-cero son los coeficientes de distribución entre las fases: fluida e interfase |
| l | Distancia característica a nivel del radio del poro. Correspondiente a la distancia necesaria para detectar cambios en las propiedades puntuales. Longitud de arco de la curva C |
| L | Distancia característica a nivel de la partícula de catalizador. Correspondiente a la distancia necesaria para detectar cambios en las propiedades promedio |
| μ | Vector normal a la curva C |

| | |
|-------------------------------|--|
| M_k | Peso molecular del componente “ k ” |
| $\mathbf{n}_{\beta\sigma}$ | Vector unitario perpendicular a la superficie interfasial, dirigido de la fase “ β ” a la fase “ σ ” |
| \mathbf{N} | Flujo másico por unidad de área |
| \mathbf{p} | Vector unitario en la dirección de $\nabla\langle\rho_k^\beta\rangle^\beta$ |
| \mathbf{r} | Vector de posición |
| r | Velocidad de reacción |
| R | Velocidad de reacción |
| R_p | Radio de poro |
| S | Area cerrada que delimita al elemento de volumen |
| s | Variable de cerradura, asociada a la velocidad de reacción |
| s | Longitud de arco |
| S_V | Area interfasial por unidad de volumen |
| \mathbf{T} | Tensor característico del medio poroso, igual al producto de la porosidad por el tensor de tortuosidad; en la sección II.3 tensor de tortuosidad |
| t | tiempo |
| V | Volumen |
| \mathbf{v} | Velocidad |
| \mathbf{w} | Vector velocidad de desplazamiento de la interfase $\beta-\sigma$ |
| ζ | Fuente de la propiedad Ψ por unidad de masa |
| ε | Porosidad |
| ν_k | Coeficiente estequiométrico del componente “ k ” |
| ρ_c | Masa de catalizador por unidad de volumen de partícula |
| $\rho_k^\beta, \rho_k^\sigma$ | Concentración másica puntual del componente “ k ” en la fase β y en la fase σ respectivamente |
| Σ | Área interfasial |
| ϕ | Flux de la propiedad Ψ |
| Φ | Fuente de cambio |
| χ | Propiedad Ψ por unidad de masa |

ψ Variable de cerradura independiente de los términos fuente.
Propiedad intensiva Ψ por unidad de volumen o de área.

Ψ Propiedad extensiva

APÉNDICES

APÉNDICE 1. BASES A PARTIR DEL ANÁLISIS TENSORIAL

Conceptos de área y volumen

Del elemento diferencial de volumen

$$\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^1} \bullet \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^2} \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^3} du^1 du^2 du^3 = J du^1 du^2 du^3 \quad (\text{A1.1})$$

Se tiene que para el jacobiano de la transformación

$$\begin{aligned} \frac{dJ}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^1} \right) \bullet \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^2} \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^3} + \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^1} \bullet \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^2} \right) \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^3} \\ &+ \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^1} \bullet \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^2} \times \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^3} \right) \end{aligned} \quad (\text{A1.2})$$

Considerando que el orden de derivación no altera el resultado, se tiene

$$\begin{aligned} \frac{dJ}{dt} &= \frac{\partial}{\partial u^1} \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) \bullet \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^2} \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^3} + \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^1} \bullet \frac{\partial}{\partial u^2} \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^3} \\ &+ \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^1} \bullet \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^2} \times \frac{\partial}{\partial u^3} \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) \end{aligned} \quad (\text{A1.3})$$

En forma equivalente

$$\begin{aligned} \frac{dJ}{dt} &= \frac{\partial}{\partial u^1} \left(\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^i} \frac{du^i}{dt} \right) \bullet \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^2} \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^3} + \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^1} \bullet \frac{\partial}{\partial u^2} \left(\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^j} \frac{du^j}{dt} \right) \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^3} \\ &+ \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^1} \bullet \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^2} \times \frac{\partial}{\partial u^3} \left(\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^k} \frac{du^k}{dt} \right) \end{aligned} \quad (\text{A1.4})$$

Utilizando las definiciones de los vectores de la base natural (Slattery, 1999)

$$\begin{aligned} \frac{dJ}{dt} &= \frac{\partial}{\partial u^1} \left(\mathbf{g}_i \frac{du^i}{dt} \right) \bullet \mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3 + \mathbf{g}_1 \bullet \frac{\partial}{\partial u^2} \left(\mathbf{g}_j \frac{du^j}{dt} \right) \times \mathbf{g}_3 \\ &+ \mathbf{g}_1 \bullet \mathbf{g}_2 \times \frac{\partial}{\partial u^3} \left(\mathbf{g}_k \frac{du^k}{dt} \right) \end{aligned} \quad (\text{A1.5})$$

Con la introducción de la definición de los símbolos de Christoffel de segunda clase (Slattery; 1999), el desarrollo de términos lleva a la expresión

$$\begin{aligned}
\frac{dJ}{dt} &= \left\{ \begin{matrix} m \\ 1 \end{matrix} \right\} \frac{du^i}{dt} \mathbf{g}_m \bullet \mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3 + \frac{\partial}{\partial u^1} \left(\frac{du^i}{dt} \right) \mathbf{g}_i \bullet \mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3 \\
&+ \left\{ \begin{matrix} n \\ 2 \end{matrix} \right\} \frac{du^j}{dt} \mathbf{g}_1 \bullet \mathbf{g}_n \times \mathbf{g}_3 + \frac{\partial}{\partial u^2} \left(\frac{du^j}{dt} \right) \mathbf{g}_1 \bullet \mathbf{g}_j \times \mathbf{g}_3 \\
&+ \left\{ \begin{matrix} p \\ 3 \end{matrix} \right\} \frac{du^k}{dt} \mathbf{g}_1 \bullet \mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_p + \frac{\partial}{\partial u^3} \left(\frac{du^k}{dt} \right) \mathbf{g}_1 \bullet \mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_k
\end{aligned} \tag{A1.6}$$

Lo que lleva al siguiente resultado

$$\frac{dJ}{dt} = J \left[\left\{ \begin{matrix} m \\ m \end{matrix} \right\} \frac{du^i}{dt} + \frac{\partial}{\partial u^k} \left(\frac{du^k}{dt} \right) \right] = J \nabla \bullet \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) \tag{A1.7}$$

De esta manera se puede demostrar el teorema del transporte que es

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \iiint_V \varphi J du^1 du^2 du^3 &= \iiint_V \left\{ \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \nabla \varphi \bullet \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \varphi \frac{1}{J} \frac{dJ}{dt} \right\} J du^1 du^2 du^3 \\
&= \iiint_V \left\{ \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \nabla \bullet \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \varphi \right) \right\} J du^1 du^2 du^3
\end{aligned} \tag{A1.8}$$

Aplicando el teorema de la divergencia se tiene

$$\frac{d}{dt} \iiint_V \varphi J du^1 du^2 du^3 = \iiint_V \frac{\partial \varphi}{\partial t} J du^1 du^2 du^3 + \oiint_A \varphi \frac{d\mathbf{r}}{dt} \bullet d\mathbf{A} \tag{A1.9}$$

Un caso particular de interés se tiene cuando el argumento φ es una constante, de donde resulta

$$\frac{d}{dt} \iiint_V J du^1 du^2 du^3 = \oiint_A \frac{d\mathbf{r}}{dt} \bullet d\mathbf{A} \tag{A1.10}$$

El elemento diferencial de área se define como el vector

$$d\mathbf{A} = \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^1} \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^2} du^1 du^2 = \mathbf{g}_1 \times \mathbf{g}_2 du^1 du^2 \tag{A1.11}$$

Del jacobiano de la transformación, dado por el elemento de volumen, se tiene

$$J = \mathbf{g}_1 \bullet \mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3 = \mathbf{g}_2 \bullet \mathbf{g}_3 \times \mathbf{g}_1 = \mathbf{g}_3 \bullet \mathbf{g}_1 \times \mathbf{g}_2 \tag{A1.12}$$

De donde el elemento de área

$$d\mathbf{A} = J \frac{\mathbf{g}_1 \times \mathbf{g}_2}{\mathbf{g}_3 \cdot \mathbf{g}_1 \times \mathbf{g}_2} du^1 du^2 = J \mathbf{g}^3 du^1 du^2 \quad (\text{A1. 13})$$

Así, el vector normal a la superficie es el recíproco (Aris, 1989) del tercero de la base natural. Dada la equivalencia

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{du^i}{dt} \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^i} = \frac{du^i}{dt} \mathbf{g}_i \quad (\text{A1. 14})$$

De donde el elemento de volumen cambia con la razón siguiente

$$\frac{d}{dt} \iiint_V J du^1 du^2 du^3 = \iiint_A \frac{du^3}{dt} J du^1 du^2 \quad (\text{A1. 15})$$

La magnitud del elemento de área es

$$dA = \sqrt{d\mathbf{A} \cdot d\mathbf{A}} = J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2 = \frac{J}{h_3} du^1 du^2 \quad (\text{A1. 16})$$

Que es una definición equivalente a la longitud de arco de una curva

En este caso se tiene que la razón de cambio del área que limita al elemento de volumen es

$$\frac{d}{dt} \iint_A \frac{J}{h_3} du^1 du^2 = \iint_A \left[\frac{1}{J} \frac{dJ}{dt} - \frac{1}{h_3} \frac{dh_3}{dt} \right] \frac{J}{h_3} du^1 du^2 \quad (\text{A1. 17})$$

De otra manera

$$\frac{d}{dt} \iint_A J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2 = \iint_A \left[\frac{1}{J} \frac{dJ}{dt} + \frac{1}{\sqrt{g^{33}}} \frac{d}{dt} (\sqrt{g^{33}}) \right] J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2 \quad (\text{A1. 18})$$

Para la cual se tiene la equivalencia

$$\frac{d}{dt} \iint_A J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2 = \iint_A \left\{ \nabla \cdot \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) - \frac{1}{g^{33}} \left[\mathbf{g}^3 \cdot \nabla \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) \cdot \mathbf{g}^3 \right] \right\} J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2 \quad (\text{A1. 19})$$

o

$$\frac{d}{dt} \iint_A J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2 = \iint_A \left\{ \nabla \cdot \mathbf{v}^s - \frac{1}{g^{33}} \left[\mathbf{g}^3 \cdot \nabla \mathbf{v}^s \cdot \mathbf{g}^3 \right] \right\} J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2 \quad (\text{A1. 20})$$

O en forma equivalente

$$\frac{d}{dt} \iint_A J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2 = \iint_A \{ \nabla \mathbf{v}^S : [\mathbf{I} - \mathbf{g}^3 \mathbf{g}^3] \} J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2 \quad (\text{A1. 21})$$

Que además es equivalente a

$$\frac{d}{dt} \iint_A J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2 = \iint_A \nabla_s \bullet \mathbf{v}^S J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2 \quad (\text{A1. 22})$$

Esta última expresión se puede considerar formada de dos partes, la correspondiente al componente tangente a la superficie y la correspondiente a la normal a ésta.

$$\frac{d}{dt} \iint_A J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2 = \iint_A \nabla_s \bullet \mathbf{v}_S^S J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2 + \iint_A \nabla_s \bullet \mathbf{v}_N^S J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2 \quad (\text{A1. 23})$$

Que es equivalente a

$$\frac{d}{dt} \iint_A J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2 = \iint_A \nabla_s \bullet \mathbf{v}_S^S J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2 + \iint_A 2H \mathbf{v}_N^S J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2 \quad (\text{A1. 24})$$

Ya que

$$\iint_A 2H \mathbf{v}_N^S J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2 = \frac{\iint_A 2H \mathbf{v}_N^S J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2}{\iint_A J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2} \iint_A J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2 \quad (\text{A1. 25})$$

Se tiene

$$\iint_A 2H \mathbf{v}_N^S J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2 = \langle \langle 2H \mathbf{v}_N^S \rangle \rangle A \quad (\text{A1. 26})$$

De donde

$$\frac{dA}{dt} = \iint_A \nabla_s \bullet \mathbf{v}_S^S J \sqrt{g^{33}} du^1 du^2 + \langle \langle 2H \mathbf{v}_N^S \rangle \rangle A \quad (\text{A1. 27})$$

Sobre la relación entre las evaluaciones de área y volumen

Se parte de un sistema de coordenadas definido de manera tal que las superficies de pared y transversal de un poro se obtienen a partir de la manipulación de un par de variables. Esto es:

$$A_\Sigma = \iint \left(\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w^1} \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w^2} \bullet \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w^1} \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w^2} \right)^{1/2} dw^1 dw^2 = \iint |J^*| \sqrt{g^{33}} dw^1 dw^2 \quad (\text{A1. 28})$$

$$S = \iint \left(\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w^1} \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w^3} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w^1} \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w^3} \right)^{1/2} dw^1 dw^3 = \iint |J^*| \sqrt{g^{22}} dw^1 dw^3 \quad (\text{A1. 29})$$

En la evaluación del volumen, se puede determinar su relación con alguna de las áreas anteriores de la manera siguiente

$$\begin{aligned} V &= \iiint \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w^i} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w^j} \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w^k} dw^i dw^j dw^k = \iiint \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j \times \mathbf{g}_k dw^i dw^j dw^k \\ &= \iiint \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}^i J^* dw^i dw^j dw^k = \iiint \mathbf{g}_i \cdot \frac{\mathbf{g}^i}{\sqrt{g^{ii}}} J^* \sqrt{g^{ii}} dw^j dw^k dw^i \\ &= \iiint \mathbf{g}_i \cdot \hat{\mathbf{g}}^i J^* \sqrt{g^{ii}} dw^j dw^k dw^i = \pm \int \langle \langle \mathbf{g}_i \cdot \hat{\mathbf{g}}^i \rangle \rangle \left(\iint |J^*| \sqrt{g^{ii}} dw^j dw^k \right) dw^i \quad (\text{A1. 30}) \end{aligned}$$

donde se usa la definición siguiente

$$\langle \langle \mathbf{g}_i \cdot \hat{\mathbf{g}}^i \rangle \rangle = \frac{\iint \mathbf{g}_i \cdot \hat{\mathbf{g}}^i J^* \sqrt{g^{ii}} dw^j dw^k}{\left(\iint |J^*| \sqrt{g^{ii}} dw^j dw^k \right)} \quad (\text{A1. 31})$$

En el caso en el que el sistema coordenado se elija de manera que los productos vectoriales que intervienen tengan siempre una orientación a derechas, se tendría siempre el valor positivo de la integral resultante en la evaluación del volumen en base al barrido del área.

Relación entre la geometría considerada para la descripción del poro y la considerada para el análisis del elemento de volumen.

Se considera el componente del área transversal de los poros en una de las direcciones principales del sistema utilizado para el análisis del elemento de volumen

$$\begin{aligned} A_i|_{u^i} &= \left(\sum_P \iint_{S_p} \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w^1} \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w^2} \cdot \hat{\mathbf{g}}_i dw^1 dw^2 \right)_{u^i} = \left(\sum_P \iint_{S_p} \mathbf{g}_1 \times \mathbf{g}_2 \cdot \hat{\mathbf{g}}_i dw^1 dw^2 \right)_{u^i} \\ &= \left(\sum_P \iint_{S_p} \mathbf{g}^3 \cdot \hat{\mathbf{g}}_i J^* dw^1 dw^2 \right)_{u^i} = \left(\sum_P \iint_{S_p} \hat{\mathbf{g}}^3 \cdot \hat{\mathbf{g}}_i J^* \sqrt{g^{33}} dw^1 dw^2 \right)_{u^i} \end{aligned}$$

$$= \left(\sum_p \langle \langle \mathbf{g}^3 \cdot \mathbf{g}_i \rangle \rangle_p \iint_{S_p} J^* \sqrt{g^{33}} dw^1 dw^2 \right)_{u^i} = \left(\sum_p \iint_{a_p} J \sqrt{g^{ii}} du^j du^k \right)_{u^i} \quad (\text{A1. 32})$$

Este resultado muestra que el área disponible para la incidencia del flujo en la superficie que limita al elemento de volumen, es la suma de los productos de cada área transversal de poro por el promedio del coseno del ángulo formado por la normal a dicha área y la dirección principal considerada en la descripción del elemento de volumen. La magnitud de dichas áreas y las direcciones asociadas se consideran independientes unas de otras, por lo que es conveniente representar el área neta de incidencia para el flujo, como el resultado de integrar una función de distribución dependiente del tamaño del área transversal del poro y del ángulo asociado. La idea se podría expresar de la siguiente manera:

$$A|_{u^i} = \int_0^\infty \int_0^\pi f_i(\mathbf{r}, s, \theta) d\theta ds \quad (\text{A1. 33})$$

El volumen de los poros contenidos en el elemento de volumen analizado, puede obtenerse de una manera alterna, mediante los conceptos expresados en las ecuaciones (A1.30) y (A1.32). Esto es, de la intersección del área que delimita al elemento de volumen analizado con el volumen de cada poro, se obtiene el área descrita por la ecuación (A1.32), la cual al desplazarse sobre la dirección principal considerada, (en este caso la dirección "i"), describe el volumen de los poros que, de acuerdo a la ecuación (A1.30), se obtienen como

$$V_p = \int \left(\sum_p \langle \langle \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}^i \rangle \rangle_p \langle \langle \mathbf{g}^3 \cdot \mathbf{g}^i \rangle \rangle_p \iint_{S_p} J^* \sqrt{g^{33}} dw^1 dw^2 \right) du^i \quad (\text{A1. 34})$$

APÉNDICE 2. ANÁLISIS DEL FLUJO EN MEDIOS POROSOS EN COORDENADAS GENERALIZADAS

A.2.1. Sistema en estudio

El elemento de volumen considerado para el análisis es

$$\Delta V = \iiint_W J \, du^1 du^2 du^3 \quad (\text{A2.1. 1})$$

$$= \frac{\iiint_W J \, du^1 du^2 du^3}{\iiint_W du^1 du^2 du^3} \iiint_W du^1 du^2 du^3 \quad (\text{A2.1. 2})$$

$$= \bar{J} \iiint_W du^1 du^2 du^3 \quad (\text{A2.1. 3})$$

$$= \bar{J} \int_{u^k}^{u^k + \Delta u^k} \left[\iint_{\Omega_k} du^m du^n \right]_{u^k} du^k \quad (\text{A2.1. 4})$$

$$= \bar{J} \frac{\int_{u^k}^{u^k + \Delta u^k} \left[\iint_{\Omega_k} du^m du^n \right]_{u^k} du^k}{\int_{u^k}^{u^k + \Delta u^k} du^k} \int_{u^k}^{u^k + \Delta u^k} du^k \quad (\text{A2.1. 5})$$

$$= \bar{J} \left\langle \iint_{\Omega_k} du^m du^n \right\rangle \int_{u^k}^{u^k + \Delta u^k} du^k \quad (\text{A2.1. 6})$$

$$= \bar{J} \left\langle \iint_{\Omega_k} du^m du^n \right\rangle \Delta u^k \quad ; \quad m \neq n \neq k \neq m \quad ; \quad k, m, n = 1, 3 \quad (\text{A2.1. 7})$$

A2.2 Análisis local del proceso de difusión-reacción en dos fases

El balance de masa individual en general expresado como

$$\begin{aligned} \{ \text{entrada} \} + \{ \text{generación} \} &= \{ \text{salida} \} + \left\{ \begin{array}{l} \text{transferencia} \\ \text{interfasial} \end{array} \right\} \\ + \{ \text{acumulación} \} & \quad (\text{II.3. 1}) \end{aligned}$$

Tiene los términos definidos, para cada componente de la fase fluida, de la siguiente manera

$$\{ entrada \} = \sum_{k=1}^3 \sum_{j=1}^{por} \left(\iint_{\varpi_{k,j}} \mathbf{N}_{\langle i \rangle} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^m} \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^n} du^m du^n \right)_{u^k} \quad (\text{A2.2. 1})$$

$$= \sum_{k=1}^3 \sum_{j=1}^{por} \left(\iint_{\varpi_{k,j}} \mathbf{N}_{\langle i \rangle} \cdot \mathbf{g}_m \times \mathbf{g}_n du^m du^n \right)_{u^k} \quad (\text{A2.2. 2})$$

$$= \sum_{k=1}^3 \sum_{j=1}^{por} \left(\iint_{\varpi_{k,j}} \mathbf{N}_{\langle i \rangle} \cdot \mathbf{g}^k J du^m du^n \right)_{u^k} \quad (\text{A2.2. 3})$$

$$= \sum_{k=1}^3 \sum_{j=1}^{por} \left(\iint_{\varpi_{k,j}} \mathbf{N}_{\langle i \rangle} \cdot \frac{\mathbf{g}^k}{\sqrt{\mathbf{g}^{kk}}} J \sqrt{\mathbf{g}^{kk}} du^m du^n \right)_{u^k} \quad (\text{A2.2. 4})$$

$$= \sum_{k=1}^3 \sum_{j=1}^{por} \left(\iint_{\varpi_{k,j}} \frac{N_{\langle i \rangle}^k}{\sqrt{\mathbf{g}^{kk}}} J \sqrt{\mathbf{g}^{kk}} du^m du^n \right)_{u^k} \quad (\text{A2.2. 5})$$

$$= \sum_{k=1}^3 \left(\frac{\sum_{j=1}^{por} \iint_{\varpi_{k,j}} \frac{N_{\langle i \rangle}^k}{\sqrt{\mathbf{g}^{kk}}} J \sqrt{\mathbf{g}^{kk}} du^m du^n}{\sum_{j=1}^{por} \iint_{\varpi_{k,j}} J \sqrt{\mathbf{g}^{kk}} du^m du^n} \times \frac{\sum_{j=1}^{por} \iint_{\varpi_{k,j}} J \sqrt{\mathbf{g}^{kk}} du^m du^n}{\sum_{j=1}^{por} \iint_{\varpi_{k,j}} du^m du^n} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\varpi_{k,j}} du^m du^n \right)_{u^k} \quad (\text{A2.2. 6})$$

$$= \sum_{k=1}^3 \left[\left(\frac{N_{\langle i \rangle}^k}{\sqrt{\mathbf{g}^{kk}}} \right) J \sqrt{\mathbf{g}^{kk}} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\varpi_{k,j}} du^m du^n \right]_{u^k} \quad (\text{A2.2. 7})$$

Donde se utilizó la ecuación (A1.13). De manera similar se tiene para la salida

$$\{ salida \} = \sum_{k=1}^3 \left[\left(\frac{N_{\langle i \rangle}^k}{\sqrt{\mathbf{g}^{kk}}} \right) J \sqrt{\mathbf{g}^{kk}} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\varpi_{k,j}} du^m du^n \right]_{u^k + \Delta u^k} \quad (\text{A2.2. 8})$$

Para la generación en la fase homogénea contenida en los poros, se tiene

$$\{ generación \} = \sum_{j=1}^{por} \iiint_{w_j} \left(\sum_k v_{i,k} r_k \right) J du^1 du^2 du^3 \quad (\text{A2.2. 9})$$

$$= \frac{\sum_{j=1}^{por} \iiint_{w_j} \left(\sum_k v_{i,k} r_k \right) J \, du^1 du^2 du^3}{\sum_{j=1}^{por} \iiint_{w_j} J \, du^1 du^2 du^3} \sum_{j=1}^{por} \iiint_{w_j} J \, du^1 du^2 du^3 \quad (\text{A2.2. 10})$$

$$= \left(\sum_k v_{i,k} \bar{r}_k \right) \left(\sum_{j=1}^{por} \iiint_{w_j} J \, du^1 du^2 du^3 \right) \quad (\text{A2.2. 11})$$

Donde se reconoce al contenido del segundo paréntesis en la ec. (A2.2.11) como la suma de los volúmenes de los poros dentro del elemento de volumen analizado. La acumulación en la fase fluida está dada por

$$\left\{ \text{acumulación} \right\} = \frac{d}{dt} \left(\sum_{j=1}^{por} \iiint_{w_j} C_i J \, du^1 du^2 du^3 \right) \quad (\text{A2.2. 12})$$

$$= \frac{d}{dt} \left(\frac{\sum_{j=1}^{por} \iiint_{w_j} C_i J \, du^1 du^2 du^3}{\sum_{j=1}^{por} \iiint_{w_j} J \, du^1 du^2 du^3} \sum_{j=1}^{por} \iiint_{w_j} J \, du^1 du^2 du^3 \right) \quad (\text{A2.2. 13})$$

$$= \frac{d}{dt} \left(\bar{C}_i \sum_{j=1}^{por} \iiint_{w_j} J \, du^1 du^2 du^3 \right) \quad (\text{A2.2. 14})$$

En el caso de la transferencia interfásial se utiliza un sistema coordenado basado en la superficie de la pared de cada poro

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{transferencia} \\ \text{interfasial} \end{array} \right\} = \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} \mathbf{N}_{\langle i \rangle} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \omega^1} \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \omega^2} \, d\omega^1 d\omega^2 \quad (\text{A2.2. 15})$$

$$= \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} \mathbf{N}_{\langle i \rangle} \cdot \mathbf{g}^N J^* \, d\omega^1 d\omega^2 \quad (\text{A2.2. 16})$$

$$= \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} \mathbf{N}_{\langle i \rangle} \cdot \frac{\mathbf{g}^N}{\sqrt{g^{NN}}} J^* \sqrt{g^{NN}} \, d\omega^1 d\omega^2 \quad (\text{A2.2. 17})$$

$$= \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} N_{\langle i \rangle}^n J^* \sqrt{g^{NN}} \, d\omega^1 d\omega^2 \quad (\text{A2.2. 18})$$

$$= \frac{\sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} N_{(i)}^n J^* \sqrt{g^{NN}} d\omega^1 d\omega^2}{\sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} J^* \sqrt{g^{NN}} d\omega^1 d\omega^2} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} J^* \sqrt{g^{NN}} d\omega^1 d\omega^2 \quad (\text{A2.2. 19})$$

$$= \overline{N_{(i)}^n} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} J^* \sqrt{g^{NN}} d\omega^1 d\omega^2 \quad (\text{A2.2. 20})$$

El componente normal del flux que aparece en (A2.2.18) a (A2.2.20) está referido a la base física (Slattery; 1999), a diferencia de los que se usan en las ecuaciones (A2.2.5) a (A2.2.8), en donde los componentes están referidos a la base natural. La suma que aparece en (A2.2.20) es de las superficies de pared de los poros contenidos dentro del elemento de volumen.

Cambiando el orden de los términos de la ecuación (II.3.1) a la forma

$$\left\{ salida \right\} - \left\{ entrada \right\} = \left\{ generación \right\} - \left\{ transferencia \right\} - \left\{ acumulación \right\} - \left\{ interfásial \right\} \quad (\text{A2.2. 21})$$

Se tiene la expresión siguiente

$$\sum_{k=1}^3 \left\{ \left[\frac{\overline{N_{(i)}^k}}{\sqrt{g^{kk}}} J \sqrt{g^{kk}} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_{k,j}} du^m du^n \right]_{u^k + \Delta u^k} - \left[\frac{\overline{N_{(i)}^k}}{\sqrt{g^{kk}}} J \sqrt{g^{kk}} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_{k,j}} du^m du^n \right]_{u^k} \right\} \\ = \left(\sum_k v_{i,k} \overline{r_k} \right) \left(\sum_{j=1}^{por} \iiint_{w_j} J du^1 du^2 du^3 \right) - \overline{N_{(i)}^n} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} J^* \sqrt{g^{NN}} d\omega^1 d\omega^2 \\ - \frac{d}{dt} \left(\overline{C_i} \sum_{j=1}^{por} \iint_{w_j} J du^1 du^2 du^3 \right) \quad (\text{A2.2. 22})$$

Tomando en cuenta la forma en que aparecen las variables promediadas en los términos de entrada y salida, éstos se pueden escribir de la siguiente manera

$$\sum_{k=1}^3 \left\{ \left[\overline{N_{(i)}^k} \overline{J} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_{k,j}} du^m du^n \right]_{u^k + \Delta u^k} - \left[\overline{N_{(i)}^k} \overline{J} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_{k,j}} du^m du^n \right]_{u^k} \right\}$$

$$\begin{aligned}
&= \left(\sum_k v_{i,k} \bar{r}_k \right) \left(\sum_{j=1}^{por} \iiint_{w_j} J \, du^1 du^2 du^3 \right) - \overline{N_{\langle i \rangle}^n} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} J^* \sqrt{g^{NN}} \, d\omega^1 d\omega^2 \\
&- \frac{d}{dt} \left(\bar{C}_i \sum_{j=1}^{por} \iiint_{w_j} J \, du^1 du^2 du^3 \right) \tag{A2.2. 23}
\end{aligned}$$

Al dividir entre el volumen del elemento analizado la expresión toma la forma

$$\begin{aligned}
&\sum_{k=1}^3 \frac{1}{\bar{J} \Delta u^k} \left\{ \left[\frac{\overline{N_{\langle i \rangle}^k}}{\bar{J}} \frac{\sum_{j=1}^{por} \iint_{\varpi_{k,j}} du^m du^n}{\left\langle \iint_{\Omega_k} du^m du^n \right\rangle} \right]_{u^k + \Delta u^k} - \left[\frac{\overline{N_{\langle i \rangle}^k}}{\bar{J}} \frac{\sum_{j=1}^{por} \iint_{\varpi_{k,j}} du^m du^n}{\left\langle \iint_{\Omega_k} du^m du^n \right\rangle} \right]_{u^k} \right\} \\
&= \left(\sum_k v_{i,k} \bar{r}_k \right) \varepsilon - \overline{N_{\langle i \rangle}^n} S_V - \frac{d}{dt} (\bar{C}_i \varepsilon) \tag{A2.2. 24}
\end{aligned}$$

donde se han introducido la porosidad definida como

$$\varepsilon = \frac{1}{\Delta V} \sum_{j=1}^{por} \iiint_{w_j} J \, du^1 du^2 du^3 \tag{A2.2. 25}$$

y el área interna por unidad de volumen (Satterfield, 1970; Doraiswami y Sharma, 1984) definida aquí como

$$S_V = \frac{1}{\Delta V} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} J^* \sqrt{g^{NN}} \, d\omega^1 d\omega^2 \tag{A2.2. 26}$$

Se define el vector

$$\mathbf{a} = a^k \mathbf{g}_k = \overline{N_{\langle i \rangle}^k} \frac{\sum_{j=1}^{por} \iint_{\varpi_{k,j}} du^m du^n}{\left\langle \iint_{\Omega_k} du^m du^n \right\rangle} \mathbf{g}_k \tag{A2.2. 27}$$

el cual resulta del producto interno entre un tensor de segundo orden y el vector flux promedio del componente “i”; esto es

$$\mathbf{a} = \mathbf{T} \bullet \overline{\mathbf{N}_{\langle i \rangle}} = T_j^k \overline{N_{\langle i \rangle}^j} \mathbf{g}_k \tag{A2.2. 28}$$

donde los componentes del tensor se dan como

$$T_j^k = \begin{cases} \frac{\sum_{p=1}^{por} \iint_{\sigma_{k,p}} du^m du^n}{\left\langle \iint_{\Omega_k} du^m du^n \right\rangle} & ; \quad k = j \\ 0 & ; \quad k \neq j \end{cases} \quad (\text{A2.2. 29})$$

Al obtener el límite cuando el tamaño del elemento tiende a cero el balance toma la forma

$$\frac{1}{J} \frac{\partial (Ja^k)}{\partial u^k} = \nabla \bullet \mathbf{a} \quad (\text{A2.2. 30})$$

$$= \nabla \bullet (\mathbf{T} \bullet \overline{\mathbf{N}}_{(i)}) = \left(\sum_k v_{i,k} \overline{r}_k \right) \varepsilon - \overline{N}_{(i)}^n S_V - \frac{\partial}{\partial t} (\overline{C}_i \varepsilon) \quad (\text{A2.2. 31})$$

Cuando se tiene reacción en la interfase fluido-sólido, se considera como una condición en la superficie de la pared del poro para el componente del flux normal a la superficie. Esto es

$$\mathbf{N}_{(i)} \bullet \mathbf{g}^N = - N_{(i)}^N = \sum_k v_{i,k} r_k^\sigma \quad (\text{A2.2. 32})$$

Por lo que la ecuación (A2.2.31) toma la forma siguiente

$$\nabla \bullet (\mathbf{T} \bullet \overline{\mathbf{N}}_{(i)}) = \left(\sum_k v_{i,k} \overline{r}_k \right) \varepsilon + \sum_k v_{i,k} \overline{r}_k^\sigma S_V - \frac{\partial}{\partial t} (\overline{C}_i \varepsilon) \quad (\text{A2.2. 33})$$

En el balance de masa individual en la fase sólida se consideran nulos los términos de entrada, salida y generación en fase homogénea, por lo que el balance tendría la expresión siguiente

$$\left\{ \text{acumulación} \right\} = - \left\{ \begin{array}{l} \text{transferencia} \\ \text{interfasial} \end{array} \right\} \quad (\text{A2.2. 34})$$

El lado izquierdo de (A2.2.34) se conforma de la siguiente manera

$$\left\{ \text{acumulación} \right\} = \frac{d}{dt} \iiint_{w_s} \rho_i^S J \, du^1 du^2 du^3 = \frac{d}{dt} \left(\overline{\rho}_i^S \iiint_{w_s} J \, du^1 du^2 du^3 \right) \quad (\text{A2.2. 35})$$

Dado que el catalizador tiene una estructura inicial, la evaluación de la masa individual del sólido se puede hacer de la manera siguiente

$$\iiint_{W_s} \rho_i^s J du^1 du^2 du^3 = \iiint_{W_s^0} \rho_i^{s,0} J du^1 du^2 du^3 + \iiint_{W_s - W_s^0} \rho_i^{sf} J du^1 du^2 du^3 \quad (\text{A2.2. 36})$$

El resultado de la primera integral del lado derecho, que corresponde a la masa inicial del catalizador, se considera invariante con respecto al tiempo, por lo que la acumulación resulta

$$\left\{ \text{acumulación} \right\} = \frac{d}{dt} \iiint_{W_s - W_s^0} \rho_i^{sf} J du^1 du^2 du^3 = \frac{d}{dt} \left(\overline{\rho_i^{sf}} \iiint_{W_s - W_s^0} J du^1 du^2 du^3 \right) \quad (\text{A2.2. 37})$$

En el lado derecho de la ecuación (A2.2.34) la transferencia de masa (en referencia a la masa individual), con pasos similares a los efectuados en el balance de la fase fluida, se expresa de la siguiente manera

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{transferencia} \\ \text{interfasial} \end{array} \right\} = \sum_{j=1}^{por} \iiint_{\sigma_j} M_i \mathbf{N}_{(i)} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \omega^1} \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \omega^2} d\omega^1 d\omega^2$$

$$= M_i \overline{N_{(i)}^n} \sum_{j=1}^{por} \iiint_{\sigma_j} J^* \sqrt{g^{NN}} d\omega^1 d\omega^2 \quad (\text{A2.2. 38})$$

De esta manera el balance se expresa como

$$\frac{d}{dt} \left(\overline{\rho_i^{sf}} \iiint_{W_s - W_s^0} J du^1 du^2 du^3 \right) = - M_i \overline{N_{(i)}^n} \sum_{j=1}^{por} \iiint_{\sigma_j} J^* \sqrt{g^{NN}} d\omega^1 d\omega^2$$

$$= M_i \left(\sum_k v_{i,k} \overline{r_k^\sigma} \right) \sum_{j=1}^{por} \iiint_{\sigma_j} J^* \sqrt{g^{NN}} d\omega^1 d\omega^2 \quad (\text{A2.2. 39})$$

Donde se ha utilizado la equivalencia entre el componente del flux normal a la superficie y la reacción superficial. Al dividir entre el volumen del elemento resulta

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\overline{\rho_i^{sf}} \iiint_{W_s - W_s^0} J du^1 du^2 du^3}{\Delta V} \right) = \frac{d}{dt} \left(\overline{\rho_i^{sf}} \frac{V_{sf}}{\Delta V} \right) = \frac{d}{dt} \left[\overline{\rho_i^{sf}} (\varepsilon^0 - \varepsilon) \right]$$

$$= M_i \left(\sum_k v_{i,k} \overline{r_k^\sigma} \right) S_V \quad (\text{A2.2. 40})$$

El balance de masa total de la fase sólida obtenida a partir de los individuales es

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [\bar{\rho}^{Sf} (\varepsilon^0 - \varepsilon)] &= \sum_{i_s} \frac{d}{dt} [\rho_i^{Sf} (\varepsilon^0 - \varepsilon)] = \frac{d\bar{\rho}^{Sf}}{dt} (\varepsilon^0 - \varepsilon) - \bar{\rho}^{Sf} \frac{d\varepsilon}{dt} \\ &= S_V \sum_k \left(\sum_{i_s} M_i v_{i,k} \right) \bar{r}_k^\sigma \end{aligned} \quad (\text{A2.2. 41})$$

La dinámica de la estructura se establece como la razón de cambio de los parámetros descriptivos del medio poroso que han aparecido en este análisis, que son la porosidad, el área interna y el tensor característico.

La razón de cambio de la porosidad en el elemento de volumen obtenida a partir de la ec.(A2.2.25) es

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon}{dt} &= \frac{1}{\Delta V} \frac{d}{dt} \left(\sum_{j=1}^{por} \iiint_{w_j} J du^1 du^2 du^3 \right) = \frac{1}{\Delta V} \sum_{j=1}^{por} \iiint_{w_j} \frac{1}{J} \frac{dJ}{dt} J du^1 du^2 du^3 \\ &= \frac{1}{\Delta V} \sum_{j=1}^{por} \iiint_{w_j} \nabla \cdot \mathbf{v} J du^1 du^2 du^3 = \frac{1}{\Delta V} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} \mathbf{v} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \omega^1} \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \omega^2} d\omega^1 d\omega^2 \\ &= \frac{1}{\Delta V} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} \mathbf{v} \cdot \mathbf{g}^N J^* d\omega^1 d\omega^2 = \frac{1}{\Delta V} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} v^n J^* \sqrt{g^{NN}} d\omega^1 d\omega^2 \\ &= \bar{v}^n \frac{1}{\Delta V} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} J^* \sqrt{g^{NN}} d\omega^1 d\omega^2 = \bar{v}^n S_V \end{aligned} \quad (\text{A2.2. 42})$$

La razón de cambio del área interna obtenida de la ec. (A2.2.26) es

$$\begin{aligned} \frac{dS_V}{dt} &= \frac{1}{\Delta V} \frac{d}{dt} \left(\sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} J^* \sqrt{g^{NN}} d\omega^1 d\omega^2 \right) = \frac{1}{\Delta V} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} \nabla_s \cdot \mathbf{v} J^* \sqrt{g^{NN}} d\omega^1 d\omega^2 \\ &= \frac{1}{\Delta V} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} \nabla_s \cdot \mathbf{v}_s J^* \sqrt{g^{NN}} d\omega^1 d\omega^2 + \frac{1}{\Delta V} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} \nabla_s \cdot \mathbf{v}_N J^* \sqrt{g^{NN}} d\omega^1 d\omega^2 \\ &= \frac{1}{\Delta V} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} \nabla_s \cdot \mathbf{v}_s J^* \sqrt{g^{NN}} d\omega^1 d\omega^2 + \frac{1}{\Delta V} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} 2H v^n J^* \sqrt{g^{NN}} d\omega^1 d\omega^2 \\ &= \frac{1}{\Delta V} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} \nabla_s \cdot \mathbf{v}_s J^* \sqrt{g^{NN}} d\omega^1 d\omega^2 + \overline{2H v^n} \frac{1}{\Delta V} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} J^* \sqrt{g^{NN}} d\omega^1 d\omega^2 \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\Delta V} \sum_{j=1}^{por} \iint_{\sigma_j} \nabla_s \cdot \mathbf{v}_s J^* \sqrt{\mathbf{g}^{NN}} d\omega^1 d\omega^2 + \overline{2H v^n} S_v \quad (\text{A2.2. 43})$$

La razón de cambio local del tensor característico se obtiene de la ec. (A2.2.29)

$$\frac{dT_j^k}{dt} = \begin{cases} \frac{\sum_{i=1}^{por} \left(\frac{d}{dt} \iint_{\sigma_{k,i}} du^m du^n \right)}{\left\langle \iint_{\Omega_k} du^m du^n \right\rangle} & ; \quad k = j \\ 0 & ; \quad k \neq j \end{cases} \quad (\text{A2.2. 44})$$

$$\frac{dT_j^k}{dt} = \frac{\sum_{i=1}^{por} \oint_{\lambda_{k,i}} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \cdot \mathbf{n} dl}{\left\langle \iint_{\Omega_k} du^m du^n \right\rangle} \quad ; \quad k = j \quad (\text{A2.2. 45})$$

$$\frac{dT_j^k}{dt} = 0 \quad ; \quad k \neq j \quad (\text{A2.2. 46})$$

Con el fin de obtener relaciones entre las propiedades, a partir de las ecuaciones A2.2.42 y A2.2.43, aproximadas por propiedades observables, se asumen las siguientes:

CONSIDERACIONES

- 1) No hay transporte superficial (o tangente a la superficie)

$$\mathbf{v}_s = \mathbf{0} \quad (\text{A2.2. 47})$$

- 2) Densidad promedio en fase homogénea del sólido constante

$$\left(\frac{d\overline{\rho^S}}{dt} = 0 \right) \quad (\text{A2.2. 48})$$

- 3) El promedio del producto de la curvatura media por el componente normal de la velocidad de desplazamiento de la interfase, es igual al producto de sus promedios

$$\overline{H v^n} = \overline{H} \overline{v^n} \quad (\text{A2.2. 49})$$

Para una superficie continua, con al menos dos derivadas continuas, la curvatura media “ H ” es una propiedad puntual que se define como el valor medio de las curvaturas principales de la superficie “ κ_1 ” y “ κ_2 ”. Esto es (Lipschutz, 1969)

$$H = \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{2}$$

Las curvaturas principales son la mayor (aquí considerada κ_1) y la menor (κ_2) que pueden encontrarse, correspondientes a las curvas formadas al intersectar la superficie con un plano conteniendo a la normal a la superficie.

Lo mismo que con las curvas, cada curvatura “ κ ” es igual al inverso del radio de curvatura correspondiente. Tomando como ejemplo el caso del cilindro, en el cual la superficie lateral (paralela al eje del cilindro) tiene por curvaturas principales la correspondiente a una circunferencia (κ_1) y la correspondiente a una recta ($\kappa_2 = 0$). Para cualquier poro, considerando el comportamiento promedio en toda la extensión del poro – esto es, su área transversal sería correspondiente a una longitud característica del orden del radio medio del poro, y su profundidad sería del orden de magnitud del tamaño de la partícula – se esperaría que la curvatura principal mayor sea siempre significativamente mas grande que la menor;. Y el radio de curvatura correspondiente a κ_1 es la evaluación puntual del radio del poro. De manera que

$$H = \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{2} \cong \frac{\kappa_1}{2} = \frac{1}{2R_p} \quad (\text{A2.2. 50})$$

Lo anterior es la base para la consideración siguiente.

- 4) El promedio, en el elemento de volumen, de la curvatura media es el inverso del promedio del doble del radio de poro

$$\overline{H} = \frac{1}{2\overline{R_p}}$$

- 5) El promedio del componente normal (en referencia al sólido) de la velocidad de desplazamiento de la interfase es igual a la razón de cambio del promedio del radio de poro

$$\overline{v^n} = \frac{\partial \overline{R_p}}{\partial t} \quad (\text{A2.2. 51})$$

A partir de la consideración (1), la evolución local de la superficie interna, esto es cuando el tamaño del elemento tiende a cero en la ecuación (A2.2.43), es

$$\frac{\partial S_V}{\partial t} = \overline{2H v^n} S_V \quad (\text{A2.2. 52})$$

De la consideración (3)

$$\frac{\partial S_V}{\partial t} = 2H \overline{v^n} S_V \quad (\text{A2.2. 53})$$

De la consideración (4)

$$\frac{\partial S_V}{\partial t} = \frac{1}{R_p} \overline{v^n} S_V \quad (\text{A2.2. 54})$$

De la consideración (5)

$$\frac{1}{S_V} \frac{\partial S_V}{\partial t} = \frac{1}{R_p} \frac{\partial \overline{R_p}}{\partial t} \quad (\text{A2.2. 55})$$

De la consideración (2) se tiene para el balance total del sólido, esto es, la ecuación (A2.2.41)

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = - \frac{S_V}{\rho^{sf}} \sum_k \left(\sum_{i_s} M_i v_{i,k} \right) \overline{r_k^\sigma} \quad (\text{A2.2. 56})$$

De la evolución local de la porosidad dada por la ec. (A2.2.42)

$$\overline{v^n} = \frac{\partial \overline{R_p}}{\partial t} = - \frac{1}{\rho^{sf}} \sum_k \left(\sum_{i_s} M_i v_{i,k} \right) \overline{r_k^\sigma} \quad (\text{A2.2. 57})$$

A2.3 Sistemas multifásicos

Se presenta en esta sección un análisis alternativo, basado en una definición del tensor característico distinta de la que se tiene en la ecuación (A2.2.29); en la cual se estableció una estructura diagonal para el tensor, y surgió como una propiedad global del sistema heterogéneo, que se puede interpretar como un ente matemático que establece el espacio a través del cual puede haber flujo de masa; esto es, en el caso particular de un sistema de dos fases (fluido-sólido) el tensor característico identifica al espacio ocupado por la fase fluida.

El análisis del caso multifásico requeriría de “ $N - 1$ ” tensores característicos; no se asume una estructura particular de ellos, y cada uno surge como un ente descriptivo del espacio ocupado puntualmente por una fase particular. De lo que resulta una nueva formulación de algunos de los resultados obtenidos en la sección II.1, en los que la conformación de los términos que involucran transporte efectivo aparece sin ambigüedad.

El tensor característico

Se considera un elemento de volumen “ V ”, delimitado por la superficie cerrada “ S ”, conteniendo “ N ” fases, cada una de ellas ocupando un volumen “ V_α ”, con $\alpha = 1, 2, \dots, N$, el cual está delimitado por su contacto con la superficie “ S ” en la sección de superficie “ S_α ” y por las superficies interfaciales formadas en su contacto con las otras fases. La superficie de contacto entre cada par de fases, designada como $\Sigma_{\alpha\beta}$, tiene contacto con la superficie “ S ” en la curva “ $C_{\alpha\beta}$ ”; como se muestra en la Figura II.1.

Se introduce un tensor de segundo orden, definido de manera que

$$\mathbf{T}_\alpha \cdot \mathbf{n} = \mathbf{n}_\alpha \text{ en } S = S_\alpha \quad (\text{A2.3. 1})$$

$$\mathbf{T}_\alpha \cdot \mathbf{n} = \mathbf{0} \text{ en } S \neq S_\alpha \quad (\text{A2.3. 2})$$

Aunque el interés de la definición del tensor se centra en la frontera del elemento de volumen, por el teorema de la divergencia se tiene

$$\int_S \mathbf{T}_\alpha \cdot \mathbf{n} \, dA = \int_V \nabla \cdot \mathbf{T}_\alpha \, dV \quad (\text{A2.3. 3})$$

Dado que el elemento de área está dado como

$$\mathbf{n} \, dA = \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^1} \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^2} \, du^1 \, du^2 \quad (\text{A2.3. 4})$$

y el elemento de volumen se construye como el barrido de dicha área en la que sería la tercer dirección principal, descriptiva del espacio tridimensional. Esto es

$$dV = \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^3} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^1} \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^2} \, du^1 \, du^2 \, du^3 \quad (\text{A2.3. 5})$$

La evaluación del volumen “ V_α ”, puede iniciarse con la especificación del área que lo delimita la frontera del sistema, esto es

$$\mathbf{T}_\alpha \cdot \mathbf{n} dA = \mathbf{T}_\alpha \cdot \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^1} \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^2} du^1 du^2 \quad (\text{A2.3. 6})$$

Así, el volumen buscado se obtiene como

$$V_\alpha = \iiint_V \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^3} \cdot \mathbf{T}_\alpha \cdot \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^1} \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u^2} du^1 du^2 du^3 \quad (\text{A2.3. 7})$$

Una expresión del tensor, en componentes que facilitan su manipulación, es la siguiente

$$\mathbf{T}_\alpha = T_i^j \mathbf{g}^i \mathbf{g}_j \quad (\text{A2.3. 8})$$

Ya que en el elemento de volumen intervienen vectores definidos como la base natural (Slattery, 1999), utilizando la ecuación (A1.11), la evaluación del volumen de la fase “ α ” es

$$\begin{aligned} V_\alpha &= \iiint_V \mathbf{g}_j \cdot T_i^k \mathbf{g}^i \mathbf{g}_k \cdot \mathbf{g}_m \times \mathbf{g}_n du^m du^n du^j = \iiint_V \mathbf{g}_j \cdot T_i^k \mathbf{g}^i \mathbf{g}_k \cdot \mathbf{g}^j J du^m du^n du^j \\ &= \iiint_V \mathbf{g}_j \cdot T_i^j \mathbf{g}^i J du^m du^n du^j = \iiint_V T_j^j J du^m du^n du^j = \langle T_j^j \rangle \iiint_V J du^m du^n du^j \\ &= \langle T_j^j \rangle V = \varepsilon_\alpha V \quad ; \quad \text{sin suma en } j, m, n \text{ y } j \neq m \neq n \neq j \end{aligned} \quad (\text{A2.3. 9})$$

Este desarrollo muestra que en el planteamiento del volumen correspondiente a la fase “ α ” los únicos componentes del tensor que son evaluados, en promedio, son los de la diagonal principal; y su valor siempre es el de la fracción volumétrica correspondiente a la fase “ α ”, esto es, ε_α .

Promedio del gradiente

En base a los teoremas integrales, se tiene la equivalencia

$$\begin{aligned} \int_{V_\alpha} \nabla \mathcal{G}^\alpha dV &= \int_{S_\alpha} \mathcal{G}^\alpha \mathbf{n}_\alpha dA + \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \mathcal{G}^\alpha \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \\ &= \int_S \mathcal{G}^\alpha \mathbf{T}_\alpha \cdot \mathbf{n} dA + \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \mathcal{G}^\alpha \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \end{aligned}$$

$$= \int_V \nabla \cdot (\mathcal{G}^\alpha \mathbf{T}_\alpha) dV + \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \mathcal{G}^\alpha \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \quad (\text{A2.3. 10})$$

De donde el promedio volumétrico del gradiente es

$$\langle \nabla \mathcal{G}^\alpha \rangle = \langle \nabla \cdot (\mathcal{G}^\alpha \mathbf{T}_\alpha) \rangle + \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{1}{V} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \mathcal{G}^\alpha \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \quad (\text{A2.3. 11})$$

Una vez introducido el tensor, el elemento de volumen “V” se trata como un sistema pseudohomogéneo, por lo que lo mismo que en un sistema homogéneo, no hay contribución interfásial, y el promedio de la divergencia es igual a la divergencia del promedio, esto es

$$\langle \nabla \mathcal{G}^\alpha \rangle = \nabla \cdot \langle \mathcal{G}^\alpha \mathbf{T}_\alpha \rangle + \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{1}{V} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \mathcal{G}^\alpha \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \quad (\text{A2.3. 12})$$

Una consecuencia: si se tiene \mathcal{G}^α constante

$$\nabla \cdot \langle \mathbf{T}_\alpha \rangle = - \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{1}{V} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \quad (\text{A2.3. 13})$$

Considerando que el tensor cumple con la definición dada por las ecuaciones (A2.3.1) y (A2.3.2), la ecuación (A2.3.13) es equivalente a la (II.1.35) únicamente cuando el tensor característico es diagonal.

Promedio de la derivada temporal

Partiendo de la ecuación (II.1.39),

$$\begin{aligned} \int_{V_\alpha} \frac{\partial \mathcal{G}^\alpha}{\partial t} dV &= \frac{d}{dt} \int_{V_\alpha} \mathcal{G}^\alpha dV - \int_S \mathcal{G}^\alpha \frac{d\mathbf{r}}{dt} \cdot \mathbf{T}_\alpha \cdot \mathbf{n} dA - \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \mathcal{G}^\alpha \frac{d\mathbf{r}^{\alpha\beta}}{dt} \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \\ &= \frac{d}{dt} \int_{V_\alpha} \mathcal{G}^\alpha dV - \int_V \nabla \cdot \left(\mathcal{G}^\alpha \frac{d\mathbf{r}}{dt} \cdot \mathbf{T}_\alpha \right) dV - \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \mathcal{G}^\alpha \frac{d\mathbf{r}^{\alpha\beta}}{dt} \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \\ &= \frac{d}{dt} \int_{V_\alpha} \mathcal{G}^\alpha dV - \frac{d\mathbf{r}}{dt} \cdot \int_V \nabla \cdot (\mathcal{G}^\alpha \mathbf{T}_\alpha) dV - \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \mathcal{G}^\alpha \frac{d\mathbf{r}^{\alpha\beta}}{dt} \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \end{aligned} \quad (\text{A2.3. 14})$$

al dividir entre el volumen del elemento, y bajo las mismas consideraciones del caso anterior, se tiene

$$\left\langle \frac{\partial \mathcal{G}^\alpha}{\partial t} \right\rangle = \frac{d \langle \mathcal{G}^\alpha \rangle}{dt} - \frac{d\mathbf{r}}{dt} \cdot \nabla \cdot \langle \mathcal{G}^\alpha \mathbf{T}_\alpha \rangle - \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{1}{V} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \mathcal{G}^\alpha \frac{d\mathbf{r}^{\alpha\beta}}{dt} \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \quad (\text{A2.3. 15})$$

Si se define el equivalente a la derivada material para el sistema heterogéneo de la manera siguiente

$$\frac{d\langle g^\alpha \rangle}{dt} = \frac{\partial \langle g^\alpha \rangle}{\partial t} + \frac{d\mathbf{r}^\alpha}{dt} \cdot \nabla \cdot \langle g^\alpha \mathbf{T}_\alpha \rangle \quad (\text{A2.3. 16})$$

La ecuación (A2.3.15) se expresaría como

$$\left\langle \frac{\partial g^\alpha}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle g^\alpha \rangle}{\partial t} - \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{1}{V} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} g^\alpha \frac{d\mathbf{r}^{\alpha\beta}}{dt} \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \quad (\text{A2.3. 17})$$

Que aunque tiene la misma forma que la ecuación (II.1.44), no debe perderse de vista que el transporte de la propiedad está sujeto a la restricción que impone el medio a través de su tensor característico; como se muestra en la ecuación (A2.3.16).

Si se tiene g^α constante y elemento de volumen estático

$$\frac{\partial \varepsilon_\alpha}{\partial t} = \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{1}{V} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \frac{d\mathbf{r}^{\alpha\beta}}{dt} \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \quad (\text{A2.3. 18})$$

Que es equivalente a la ecuación (II.1.45).

Promedio de la ecuación de balance

Utilizando las ecuaciones (A2.3.12) y (A2.3.17), el promedio del balance puntual generalizado para la fase “ α ”, ecuación (II.1.46), se tiene

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \langle \psi^\alpha \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \psi^\alpha \mathbf{v}^\alpha \cdot \mathbf{T}_\alpha \rangle - \langle \rho^\alpha \zeta^\alpha \rangle + \nabla \cdot \langle \phi^\alpha \cdot \mathbf{T}_\alpha \rangle \\ & = \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{1}{V} \int_{\Sigma_{\alpha\beta}} \left\{ \psi^\alpha \left(\frac{d\mathbf{r}^{\alpha\beta}}{dt} - \mathbf{v}^\alpha \right) - \phi^\alpha \right\} \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} dA \end{aligned} \quad (\text{A2.3. 19})$$

que es la forma equivalente a la ecuación (II.1.47); en este caso con la forma explícita del transporte efectivo en los términos correspondientes, segundo y cuarto del lado izquierdo.

Relación entre conceptos de transporte efectivo

Si el transporte efectivo de masa del componente “i” dentro del elemento de volumen, se puede dar únicamente a través del volumen ocupado por la fase “α”, esto es

$$\iint_S \mathbf{n}_{\langle i \rangle} \cdot \mathbf{T}_\alpha \cdot \mathbf{g}_m \times \mathbf{g}_n \, du^m \, du^n = \iiint_V \nabla \cdot (\mathbf{n}_{\langle i \rangle} \cdot \mathbf{T}_\alpha) J \, du^m \, du^n \, du^k \quad (\text{A2.3. 20})$$

al expresar el vector de flux en sus componentes contravariantes

$$\mathbf{n}_{\langle i \rangle} \cdot \mathbf{T}_\alpha = n_{\langle i \rangle}^j \mathbf{g}_j \cdot T_i^k \mathbf{g}^i \mathbf{g}_k = n_{\langle i \rangle}^j T_j^k \mathbf{g}_k \quad (\text{A2.3. 21})$$

se muestra que el transporte efectivo unidireccional a través del medio poroso, es una combinación específica de los componentes del flux “libre” definida por el tensor característico del medio poroso. Este transporte efectivo es el que se ha relacionado con las propiedades del medio poroso (porosidad y tortuosidad), de la manera siguiente

$$n_{\langle i \rangle}^j T_j^k = n_{\langle i \rangle}^k \frac{\varepsilon}{\tau_k} \quad ; \quad \text{sin suma en “k”} \quad (\text{A2.3. 22})$$

Cuando aplicara la ley de Fick se tendría

$$n_{\langle i \rangle}^j T_j^k = -D_{\langle i \rangle} \frac{\varepsilon}{\tau_k} \frac{\partial C_{\langle i \rangle}}{\partial u^k} = -D_{\langle i \rangle}^{ef} \frac{\partial C_{\langle i \rangle}}{\partial u^k} \quad ; \quad \text{sin suma en “k”} \quad (\text{A2.3. 23})$$

Esto es, la manifestación en una dirección particular, de lo que en realidad es una combinación de los componentes del flux en las direcciones principales, se ha venido considerando como el componente del flux en dicha dirección afectado por la porosidad del medio poroso y la tortuosidad que éste ofrece al flujo en tal dirección. Lo más aproximado a tal interpretación es el caso en que el tensor característico es diagonal. Sin embargo, el análisis presentado aquí - que es independiente de si el tensor es diagonal o denso - muestra que el valor promedio de los componentes diagonales sólo puede ser igual a la porosidad; por lo que se concluye que el tensor característico debe contener componentes no nulos fuera de la diagonal. Es posible que la evaluación de estos otros componentes pudiera realizarse mediante el planteamiento general de la geometría del medio poroso,

que involucre además a sus otras propiedades mensurables, que son el área interna " S_V " y el factor de tortuosidad resultante " τ_k ".

APENDICE 3. APROXIMACIÓN AL FACTOR DE EFECTIVIDAD GLOBAL

Los análisis del problema de difusión-reacción en catalizadores porosos, como se tienen por ejemplo en Bird y col. (2002), Froment y Bischoff (1990), y Aris (1969); consideran alguna geometría particular (placa, cilindro o esfera). Para abarcar más de una geometría en el análisis se ha formulado el problema en los términos mostrados en la ecuación (III.1.2) (Burghardt y Kubaczka, 1996). La definición del módulo de Thiele depende de la forma de la ecuación de balance, una vez que ha alcanzado su forma concisa; por lo que la revisión del análisis sin especificar la forma proporcionaría una definición del módulo de Thiele que involucraría las características geométricas relevantes para el manejo de la solución alcanzada.

Análisis del problema

Se considera, para el análisis del proceso de difusión reacción, una sección de la partícula de catalizador que ocupa un volumen v , que está delimitado por un área a . Ambos, v y a pueden definirse completamente por la posición especificada por la variable ψ . Así, el balance molar individual en régimen permanente se expresa de la manera siguiente

$$aN_i|_{\psi} + (v|_{\psi+\Delta\psi} - v|_{\psi}) \rho_c v_i r = aN_i|_{\psi+\Delta\psi} \quad (\text{A3. 1})$$

Cuando se considera el tamaño mínimo de la sección se obtiene el balance molar diferencial

$$\frac{d(aN_i)}{d\psi} = \frac{dv}{d\psi} \rho_c v_i r \quad ; \quad 0 \leq \psi \leq L \quad (\text{A3. 2})$$

Asumiendo que el transporte de masa puede describirse por la ley de Fick se tiene la siguiente expresión para el balance molar diferencial

$$\frac{1}{a} \frac{d}{d\psi} \left(aD_i \frac{dC_i}{d\psi} \right) = - \frac{1}{a} \left(\frac{dv}{d\psi} \right) \rho_c v_i r \quad (\text{A3. 3})$$

Del par de condiciones que la solución debe cumplir una se da en el origen

$$\left. \frac{dC_i}{d\psi} \right|_{\psi=0} = 0 \quad (\text{A3. 4})$$

y la otra en la frontera dada por la superficie externa de la partícula de catalizador; en este caso se toma la igualdad en la transferencia de masa interna y externa (la condición de Robin)

$$-D_i \left. \frac{dC_i}{d\psi} \right|_{\psi=L} = K_i^f (C_i|_{\psi=L} - C_i^f) \quad (\text{A3.5})$$

La definición del conjunto de variables adimensionales

$$x = \frac{\psi}{L} ; \quad y_i = \frac{C_i}{C_k^f} ; \quad \Delta_i = \frac{D_i}{D_k} ; \quad \alpha = \frac{a}{A_p} ; \quad \beta = \frac{v}{V_p} ; \quad R = \frac{r}{r^f} \quad (\text{A3.6})$$

Donde

$$A_p = a|_{\psi=L} ; \quad V_p = v|_{\psi=L} \quad (\text{A3.7})$$

lleva a la siguiente expresión adimensional del balance molar diferencial

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d}{dx} \left(\alpha \Delta_i \frac{dy_i}{dx} \right) = - \frac{1}{\alpha} \left(\frac{d\beta}{dx} \right) v_i \Phi_B^2 R ; \quad 0 \leq x \leq 1 \quad (\text{A3.8})$$

donde se introdujo la siguiente forma general del módulo de Thiele

$$\Phi_B^2 = \frac{V_p L \rho_c r^f}{A_p D_k C_k^f} \quad (\text{A3.9})$$

Ahora las condiciones son, en el origen

$$\left. \frac{dy_i}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad (\text{A3.10})$$

y en la superficie externa se tiene

$$\left. \frac{dy_i}{dx} \right|_{x=1} = \frac{K_i^f L}{D_i} (y_i^f - y_i|_{x=1}) = Bi_i (y_i^f - y_i|_{x=1}) \quad (\text{A3.11})$$

A partir de las condiciones (A3.10) y (A3.11) una primera integración del balance molar diferencial adimensional - ecuación (A3.8) - lleva a la expresión

$$\Delta_i \left. \frac{dy_i}{dx} \right|_{x=1} = -v_i \Phi_B^2 \eta = \Delta_i Bi_i (y_i^f - y_i|_{x=1}) \quad (\text{A3.12})$$

donde se incluyó el factor de efectividad definido de la manera siguiente

$$\eta = \int_0^1 R \frac{d\beta}{dx} dx \quad (\text{A3.13})$$

Para el caso particular del componente clave "k" la forma particular de la expresión (A3.12) es

$$\left. \frac{dy_k}{dx} \right|_{x=1} = -v_k \Phi_B^2 \eta = Bi_k (1 - y_k|_{x=1}) \quad (\text{A3.14})$$

Esta última expresión muestra la forma a la que el problema de difusión-reacción se reduciría, de un problema definido por una ecuación diferencial de segundo orden, a uno definido por una ecuación algebraica si se tuviera disponible la forma algebraica del factor de efectividad.

La aproximación

Usando una aproximación de primer orden alrededor de los valores en la superficie externa, para estimar la velocidad local de la reacción, se tiene

$$R = R|_{x=1} + \sum_{j=1}^{nc} \frac{\partial R}{\partial y_j} \Big|_{x=1} (y_j - y_j|_{x=1}) = R|_{x=1} + (y_k - y_k|_{x=1}) \frac{\Delta_k}{v_k} \sum_{j=1}^{nc} \frac{\partial R}{\partial y_j} \Big|_{x=1} \frac{v_j}{\Delta_j} \quad (\text{A3. 15})$$

La ecuación (A3.9), referida al componente clave “k”, puede escribirse como

$$\frac{d^2 y_k}{dx^2} + \frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dx} \frac{dy_k}{dx} - y_k \varphi^2 = -y_k|_{x=1} \varphi^2 - \frac{1}{\alpha} \frac{d\beta}{dx} \Phi_B^2 v_k R|_{x=1} \quad (\text{A3. 16})$$

donde se introdujo una modificación al módulo de Thiele definida de la siguiente manera

$$\varphi^2 = -\frac{1}{\alpha} \frac{d\beta}{dx} \Phi_B^2 \sum_{j=1}^{nc} \frac{\partial R}{\partial y_j} \Big|_{x=1} \frac{v_j}{\Delta_j} \quad (\text{A3. 17})$$

En las formas geométricas consideradas en este trabajo se encontró que

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\alpha} \frac{d\beta}{dx} \right) = 0 \quad (\text{A3. 18})$$

Por inspección puede obtenerse una solución particular para la ecuación (A3.16) con la forma siguiente

$$y_k^p = y_k|_{x=1} + \frac{1}{\alpha} \frac{d\beta}{dx} \frac{\Phi_B^2}{\varphi^2} v_k R|_{x=1} \quad (\text{A3. 19})$$

Una forma de expresar la solución general sería

$$y_k = A_1 y_1^\pi + A_2 y_2^\pi + y_k^p \quad (\text{A3. 20})$$

De esta manera la condición en la superficie externa, resultante de la sustitución de la ecuación (A3.20) en la ecuación (A3.14), toma la forma

$$A_1 \frac{dy_1^\pi}{dx} \Big|_{x=1} + A_2 \frac{dy_2^\pi}{dx} \Big|_{x=1} = Bi_k \left(1 - A_1 y_1^\pi|_{x=1} - A_2 y_2^\pi|_{x=1} - y_k^p \right) \quad (\text{A3. 21})$$

que también puede expresarse, para mayor facilidad, de la manera siguiente

$$A_1 \left(\frac{dy_1^\pi}{dx} + Bi_k y_1^\pi \right)_{x=1} + A_2 \left(\frac{dy_2^\pi}{dx} + Bi_k y_2^\pi \right)_{x=1} = Bi_k (1 - y_k^p) \quad (\text{A3. 22})$$

De la misma manera, por la sustitución de la ecuación (A3.20) en la ecuación (A3.10) la condición en el origen se expresa ahora como

$$A_1 \frac{dy_1^\pi}{dx} \Big|_{x=0} + A_2 \frac{dy_2^\pi}{dx} \Big|_{x=0} = 0 \quad (\text{A3. 23})$$

De las ecuaciones (A3.22) y (A3.23) las constantes de integración resultantes son

$$A_1 = \frac{\left. \frac{dy_2^\pi}{dx} \right|_{x=0} (1 - y_k^p)}{Bi_k \left(\left. \frac{dy_1^\pi}{dx} \right|_{x=1} \left. \frac{dy_2^\pi}{dx} \right|_{x=0} - \left. \frac{dy_2^\pi}{dx} \right|_{x=1} \left. \frac{dy_1^\pi}{dx} \right|_{x=0} \right) + y_1^\pi \left. \frac{dy_2^\pi}{dx} \right|_{x=0} - y_2^\pi \left. \frac{dy_1^\pi}{dx} \right|_{x=0}} \quad (\text{A3. 24})$$

$$A_2 = - \frac{\left. \frac{dy_1^\pi}{dx} \right|_{x=0} (1 - y_k^p)}{Bi_k \left(\left. \frac{dy_1^\pi}{dx} \right|_{x=1} \left. \frac{dy_2^\pi}{dx} \right|_{x=0} - \left. \frac{dy_2^\pi}{dx} \right|_{x=1} \left. \frac{dy_1^\pi}{dx} \right|_{x=0} \right) + y_1^\pi \left. \frac{dy_2^\pi}{dx} \right|_{x=0} - y_2^\pi \left. \frac{dy_1^\pi}{dx} \right|_{x=0}} \quad (\text{A3. 25})$$

Al sustituir las soluciones general y particular - ecuaciones (A3.19) y (A3.20) - en la aproximación a la velocidad de reacción - ecuación (A3.15) - se obtiene la expresión

$$R = - \frac{\varphi^2 \alpha}{\nu_k \Phi_B^2 \frac{d\beta}{dx}} (A_1 y_1^\pi + A_2 y_2^\pi) \quad (\text{A3. 26})$$

La cual al sustituirse en la ecuación (A3.13) da el siguiente resultado para la aproximación al factor de efectividad

$$\eta = - \frac{\varphi^2}{\nu_k \Phi_B^2} \int_0^1 (A_1 y_1^\pi + A_2 y_2^\pi) \alpha dx \quad (\text{A3. 27})$$

Es práctica común que tomar como componente clave algún reactivo, especialmente el limitante, y los coeficientes estequiométricos ajustados de manera que el del componente clave tenga el valor de (-1). De esta manera se tiene

$$\eta = \frac{\varphi^2}{\Phi_B^2} \int_0^1 (A_1 y_1^\pi + A_2 y_2^\pi) \alpha dx \quad (\text{A3. 28})$$

Geometría rectangular

En este caso, para el área y volumen adimensionales definidos en la ecuación (A3.6), se tiene

$$\alpha = \frac{A_p}{A_p} = 1 \quad ; \quad \beta = \frac{A_p \psi}{A_p L} = x \quad (\text{A3. 29})$$

por lo que el módulo modificado, de acuerdo a la ecuación (A3.17), toma la forma

$$\varphi^2 = -\Phi_B^2 \sum_{j=1}^{nc} \frac{\partial R}{\partial y_j} \Big|_{x=1} \frac{v_j}{\Delta_j} \quad (\text{A3. 30})$$

La ecuación de balance diferencial molar adimensional, de la ecuación (A3.16), tiene la siguiente expresión

$$\frac{d^2 y_k}{dx^2} - y_k \varphi^2 = -y_k \Big|_{x=1} \varphi^2 - \Phi_B^2 v_k R \Big|_{x=1} \quad (\text{A3. 31})$$

para la cual una solución particular es

$$y_k^p = y_k \Big|_{x=1} + \frac{\Phi_B^2}{\varphi^2} v_k R \Big|_{x=1} \quad (\text{A3. 32})$$

Las soluciones independientes de la parte homogénea de la ecuación diferencial (A3.31) son

$$y_1^\pi = e^{x\varphi} \quad ; \quad y_2^\pi = e^{-x\varphi} \quad (\text{A3. 33})$$

La evaluación de las constantes de integración, de acuerdo a las ecuaciones (A3.24) y (A3.25), da como resultados

$$A_1 = A_2 = \frac{1 - y_k^p}{2 \cosh(\varphi)} - \frac{\varphi \tanh(\varphi) + 1}{Bi_k} \quad (\text{A3. 34})$$

De la ecuación (A3.28) el factor de efectividad aproximado es

$$\eta = \frac{\varphi (1 - y_k^p) \tanh(\varphi)}{\Phi_B^2 \frac{\varphi \tanh(\varphi) + 1}{Bi_k}} \quad (\text{A3. 35})$$

Geometría cilíndrica

En este caso, para el área y volumen adimensionales definidos en la ecuación (A3.6), se tiene

$$\alpha = \frac{2\pi\psi Z}{2\pi LZ} = x \quad ; \quad \beta = \frac{\pi\psi^2 Z}{\pi L^2 Z} = x^2 \quad (\text{A3. 36})$$

por lo que el módulo modificado, de acuerdo a la ecuación (A3.17), toma la forma

$$\varphi^2 = -2\Phi_B^2 \sum_{j=1}^{nc} \frac{\partial R}{\partial y_j} \Big|_{x=1} \frac{v_j}{\Delta_j} \quad (\text{A3. 37})$$

La ecuación de balance diferencial molar adimensional, de la ecuación (A3.16), tiene la siguiente expresión

$$\frac{d^2 y_k}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dy_k}{dx} - y_k \varphi^2 = -y_k \Big|_{x=1} \varphi^2 - 2\Phi_B^2 v_k R \Big|_{x=1} \quad (\text{A3. 38})$$

para la cual una solución particular es

$$y_k^p = y_k \Big|_{x=1} + 2 \frac{\Phi_B^2}{\varphi^2} v_k R \Big|_{x=1} \quad (\text{A3. 39})$$

Las soluciones independientes de la parte homogénea de la ecuación diferencial (A3.38) son

$$y_1^\pi = I_0(x\varphi) \quad ; \quad y_2^\pi = K_0(x\varphi) \quad (\text{A3. 40})$$

La evaluación de las constantes de integración, de acuerdo a las ecuaciones (A3.24) y (A3.25), da como resultados

$$A_1 = \frac{1 - y_k^p}{\frac{\varphi}{Bi_k} I_1(\varphi) + I_0(\varphi)} \quad ; \quad A_2 = 0 \quad (\text{A3. 41})$$

De la ecuación (A3.28) el factor de efectividad aproximado es

$$\eta = \frac{\varphi (1 - y_k^p) I_1(\varphi)}{\Phi_B^2 \frac{\varphi}{Bi_k} I_1(\varphi) + I_0(\varphi)} \quad (\text{A3. 42})$$

Geometría esférica

En este caso, para el área y volumen adimensionales definidos en la ecuación (A3.6), se tiene

$$\alpha = \frac{4\pi\psi^2}{4\pi L^2} = x^2 \quad ; \quad \beta = \frac{\frac{4}{3}\pi\psi^3}{\frac{4}{3}\pi L^3} = x^3 \quad (\text{A3. 43})$$

por lo que el módulo modificado, de acuerdo a la ecuación (A3.17), toma la forma

$$\varphi^2 = -3 \Phi_B^2 \sum_{j=1}^{nc} \frac{\partial R}{\partial y_j} \Big|_{x=1} \frac{v_j}{\Delta_j} \quad (\text{A3. 44})$$

La ecuación de balance diferencial molar adimensional, de la ecuación (A3.16), tiene la siguiente expresión

$$\frac{d^2 y_k}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dy_k}{dx} - y_k \varphi^2 = -y_k \Big|_{x=1} \varphi^2 - 3\Phi_B^2 v_k R \Big|_{x=1} \quad (\text{A3. 45})$$

para la cual una solución particular es

$$y_k^p = y_k|_{x=1} + 3 \frac{\Phi_B^2}{\varphi^2} v_k R|_{x=1} \quad (\text{A3. 46})$$

Las soluciones independientes de la parte homogénea de la ecuación diferencial (A3.45) son

$$y_1^\pi = \frac{e^{x\varphi}}{x} \quad ; \quad y_2^\pi = \frac{e^{-x\varphi}}{x} \quad (\text{A3. 47})$$

La evaluación de las constantes de integración, de acuerdo a las ecuaciones (A3.24) y (A3.25), da como resultados

$$A_1 = -A_2 = \frac{\frac{1 - y_k^p}{2 \cosh(\varphi)}}{\frac{1}{Bi_k} [\varphi - \tanh(\varphi)] + \tanh(\varphi)} \quad (\text{A3. 48})$$

De la ecuación (A3.28) el factor de efectividad aproximado es

$$\eta = \frac{1 - y_k^p}{\Phi_B^2} \frac{\varphi - \tanh(\varphi)}{\frac{1}{Bi_k} [\varphi - \tanh(\varphi)] + \tanh(\varphi)} \quad (\text{A3. 49})$$

Con estos resultados puede verse que la solución al problema de difusión reacción, mediante este método aproximado, consiste en la determinación de la concentración superficial mediante la ecuación (A3.14) en donde se usaría, si se considera alguna de las geometrías tratadas en este trabajo, alguna de las expresiones dadas en las ecuaciones (A3.35), (A3.42) o (A3.49), las cuales son funciones de la concentración superficial a través del módulo modificado y la solución particular. Así el problema consistente en resolver una ecuación diferencial de segundo orden con condiciones frontera, se sustituye por otro consistente en encontrar la raíz de una ecuación algebraica no lineal.

Ejemplo: Aplicación a hidrotreamiento de gasóleos

La reacción considerada como representativa del proceso de hidrosulfuración se muestra a continuación (Korsten y Hoffmann, 1996)



donde el compuesto portador de azufre, nombrado en adelante como azufre orgánico, se representa en la reacción como "A_S". El orgánico libre que se produce en la reacción se representa como "A".

La cinética correspondiente es

$$r = \frac{kC_S C_{H_2}^{0.45}}{\left(1 + K_{H_2S} C_{H_2S}\right)^2} \quad (\text{A3. 51})$$

de la cual sólo se reportan a la temperatura de operación de 370°C los valores siguientes para los parámetros (Korsten y Hoffmann, 1996)

$$k = 0.67 \frac{\text{cm}^3}{\text{g s}} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right)^{0.45} ; K_{H_2S} = 70,000 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad (\text{A3. 52})$$

La forma adimensional referida a la velocidad de reacción evaluada a las condiciones del fluido es

$$R = \frac{r}{r^f} = \frac{kC_S C_{H_2}^{0.45}}{\left(1 + K_{H_2S} C_{H_2S}\right)^2} \times \frac{\left(1 + K_{H_2S} C_{H_2S}^f\right)^2}{kC_S^f \left(C_{H_2}^f\right)^{0.45}} \quad (\text{A3. 53})$$

Tomando como componente clave al azufre orgánico "A_S" la velocidad de reacción adimensional toma la forma

$$R = \frac{k^* y_S y_{H_2}^{0.45}}{\left(1 + K_{H_2S}^* y_{H_2S}\right)^2} \quad (\text{A3. 54})$$

Donde intervienen las siguientes variables adimensionales

$$y_i = \frac{C_i}{C_S^s} ; K_{H_2S}^* = K_{H_2S} C_S^f ; k^* = \frac{\left(1 + K_{H_2S}^* y_{H_2S}^f\right)^2}{\left(y_{H_2}^f\right)^{0.45}} \quad (\text{A3. 55})$$

Las derivadas con respecto a los componentes cinéticamente activos son

$$\left. \frac{\partial R}{\partial y_S} \right|_{x=1} = \left. \frac{k^* y_{H_2}^{0.45}}{\left(1 + K_{H_2S}^* y_{H_2S}\right)^2} \right|_{x=1} = \left. \frac{R}{y_S} \right|_{x=1} \quad (\text{A3. 56})$$

$$\left. \frac{\partial R}{\partial y_{H_2}} \right|_{x=1} = \left. \frac{0.45 k^* y_S y_{H_2}^{-0.55}}{\left(1 + K_{H_2S}^* y_{H_2S}\right)^2} \right|_{x=1} = \left. \frac{0.45 R}{y_{H_2}} \right|_{x=1} \quad (\text{A3. 57})$$

$$\left. \frac{\partial R}{\partial y_{H_2S}} \right|_{x=1} = - \left. \frac{2 K_{H_2S}^* k^* y_S y_{H_2}^{0.45}}{\left(1 + K_{H_2S}^* y_{H_2S}\right)^3} \right|_{x=1} = - \left. \frac{2 K_{H_2S}^* R}{1 + K_{H_2S}^* y_{H_2S}} \right|_{x=1} \quad (\text{A3. 58})$$

De esta manera, considerando partículas de catalizador esféricas, el módulo modificado toma la forma

$$\varphi = \Phi \sqrt{3R|_{x=1} \left[\frac{0.45}{y_{H_2}|_{x=1}} \frac{15}{\Delta_{H_2}} + \frac{2K_{H_2S}^*}{1 + K_{H_2S}^* y_{H_2S}|_{x=1}} \frac{9}{\Delta_{H_2S}} + \frac{1}{y_S|_{x=1}} \right]} \quad (\text{A3. 59})$$

De acuerdo a la referencia (Korsten y Hoffmann, 1996) se considera una carga con 2 %w de azufre total. La especificación y las propiedades de la carga se dan en las tablas 3.1 y 3.2. El reactor considerado se basa en uno existente en una de las refinерías mexicanas con las características mostradas en la tabla 3.3.

Una prueba preliminar con las condiciones de entrada al reactor, con el fin de estimar el error asociado a la aproximación con la cinética de este ejemplo, da los resultados que se muestran en las Figuras 3.1 y 3.2. La evolución del factor de efectividad a lo largo del reactor se muestra en la Figura 3.3. Las concentraciones resultantes en el fluido y en la superficie externa del catalizador, tanto del azufre orgánico - que es el componente clave - como del orgánico libre se muestra en la Figura 3.4. Los flujos resultantes de los componentes involucrados se muestran en las Figuras 3.5 a 3.7. Los errores obtenidos en las variables tomadas como referencia se muestran en la Tabla 3.4.

El tiempo de CPU necesario para obtener los perfiles mostrados en las Figuras 3.1 a 3.7, para el caso que incluye la solución de la ecuación diferencial de la partícula, fue de 1504 segundos. Para el caso que incluye la expresión algebraica del factor de efectividad aproximado fue de 1.16 segundos.

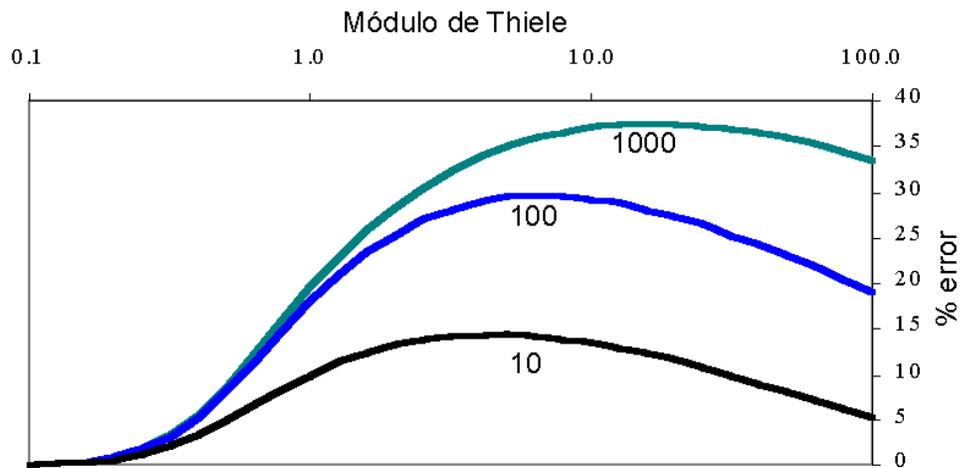


FIGURA 3.1. Evaluación del error en la estimación del factor de efectividad por el método aproximado para la cinética de Korsten y Hoffmann. El número que aparece en cada curva es el número de Biot correspondiente.

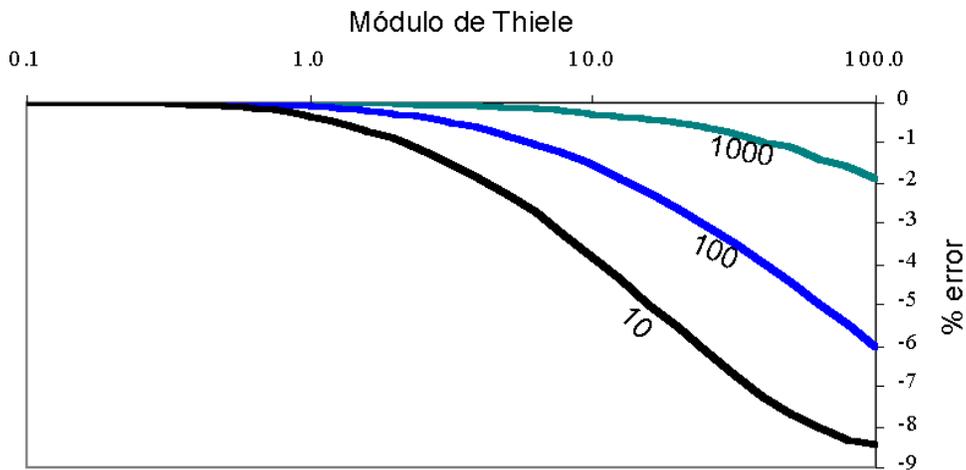


FIGURA 3.2. Evaluación del error en la estimación de la concentración superficial del componente clave por el método aproximado para la cinética de Korsten y Hoffmann. El número que aparece en cada curva es el número de Biot correspondiente.

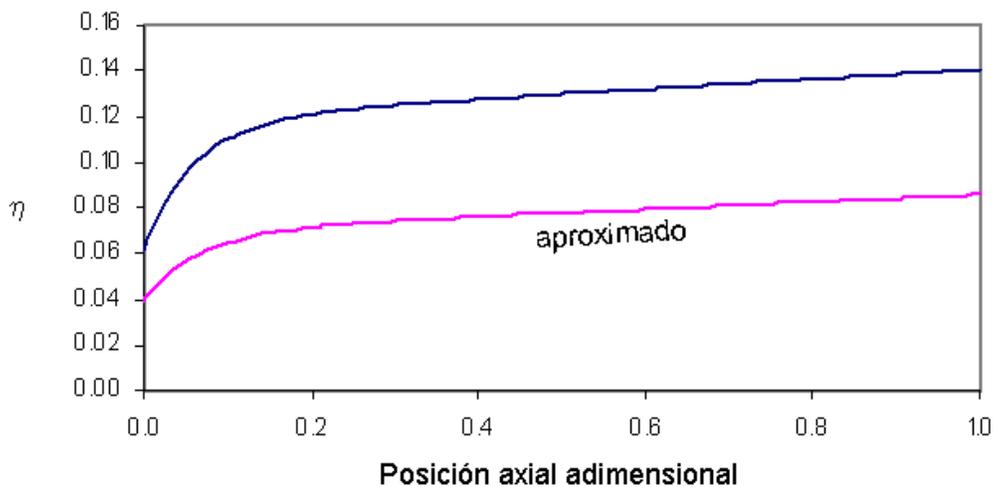


FIGURA 3.3. Evolución del factor de efectividad a lo largo del reactor. Evaluada por solución de la ecuación de balance diferencial en la partícula y por el método aproximado.

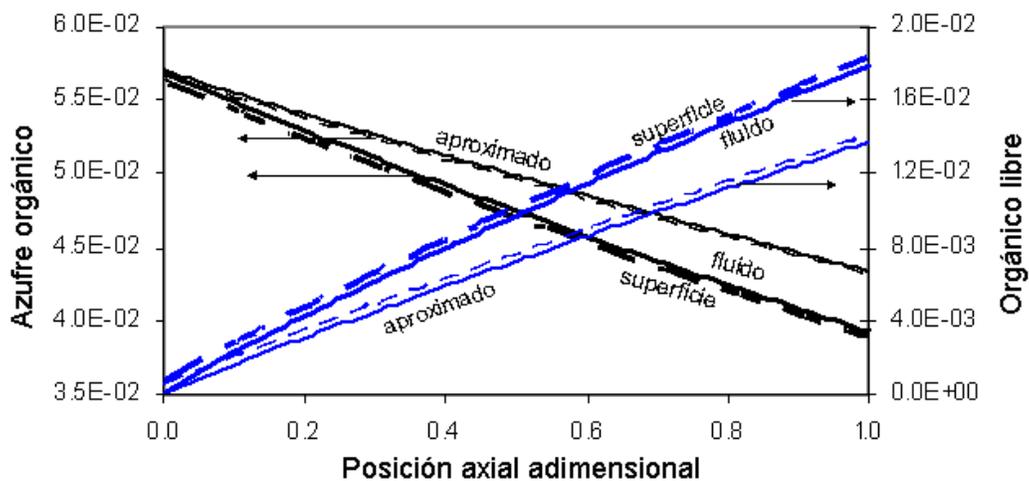


FIGURA 3.4. Evolución a lo largo del reactor de la concentración (kmol/m^3) del azufre orgánico (componente clave) y del orgánico libre de azufre (producto). Obtenida por solución de la ecuación de balance diferencial en la partícula y por el método aproximado.

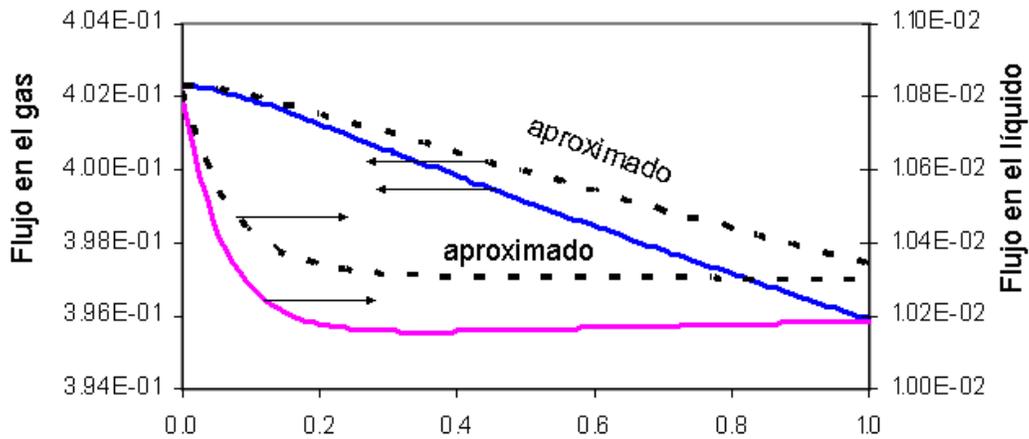


FIGURA 3.5. Evolución a lo largo del reactor del flujo de hidrógeno (kmol/s) en las fases gas y líquida. Obtenida por solución de la ecuación de balance diferencial en la partícula y por el método aproximado.

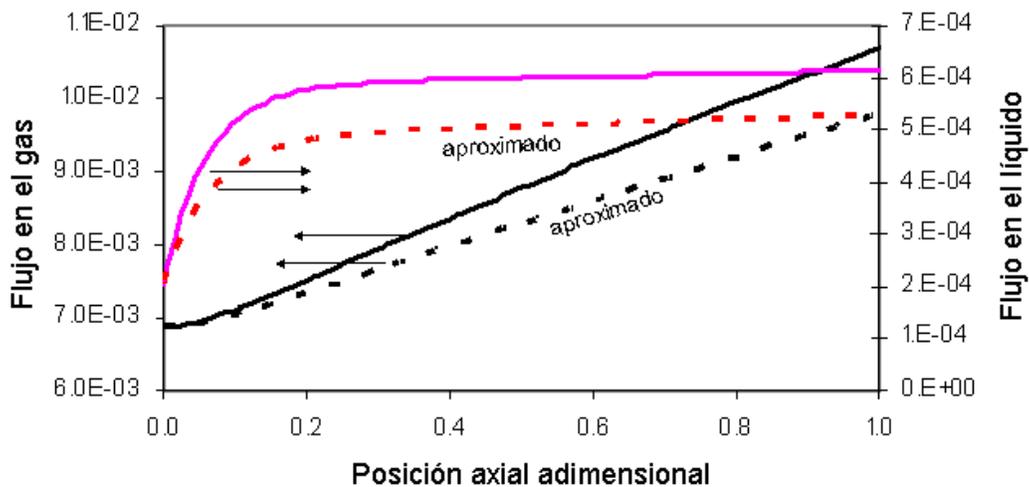


FIGURA 3.6. Evolución a lo largo del reactor del flujo de ácido sulfhídrico (kmol/s) en las fases gas y líquida. Obtenida por solución de la ecuación de balance diferencial en la partícula y por el método aproximado.

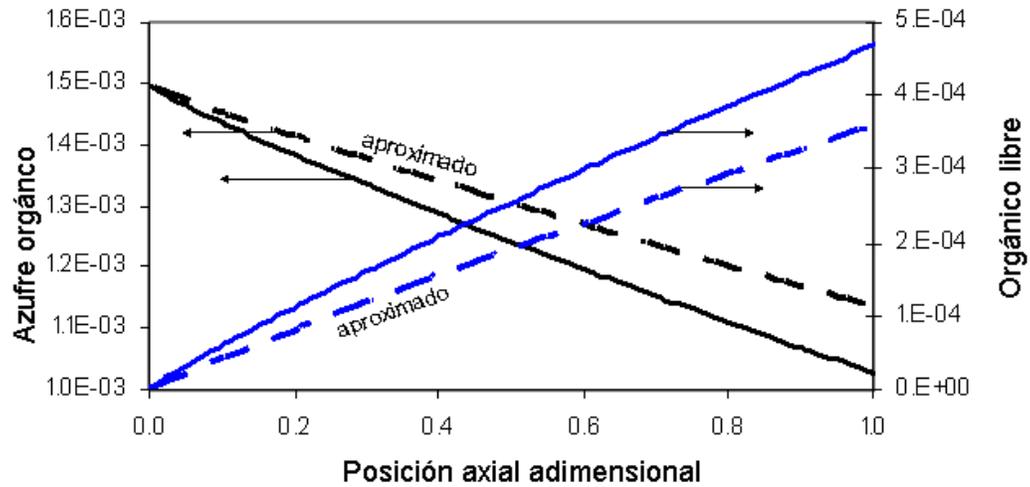


FIGURA 3.7. Evolución a lo largo del reactor de los flujos (kmol/s) de azufre orgánico y orgánico libre. Obtenida por solución de la ecuación de balance diferencial en la partícula y por el método aproximado.

TABLA 3.1. Flujo al reactor y algunas propiedades básicas de los componentes considerados representativos del gasóleo

| Compuesto | Flujo (Kg / h) | Temperatura crítica (K) | Volumen crítico (cm ³ /mol) | Volumen molar a la temperatura de ebullición normal (cm ³ /mol) | Factor acéntrico |
|----------------------|-------------------|----------------------------|---|---|---------------------|
| Hidrógeno | 2998.21 | 33.2 | 65.1 | 26.2615 | -0.218 |
| Ácido sulfhídrico | 869 | 373.2 | 98.6 | 36.808 | 0.081 |
| Azufre orgánico | 2262.43 | 916 | 1520 | 559.39 | 1.1811 |
| Orgánico libre | 0. | 916 | 1520 | 559.39 | 1.1811 |
| Gasóleo libre | 75461.78 | 916 | 1520 | 559.39 | 1.1811 |

TABLA 3.2. Peso molecular, difusividad molecular y difusividad adimensional de los componentes considerados

| Compuesto | Peso molecular | Difusividad molecular (cm ² /s) | Δ |
|---|----------------|--|--------|
| Gasóleo libre (G) | 420 | | |
| Azufre orgánico (A _S) | 420 | 3.25x10 ⁻⁵ | 1 |
| Orgánico libre (A) | 143.5188 | | |
| Hidrógeno (H ₂) | 2.0158 | 1.33x10 ⁻⁴ | 4.0923 |
| Ácido sulfhídrico (H ₂ S) | 34.0798 | 1.1x10 ⁻⁴ | 3.3846 |

TABLA 3.3. Propiedades del reactor y del catalizador

| Reactor | |
|-------------------------------|--------------------------|
| Diámetro (m) | 2.59 |
| Longitud (m) | 8.99 |
| Fracción hueca | 0.321 |
| Catalizador | |
| Diámetro (m) | 4.366 x 10 ⁻³ |
| Fracción hueca | 0.3807 |
| Tortuosidad | 4 |
| Densidad (kg/m ³) | 800 |

| TABLA 3.4. Estimación del error en la aproximación al funcionamiento del reactor de hidrotratamiento de gasóleos | |
|---|---------|
| VARIABLES DE REFERENCIA | % error |
| Factor de efectividad a la entrada del reactor | 35.02 |
| Factor de efectividad a la salida del reactor | 39.15 |
| Concentración superficial del azufre orgánico a la entrada del reactor | -0.35 |
| Concentración superficial del azufre orgánico a la salida del reactor | -10.8 |
| Concentración del azufre orgánico en el fluido a la salida del reactor | -10.43 |
| Flujo del azufre orgánico a la salida del reactor | 10.82 |

APÉNDICE 4. SISTEMAS MULTIREACCIONANTES

Difusión multicomponente

En una mezcla multicomponente, la difusión másica del componente “i” (o el transporte de masa del componente “i” relativo a la velocidad media de la mezcla) se define de la manera siguiente (Slattery, 1999)

$$\mathbf{j}_i = \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \quad (\text{A4. 1})$$

donde la velocidad media se obtiene como un promedio ponderado por las concentraciones, esto es

$$\mathbf{v} = \frac{\sum_j \rho_j \mathbf{v}_j}{\sum_j \rho_j} \quad (\text{A4. 2})$$

Es común definir de manera similar la difusión molar como

$$\mathbf{J}_i^* = c_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \quad (\text{A4. 3})$$

donde

$$\mathbf{v} = \frac{\sum_j c_j \mathbf{v}_j}{\sum_j c_j} \quad (\text{A4. 4})$$

En ambos casos para el transporte difusivo neto, como consecuencia de las definiciones dadas por las ecuaciones (A4.1) y (A4.3), se tiene

$$\sum_i \mathbf{j}_i = \sum_i \mathbf{J}_i^* = \mathbf{0} \quad (\text{A4. 5})$$

La manipulación del balance de masa individual en fase homogénea

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_i) = M_i \sum_j \nu_{i,j} r_j \quad (\text{A4. 6})$$

utilizando la definición del flux difusivo másico, dada por la ecuación (A4.1), lleva a la expresión

$$\rho \left(\frac{\partial \omega_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \omega_i \right) + \nabla \cdot \mathbf{j}_i = M_i \sum_j \nu_{i,j} r_j \quad (\text{A4. 7})$$

donde ω_i es la fracción peso. Cuando se tiene régimen permanente y únicamente transporte difusivo el balance se reduce a

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_i = M_i \sum_j v_{i,j} r_j \quad (\text{A4. 8})$$

Si se divide entre el peso molar del componente, se tiene

$$\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{j}_i}{M_i} \right) = \nabla \cdot \mathbf{J}_i = \sum_j v_{i,j} r_j \quad (\text{A4. 9})$$

donde el flux molar individual resultante sigue referido a la velocidad media másica.

Del balance molar individual, obtenido al dividir la ecuación (A4.6) entre el peso molecular del componente "i"

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (C_i \mathbf{v}_i) = \sum_j v_{i,j} r_j \quad (\text{A4. 10})$$

su manipulación utilizando la definición del flux molar referido a la velocidad media molar - ecuación (A4.3) - lleva a la expresión

$$C \left(\frac{\partial x_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla x_i \right) + \nabla \cdot \mathbf{J}_i^* = \sum_j \left(v_{i,j} - x_i \sum_k v_{k,j} \right) r_j \quad (\text{A4. 11})$$

donde x_i es la fracción mol. La ecuación (A4.11) fue reportada para el caso de una reacción (Aris, 1989), y es la misma expresión mostrada en la literatura básica de fenómenos de transporte (Slattery, 1999; Bird y col., 2002), pero en términos de la información proporcionada por la estequiometría.

Con régimen permanente y únicamente flujo difusivo se tiene

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_i^* = \sum_j \left(v_{i,j} - x_i \sum_k v_{k,j} \right) r_j \quad (\text{A4. 12})$$

Cabe hacer notar que en los textos de Ingeniería de las Reacciones Químicas (Froment y Bischoff, 1990; Aris, 1975; Butt, 1980; Petersen, 1965) es común usar el flujo molar difusivo referido a la velocidad media másica, sin aclaración. Otra cosa que debe notarse es que el balance molar dado por la ecuación (A4.12) coincide con la ecuación (A4.9) cuando las reacciones son equimolares (el número de moles de reactivos es igual al de los productos, en cada reacción); o,

aproximadamente, cuando el componente clave esta muy diluido; condiciones que han sido atribuidas a la validez de la ecuación constitutiva (ley de Fick) usada para representar el flujo difusivo (Burghardt y Patzek, 1983).

Para dar utilidad a las propiedades algebraicas de la información estequiométrica, en este trabajo se considera al flujo molar individual referido a la velocidad media másica.

Las ecuaciones constitutivas utilizadas para representar el transporte difusivo, que es un vector, en su forma generalizada se definen como una combinación lineal de las fuerzas directrices vectoriales (Bird y col., 2002; Taylor y Krishna, 1993). Estas ecuaciones constitutivas son:

1) la ley de Fick

$$\mathbf{j}_i = - D_i^T \nabla(\ln T) + \rho_i \sum_j D_{ij} \mathbf{d}_j \quad (\text{A4. 13})$$

2) la ecuación Maxwell-Stefan

$$\mathbf{d}_i = - \sum_k \frac{x_i x_k}{D_{ik}^\circ} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_k^T}{\rho_k} \right) \nabla(\ln T) - \sum_j \frac{x_i x_j}{D_{ik}^\circ} \left(\frac{\mathbf{j}_i}{\rho_i} - \frac{\mathbf{j}_k}{\rho_k} \right) \quad (\text{A4. 14})$$

donde se usa la definición de las fuerzas directrices difusionales (Bird y col., 2002; Taylor y Krishna, 1993)

$$CRT \mathbf{d}_i = C_i \nabla_{T,P} \mu_i + (v_i - \omega_i) \nabla P - \rho_i \left(\mathbf{f}_i - \sum_j \omega_j \mathbf{f}_j \right) \quad (\text{A4. 15})$$

μ_i , v_i y \mathbf{f}_i son respectivamente, el potencial químico, la fracción volumétrica, y el campo externo actuando sobre la unidad de masa, del componente "i". Tanto las difusividades binarias fickianas D_{ij} , como las de Maxwell-Stefan D_{ij}° , son simétricas en la forma en que aparecen en ambas ecuaciones constitutivas en su forma generalizada (Bird y col., 2002).

Cuando los gradientes de temperatura y presión, y el efecto del campo externo, son despreciables se tiene la siguiente expresión para ley de Fick

$$\mathbf{j}_i = \rho_i \sum_j D_{ij} \mathbf{d}_j = \frac{\rho_i}{RT} \sum_j D_{ij} x_j \nabla_{T,P} \mu_j \quad (\text{A4. 16})$$

De la termodinámica se tiene (Modell y Reid, 1974)

$$\begin{aligned}\mu_j &= \mu_j^0 + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_j}{f_j^0} \right) = \mu_j^0 + RT \ln a_j \\ &= \mu_j^0 + RT \ln (x_j \gamma_j) = \mu_j^0 + RT \ln \left(x_j \frac{\hat{\phi}_j}{\phi_j^0} \right)\end{aligned}\quad (\text{A4. 17})$$

El gradiente del potencial químico es entonces

$$\nabla_{T,P} \mu_j = RT \left(\frac{\nabla x_j}{x_j} + \nabla \ln \gamma_j \right) = RT \left(\frac{\nabla x_j}{x_j} + \nabla \ln \hat{\phi}_j \right)\quad (\text{A4. 18})$$

El flux se representaría de la siguiente manera

$$\mathbf{j}_i = \rho_i \sum_j \mathbf{D}_{ij} \left(\sum_k A_{jk} \nabla x_k \right) = \rho_i \sum_k \left(\sum_j \mathbf{D}_{ij} A_{jk} \right) \nabla x_k\quad (\text{A4. 19})$$

O la expresión matricial para el conjunto de fluxes

$$(\mathbf{j}) = [\rho] [\mathbf{D}] [\mathbf{A}] \nabla(x)\quad (\text{A4. 20})$$

donde $[\rho]$ es una matriz diagonal con las concentraciones másicas, correspondientes a cada uno de los fluxes como componentes de la diagonal. La matriz $[\mathbf{A}]$ se forma con los componentes

$$A_{jk} = \begin{cases} 1 + x_j \left(\frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial x_j} \right)_{x_m \neq x_j} & j = k \\ x_j \left(\frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial x_k} \right)_{x_m \neq x_k} & j \neq k \end{cases}\quad (\text{A4. 21})$$

Si se usaran coeficientes de fugacidad en lugar de coeficientes de actividad, sólo tiene que hacerse la sustitución de un coeficiente por el otro en la ecuación (A4.21). Los fluxes molares referidos a la velocidad media másica tendrían la expresión

$$(\mathbf{J}) = [\mathbf{C}] [\mathbf{D}] [\mathbf{A}] \nabla(x) = [\mathbf{D}^*] \nabla(x)\quad (\text{A4. 22})$$

En mezclas no ideales, los coeficientes asociados a cada gradiente son una combinación de las difusividades binarias, determinada por la dependencia de la concentración del coeficiente utilizado (de fugacidad o actividad).

Las ecuaciones Maxwell-Stefan, bajo condiciones isotérmicas, se pueden expresar por la relación matricial

$$(\mathbf{d}) = [B] (\mathbf{j}) \quad (\text{A4. 23})$$

donde los paréntesis redondos denotan un arreglo vectorial, y los cuadrados a la matriz con componentes

$$B_{ij} = \begin{cases} \frac{x_i}{\rho_i} \left(\frac{x_i}{D_{ii}^\circ} - \sum_k \frac{x_k}{D_{ik}^\circ} \right) & i = j \\ \frac{x_i x_j}{D_{ij}^\circ \rho_j} & i \neq j \end{cases} \quad (\text{A4. 24})$$

La forma explícita de los fluxes es entonces

$$(\mathbf{j}) = [B]^{-1} (\mathbf{d}) \quad (\text{A4. 25})$$

Si se considera despreciable al gradiente de presión, y al efecto del campo externo, de las ecuaciones (A4.15) y (A4.18) se tiene

$$(\mathbf{j}) = [B]^{-1} [A] \nabla(x)$$

donde la matriz [A] tiene los componentes definidos en la ecuación (A4.21). Los fluxes molares referidos a la velocidad media másica se darían por la expresión

$$(\mathbf{J}) = [M]^{-1} [B]^{-1} [A] \nabla(x) = [D^{**}] \nabla(x) \quad (\text{A4. 26})$$

donde [M] es una matriz diagonal con los pesos moleculares individuales correspondientes a cada flux como componentes de la diagonal.

Las ecuaciones (A4.22) y (A4.26) tienen la forma que en la práctica se usa para interpretar datos de difusión; sin embargo, las difusividades observadas para cada par flux-gradiente de concentración, son en realidad una combinación de las difusividades binarias definida por la dependencia de la concentración de los coeficientes de actividad (o fugacidad), como se muestra en la ecuación (A4.19) para el caso de la ley de Fick; y la dependencia de la concentración inherente a la

definición de cada ecuación constitutiva; por lo que no cabe esperar que muestren simetría.

En el caso de mezclas ideales se tiene

$$\gamma_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^0} = 1 \quad (\text{A4. 27})$$

Esto es, los coeficientes de fugacidad o actividad son independientes de la concentración, con lo que $[A]$ resulta ser una matriz identidad. En ese caso, en la ecuación (A4.22) habría correspondencia entre la difusividad binaria fickiana y el par flux-gradiente de concentración.

Aunque las ecuaciones (A4.22) y (A4.26) representan al mismo conjunto de fluxes, las ecuaciones constitutivas son distintas, con parámetros distintos. Las difusividades en las ecuaciones basadas en la ley de Fick muestran dependencias más fuertes con la concentración, comparadas con las basadas en las ecuaciones Maxwell-Stefan (Taylor y Krishna, 1993); las aplicaciones muestran mejor representatividad de las ecuaciones Maxwell-Stefan (Taylor y Krishna, 1993; Slattery y Lin, 1978).

Para la aplicación que más adelante se presenta se añade la consideración de que los cambios en la concentración molar son despreciables, de manera que el flux puede representarse por la expresión

$$(\mathbf{J}) = [x] [D] [A] \nabla(C) = [D^+] \nabla(C) \quad (\text{A4. 28})$$

en el caso de la ley de Fick; o

$$(\mathbf{J}) = \frac{1}{C} [M]^{-1} [B]^{-1} [A] \nabla(C) = [D^{++}] \nabla(C) \quad (\text{A4. 29})$$

en el caso de las ecuaciones Maxwell-Stefan.

Una vez evaluada la matriz de difusividad práctica ($[D^+]$ o $[D^{++}]$) a condiciones de interés (las de la corriente a la entrada al reactor) los componentes de la matriz se considerarían difusividades binarias, de las cuales se obtendrían difusividades individuales efectivas en la mezcla mediante reglas de mezclado tomadas de la literatura (Reid y col., 1987), lo que daría por resultado la matriz diagonal $[D]$ con

componentes, además, considerados constantes. Esta última matriz es la que se considera en el desarrollo del método de estimación de factores de efectividad en sistemas multireaccionantes.

Simplificación estequiométrica

En esta sección, del análisis del espacio vectorial definido por la matriz de estequiometría, se determina la simplificación estequiométrica como la relación entre los vectores de la base (los cambios en los componentes clave debidos al conjunto de reacciones) y el conjunto total de vectores que conforman la matriz. Se establece también la dependencia del tipo de operador descriptivo del proceso particular, para la reducción de la complejidad de los balances de masa individuales mediante la simplificación estequiométrica.

Introducción

Los balances individuales, de masa o molares, en donde interviene un conjunto de reacciones se pueden expresar en forma general de la manera siguiente:

$$\lambda_i(C_i) = \sum_{j=1}^{nr} v_{i,j} r_j \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, nc \quad \text{(A4. 30)}$$

donde λ_i es un operador que actúa sobre la composición " C_i ", éste es específico de la geometría y el patrón de flujo del equipo; $v_{i,j}$ es el coeficiente estequiométrico del i -ésimo componente en la j -ésima reacción; r_j es la velocidad de la j -ésima reacción; nr el número de reacciones y nc el número de componentes. Ejemplos de la forma que puede tener el operador son:

I) General, fase homogénea (Slattery, 1999)

$$\lambda_i(C_i) = \frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_i C_i) \quad \text{(A4. 31)}$$

II) Flujo pistón, régimen permanente

$$\lambda_i(C_i) = \frac{1}{\Omega} \frac{d(v\Omega C_i)}{dz} \approx v \frac{dC_i}{dz} \quad \text{(A4. 32)}$$

III) Flujo pistón, dinámico

$$\lambda_i(C_i) = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial(v\Omega C_i)}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (\text{A4. 33})$$

IV) Transporte estacionario fickiano intrapartícula, referido a la velocidad media másica, geometría esférica (Aris, 1975)

$$\lambda_i(C_i) = - \frac{1}{\psi^2} \frac{d}{d\psi} \left(\psi^2 D_i \frac{dC_i}{d\psi} \right) \quad (\text{A4. 34})$$

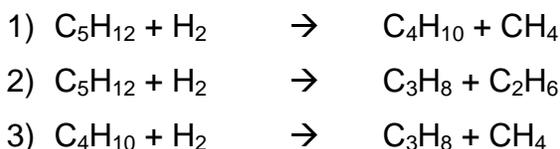
Se puede expresar el conjunto de balances individuales en forma condensada utilizando la notación vectorial, como se muestra en la siguiente expresión

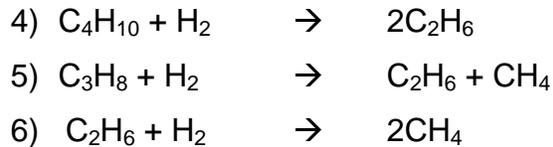
$$\bar{\lambda}_{nc}(\bar{C}_{nc}) = [v]_{nc \times nr} \bar{r}_{nr} \quad (\text{A4. 35})$$

Con el objetivo de establecer las relaciones que hay entre las transformaciones, para de esta manera reducir el número de ecuaciones de balance que deben resolverse, se han presentado métodos cuya validez requiere independencia lineal del conjunto de reacciones descriptivas del proceso (Marroquín, 1995). Esto equivale a que el rango de la matriz estequiométrica sea igual al número de reacciones.

Sin embargo, no son poco frecuentes los casos en que el conjunto de reacciones incluye algunas que, siendo linealmente dependientes, son químicamente independientes. Esto es, reacciones que aunque matemáticamente se puedan expresar como la combinación lineal de otras, y por lo tanto se pensaría que no debieran considerarse, el hecho es que tales combinaciones son termodinámicamente imposibles, por lo que la reacción y la cinética asociada a ella deben permanecer explícitamente dentro del esquema de reacción del proceso.

Como ejemplo se puede considerar el hidrocracking de parafinas con las siguientes reacciones:





Mediante operaciones descritas para este tipo de análisis (Amundson, 1966), puede verse que la reacción (5) se puede obtener como resultado de llevar a cabo: la reacción (1) tal como aparece, la reacción (2) en sentido inverso y la reacción (4) tal como aparece. Para la reacción (6) puede también encontrarse una combinación de las cuatro primeras reacciones del conjunto. Sin embargo, se conoce que las reacciones de hidrocracking son termodinámicamente irreversibles; esto es, no es posible llevar a cabo la reacción (2) en el sentido inverso; por lo que la producción observada de etano y metano por el hidrocracking del propano no se puede considerar resultante de la combinación mencionada.

En este trabajo se presenta la simplificación que es posible alcanzar al cambiar el procedimiento de reducción (que define los vectores linealmente independientes y dependientes) de los vectores columna (que definen la participación del conjunto de componentes en cada reacción) a los vectores renglón (que definen el cambio de cada componente por su participación en el conjunto de reacciones). En el análisis aquí presentado no se tiene restricción sobre el número de reacciones que pueda haber en el conjunto, como lo sería en el caso de aplicar la condición de independencia lineal de las reacciones; sin embargo, no deja de aprovecharse la linealidad de las relaciones masa a masa para la especificación de un número de componentes clave, y las relaciones de los cambios de los demás componentes en función de los cambios en éstos.

Cabe hacer notar que, aunque siempre es posible determinar la relación entre el conjunto de total de componentes y el subconjunto de componentes clave, la utilidad de establecer tales relaciones depende de la forma del operador involucrado en el problema específico.

Metodología

Relación estequiométrica.

Se considera el conjunto de reacciones expresadas de la siguiente manera

$$v_{1,j}A_1 + v_{2,j}A_2 + \dots + v_{nc,j}A_{nc} = 0 \quad ; \quad j = 1, 2, \dots, nr \quad (\text{A4. 36})$$

donde los coeficientes estequiométricos toman valores positivos para los productos y negativos para los reactivos. El conjunto de coeficientes estequiométricos se representa mediante el arreglo conocido como matriz estequiométrica:

$$[v] = \begin{bmatrix} v_{1,1} & v_{1,2} & \dots & v_{1,nr} \\ v_{2,1} & v_{2,2} & \dots & v_{2,nr} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ v_{nc,1} & v_{nc,2} & \dots & v_{nc,nr} \end{bmatrix} \quad (\text{A4. 37})$$

Cada columna es un vector que define la participación de los componentes del sistema en una reacción específica. Cada renglón es un vector que define la participación de un componente específico en el conjunto de reacciones.

Para el propósito de este análisis es conveniente considerar a la matriz estequiométrica como el arreglo de vectores renglón:

$$[v] = \begin{bmatrix} \overline{v_1} \\ \overline{v_2} \\ \vdots \\ \overline{v_{nc}} \end{bmatrix} \quad (\text{A4. 38})$$

Con lo que se tendría que cada uno de los balances individuales dados por la ecuación (A4.30), se puede expresar de la manera siguiente

$$\lambda_i(C_i) = \overline{v_i} \overline{r} \quad (\text{A4. 39})$$

Dado que una matriz define un espacio vectorial, dicho espacio puede describirse mediante un conjunto de vectores base, cuyo número de componentes es igual al rango de la matriz. El resto de los vectores que conforman la matriz pueden obtenerse como una combinación lineal de los vectores componentes de la base.

La misma idea se utiliza en la definición del conjunto de reacciones linealmente independientes; esto es, considerando a la matriz estequiométrica como un espacio de vectores columna. La posibilidad que se considera en esta sección es la de relacionar, mediante propiedades del espacio de vectores renglón, las transformaciones del conjunto total de componentes a las de un conjunto base o de componentes clave, que en número también se definen por el rango de la matriz.

La definición más clara del conjunto de vectores que forman la base, y de las combinaciones que definen a los vectores restantes, se obtiene haciendo las transformaciones necesarias para establecer una base ortonormal; esto es, un conjunto de vectores de magnitud unitaria formados por un elemento con valor de la unidad y los restantes con valor cero.

Las operaciones que llevan a una definición tal del conjunto de vectores son equivalentes a una reducción tipo Gauss-Jordan. La secuencia de operaciones se puede describir de la manera siguiente:

- 1) Se divide la columna entre el componente que va a tener valor unitario, esta es la posición pivote.

$$\begin{bmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \cdots & v_{j-1,k-1}^{(m)} & v_{j-1,k}^{(m)} & v_{j-1,k+1}^{(m)} & \cdots \\ \cdots & v_{j,k-1}^{(m)} & v_{j,k}^{(m)} & v_{j,k+1}^{(m)} & \cdots \\ \cdots & v_{j+1,k-1}^{(m)} & v_{j+1,k}^{(m)} & v_{j+1,k+1}^{(m)} & \cdots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \cdots & v_{j-1,k-1}^{(m)} & v_{j-1,k}^{(m+1)} & v_{j-1,k+1}^{(m)} & \cdots \\ \cdots & v_{j,k-1}^{(m)} & 1 & v_{j,k+1}^{(m)} & \cdots \\ \cdots & v_{j+1,k-1}^{(m)} & v_{j+1,k}^{(m+1)} & v_{j+1,k+1}^{(m)} & \cdots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}$$

donde $v_{i,k}^{(m+1)} = \frac{v_{i,k}^{(m)}}{v_{j,k}^{(m)}} ; i = 1, 2, \dots, nr$

- 2) Sucesivamente se resta elemento a elemento al producto de la columna conteniendo el pivote por el valor que, estando sobre el renglón conteniendo el pivote, se encuentra en otra columna que se ha seleccionado

$$\begin{bmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \cdots & v_{j-1,k-1}^{(m)} & v_{j-1,k}^{(m+1)} & v_{j-1,k+1}^{(m)} & \cdots \\ \cdots & v_{j,k-1}^{(m)} & 1 & v_{j,k+1}^{(m)} & \cdots \\ \cdots & v_{j+1,k-1}^{(m)} & v_{j+1,k}^{(m+1)} & v_{j+1,k+1}^{(m)} & \cdots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \cdots & v_{j-1,k-1}^{(m+1)} & v_{j-1,k}^{(m+1)} & v_{j-1,k+1}^{(m+1)} & \cdots \\ \cdots & 0 & 1 & 0 & \cdots \\ \cdots & v_{j+1,k-1}^{(m+1)} & v_{j+1,k}^{(m+1)} & v_{j+1,k+1}^{(m+1)} & \cdots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}$$

donde $v_{i,p}^{(m+1)} = v_{i,p}^{(m)} - v_{j,p}^{(m)} v_{i,k}^{(m+1)}$; $i = 1, 2, \dots, nc$; $p = 1, 2, \dots, nr \neq k$

El procedimiento se repite un número de veces definido por el rango de la matriz, seleccionando cada vez un pivote que no se encuentre en los renglones y columnas donde han estado los anteriores.

Al final de la reducción se tiene que algunas columnas, la diferencia entre el número de ellas y el rango de la matriz, contienen únicamente ceros: la matriz resultante de eliminar tales columnas se identifica en este trabajo como $[\Gamma]$.

Los vectores no contenidos en la base, obtenida ya la matriz $[\Gamma]$, tienen por componentes los coeficientes asociados a cada vector de la base que definen la combinación necesaria para su obtención; esto es, al considerar a la matriz estequiométrica conformada como se muestra en la ecuación (A4.38), cada vector componente se puede obtener como:

$$\overline{v}_i = \sum_{k=1}^{nk} \Gamma_{i,k} \overline{v}_k^b \quad (\text{A4. 40})$$

Donde

$$\overline{v}_k^b \in [v_b] \subset [v] \quad (\text{A4. 41})$$

Los componentes asociados a cada vector base se identifican por su coincidencia, dentro de la misma columna, con el componente de valor unitario en el vector de la base.

El conjunto de combinaciones representadas por la ecuación (A4.40) equivale al producto de la matriz $[\Gamma]$ por la formada con los vectores correspondientes a los componentes clave en la matriz original; esto es

$$[v]_{nc \times nr} = [\Gamma]_{nc \times nk} [v_b]_{nk \times nr} \quad (\text{A4. 42})$$

Con esta equivalencia es posible expresar la ecuación (A4.35) de la manera siguiente:

$$\bar{\lambda}(\bar{C}) = [\Gamma] [v_b] \bar{r} \quad (\text{A4. 43})$$

Si se limita el conjunto de balances sólo a los de los componentes base se tiene

$$\bar{\lambda}_b(\bar{C}_b) = [v_b] \bar{r} \quad (\text{A4. 44})$$

Sustituyendo la ecuación (A4.44) en el conjunto total de ecuaciones de balance, representado por la ecuación (A4.43), resulta

$$\bar{\lambda}(\bar{C}) = [\Gamma] \bar{\lambda}_b(\bar{C}_b) \quad (\text{A4. 45})$$

Esta equivalencia es lo que propiamente se le puede llamar la relación estequiométrica, que equivale a la relación entre los vectores de cambio - para el balance específico del problema - para todos los componentes y los vectores de cambio para los componentes clave.

Ejemplo: Se considera el esquema de reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno reportado por Vanrysselberghe y Froment (1996). Los componentes que forman al sistema son:

- 1) Hidrógeno (H₂)
- 2) Ácido sulfhídrico (H₂S)
- 3) Dibenzotiofeno (DBT)
- 4) Bifenilo (BF)
- 5) Ciclohexilbenceno (CHB)
- 6) Diciclohexano (DCH)
- 7) N-Hexadecano (nC₁₆)

El esquema incluye las cuatro reacciones siguientes:

- 1) DBT + 2 H₂ → BF + H₂S
- 2) DBT + 5 H₂ → CHB + H₂S
- 3) BF + 3 H₂ → CHB
- 4) CHB + 3 H₂ → DCH

En la matriz estequiométrica se tienen los compuestos (renglones) y las columnas (reacciones), con la numeración con que se presentaron

$$[v] = \begin{bmatrix} -2 & -5 & -3 & -3 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 8 & 6 & 3 \\ -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -1 \end{bmatrix} = [\Gamma] [v_b]$$

En donde se han tomado el tercer, cuarto y quinto componente como el conjunto base; esto es, el DBT, BF y CHB respectivamente. La combinación que da por resultado algún vector fuera de la base puede observarse claramente una vez obtenida la base ortonormal. La combinación a partir de los vectores de los componentes en la base se ilustra a continuación para el caso del hidrógeno

$$\begin{bmatrix} 8 & 6 & 3 \\ -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \mapsto \bar{v}_1 = 8 \bar{v}_3 + 6 \bar{v}_4 + 3 \bar{v}_5 = \bar{v}_{H_2}$$

El operador.

La utilidad real que puede tener la relación estequiométrica depende de si se conoce la inversa del operador. Si la inversa se conociera y fuera lineal de la ecuación (A4.45) se tendría

$$\bar{\lambda}^{-1} \left\{ \bar{\lambda}(\bar{C}) \right\} = \Delta^* \bar{C} = \bar{\lambda}^{-1} \left\{ [\Gamma] \bar{\lambda}_b(\bar{C}_b) \right\} = [\Gamma] \bar{\lambda}^{-1} \left\{ \bar{\lambda}_b(\bar{C}_b) \right\} = [\Gamma] \Delta^* \bar{C}_b \quad (\text{A4. 46})$$

Tomando los ejemplos dados para la forma que puede tener el operador, en el caso (II), a partir de la relación estequiométrica se tiene

$$\frac{1}{\Omega} \frac{d}{dz} (v\Omega\bar{C}) = [\Gamma] \frac{1}{\Omega} \frac{d}{dz} (v\Omega\bar{C}_b) \quad (\text{A4. 47})$$

El operador aplicado a la concentración se puede describir como

- Producto por el área y por la velocidad
- Derivada con respecto a la posición axial
- División entre el área

El operador inverso sería efectuar las inversas de cada operación en el sentido inverso, lo cual en este caso no representa un problema en los dos últimos pasos. Tomando una posición de referencia y alguna otra arbitraria se tendría:

$$\Delta^* \bar{C} = v\Omega \bar{C} - v_R \Omega_R \bar{C}_R = [\Gamma] \left(v\Omega \bar{C}_b - v_R \Omega_R \bar{C}_{b,R} \right) = [\Gamma] \Delta^* \bar{C}_b \quad (\text{A4. 48})$$

Para llevar más allá la inversión del operador, sería necesario verificar si el fluido debe considerarse compresible. Si este no fuera el caso, se tendría

$$\Delta^* \bar{C} = v\Omega (\bar{C} - \bar{C}_R) = v\Omega \Delta \bar{C} = [\Gamma] v\Omega (\bar{C}_b - \bar{C}_{b,R}) = [\Gamma] v\Omega \Delta \bar{C}_b \quad (\text{A4. 49})$$

De donde la relación final entre los conjuntos de concentraciones sería

$$\Delta \bar{C} = [\Gamma] \Delta \bar{C}_b \quad (\text{A4. 50})$$

En el caso (IV) la relación estequiométrica se puede expresar de la manera siguiente:

$$\begin{aligned} \bar{\lambda}(\bar{C}) &= -\frac{1}{\psi^2} \frac{d}{d\psi} \left(\psi^2 [D] \frac{d\bar{C}}{d\psi} \right) \\ &= -[\Gamma] \frac{1}{\psi^2} \frac{d}{d\psi} \left(\psi^2 [D_b] \frac{d\bar{C}_b}{d\psi} \right) = [\Gamma] \bar{\lambda}_b(\bar{C}_b) \end{aligned} \quad (\text{A4. 51})$$

Donde ψ es la posición radial y, en el caso de la expresión fickiana del transporte difusivo efectivo, $[D]$ es una matriz diagonal donde cada elemento diagonal es el coeficiente de difusión efectiva (en la mezcla y el medio poroso) correspondiente a cada compuesto.

Este tipo de problemas va acompañado con información sobre condiciones que deben cumplirse en el centro de la esfera, si se trata de reacciones normales, y en la superficie externa. Estas condiciones son:

- En el centro

$$[D] \frac{d\bar{C}}{d\psi} \Big|_{\psi=0} = \bar{0} \quad (\text{A4. 52})$$

En la superficie externa puede tenerse una de dos posibles condiciones; la primera es cuando la concentración en la superficie externa es conocida, esta es la condición de Dirichlet; la segunda es sobre la transferencia de masa interfasial, esta es la condición de Robin. Las expresiones para tales condiciones son:

- Condición de Dirichlet

$$\bar{C}\Big|_{\psi=R} = \bar{C}_s \quad (\text{A4. 53})$$

- Condición de Robin

$$-[D]\frac{d\bar{C}}{d\psi}\Big|_{\psi=R} = [K] \left(\bar{C}\Big|_{\psi=R} - \bar{C}_f \right) \quad (\text{A4. 54})$$

Donde $[K]$ es una matriz diagonal formada por los coeficientes de transferencia de masa en la interfase fluido-sólido. La descripción del operador aplicado al vector de concentraciones, en la ecuación (A4.51), sería

- 1) Derivación con respecto a la posición
- 2) Premultiplicación por la matriz de difusión
- 3) Producto por el cuadrado de la distancia radial
- 4) Derivación con respecto a la posición
- 5) División entre el cuadrado de la distancia radial

Tomando la condición en el centro de la partícula, la inversión de las operaciones (5) a (3) lleva a la igualdad

$$[D] \frac{d\bar{C}}{d\psi} = [\Gamma] [D_b] \frac{d\bar{C}_b}{d\psi} \quad (\text{A4. 55})$$

La inversión de la operación (2) da el siguiente resultado

$$\frac{d\bar{C}}{d\psi} = [D]^{-1} [\Gamma] [D_b] \frac{d\bar{C}_b}{d\psi} \quad (\text{A4. 56})$$

La difusividad depende de la composición (Rothfeld, 1963; Scott y Dullien, 1962), por lo que en principio para la operación (1) pudiera no ser posible una inversión; sin embargo, si se considera que tal dependencia es lo suficientemente débil, de manera que el valor de la propiedad es prácticamente constante - una suposición muy frecuente (Aris, 1975; Toor, 1964; Froment y Bischoff, 1990; Taylor y Krishna,

1993) - tomando una posición de referencia, dentro de la región de validez para la ecuación de balance, la inversión de la operación (1) llevaría a la relación

$$\Delta \bar{C} = [D]^{-1} [\Gamma] [D_b] \Delta \bar{C}_b \quad (\text{A4. 57})$$

Los ejemplos (I) y (III) son casos en que la inversa del operador se desconoce, por lo que no hay la simplificación que se esperaría de la relación estequiométrica.

Como continuación del ejemplo de la desulfuración de dibenzotiofeno en el interior de la partícula catalítica, de acuerdo a la ecuación (A4.57), los cambios en la concentración de cada componente están relacionados a los cambios en concentración de los componentes clave de la manera mostrada en la página siguiente.

Los cambios resultantes para los componentes fuera de la base se muestran a continuación

$$\Delta C_{H_2} = 8 \frac{D_{DBT}}{D_{H_2}} \Delta C_{DBT} + 6 \frac{D_{BF}}{D_{H_2}} \Delta C_{BF} + 3 \frac{D_{CHB}}{D_{H_2}} \Delta C_{CHB}$$

$$\Delta C_{H_2S} = - \frac{D_{DBT}}{D_{H_2S}} \Delta C_{DBT}$$

$$\Delta C_{DCH} = - \frac{D_{DBT}}{D_{DCH}} \Delta C_{DBT} - \frac{D_{BF}}{D_{DCH}} \Delta C_{BF} - \frac{D_{CHB}}{D_{DCH}} \Delta C_{CHB}$$

$$\Delta C_{nC_{16}} = 0$$

Relación de cambios intrapartícula de concentración, de acuerdo a la ecuación (A4.57), para el caso de la desulfuración del dibenzotiofeno, según el esquema de reacción utilizado por Vanrysselberghe y Froment (1996). Se considera el conjunto de componentes clave integrado por el dibenzotiofeno (DBT), bifenilo (BF) y ciclohexilbenceno (CHB).

$$\begin{bmatrix} \Delta C_{H_2} \\ \Delta C_{H_2S} \\ \Delta C_{DBT} \\ \Delta C_{BF} \\ \Delta C_{CHB} \\ \Delta C_{DCH} \\ \Delta C_{nC_{16}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{D_{H_2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{D_{H_2S}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{D_{DBT}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{D_{BF}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{D_{CHB}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{D_{DCH}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{D_{nC_{16}}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 8 & 6 & 3 \\ -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} D_{DBT} & 0 & 0 \\ 0 & D_{BF} & 0 \\ 0 & 0 & D_{CHB} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta C_{DBT} \\ \Delta C_{BF} \\ \Delta C_{CHB} \end{bmatrix}$$

Difusión-reacción múltiple en una partícula catalítica.

Se considera régimen permanente y transporte unidimensional en una partícula con volumen V_p y área externa transversal al flujo A_p definidos por la longitud característica L . El conjunto de balances molares en un elemento de volumen se puede expresar de la manera siguiente:

$$\{entrada\} + \{generación\} = \{salida\}$$

$$a\bar{N}\Big|_{\psi} + (v|_{\psi+\Delta\psi} - v|_{\psi})\rho_p[v] \bar{r} = a\bar{N}\Big|_{\psi+\Delta\psi} \quad ; \quad 0 \leq \psi, \psi + \Delta\psi \leq L \quad (\text{A4. 58})$$

donde el área y el volumen del elemento se definen tales que

$$a(\psi)\Big|_{\psi=L} = A_p \quad ; \quad v(\psi)\Big|_{\psi=L} = V_p \quad (\text{A4. 59})$$

Con otro orden de la ecuación (A4.58), y tomando las razones de cambio con respecto a la posición se tiene

$$\frac{a\bar{N}\Big|_{\psi+\Delta\psi} - a\bar{N}\Big|_{\psi}}{\Delta\psi} = \frac{v|_{\psi+\Delta\psi} - v|_{\psi}}{\Delta\psi} \rho_p[v] \bar{r} \quad (\text{A4. 60})$$

Hallando el límite de la razón de cambio cuando el elemento de volumen es suficientemente pequeño, resulta

$$\left(\frac{dv}{d\psi}\right)^{-1} \frac{d}{d\psi}(a\bar{N}) = \rho_p[v] \bar{r} \quad (\text{A4. 61})$$

La transferencia de masa se considera únicamente por transporte difusivo, representable en forma fickiana con difusividades efectivas en la mezcla y el medio poroso. Esto es

$$\bar{N} = - [D] \frac{d\bar{C}}{d\psi} \quad (\text{A4. 62})$$

El balance dado por la ecuación (A4.61) se puede expresar de la manera siguiente

$$\left(\frac{dv}{d\psi}\right)^{-1} \frac{d}{d\psi} \left(a [D] \frac{d\bar{C}}{d\psi} \right) = - \rho_p[v] \bar{r} \quad (\text{A4. 63})$$

Como ejemplo considérese una partícula con geometría esférica. Entonces

$$a = 4\pi\psi^2 \quad ; \quad v = \frac{4}{3}\pi\psi^3 \quad ; \quad \frac{dv}{d\psi} = 4\pi\psi^2 \quad (\text{A4. 64})$$

La ecuación (A4.63) toma la forma particular

$$\frac{1}{\psi^2} \frac{d}{d\psi} \left(\psi^2 [D] \frac{d\bar{C}}{d\psi} \right) = - \rho_p [v] \bar{r} \quad (\text{A4. 65})$$

Introduciendo las siguientes variables adimensionales

$$x = \frac{\psi}{L} \quad ; \quad \bar{y} = \frac{\bar{C}}{C_k^f} \quad ; \quad [\Delta] = \frac{1}{D_k} [D] \quad ; \quad \alpha = \frac{a}{A_p} \quad ; \quad \beta = \frac{v}{V_p} \quad (\text{A4. 66})$$

La ecuación (A4.63) toma la forma

$$\left(\frac{d\beta}{dx} \right)^{-1} \frac{d}{dx} \left(\alpha [\Delta] \frac{d\bar{y}}{dx} \right) = - \frac{LV_p \rho_p}{A_p D_k C_k^f} [v] \bar{r} \quad (\text{A4. 67})$$

La definición del conjunto de factores de efectividad globales, considera las relaciones individuales de las velocidades de reacción locales entre la evaluada a las condiciones del fluido. Esto es

$$\left(\frac{d\beta}{dx} \right)^{-1} \frac{d}{dx} \left(\alpha [\Delta] \frac{d\bar{y}}{dx} \right) = - [v] \frac{LV_p \rho_p}{A_p D_k C_k^f} [r_f] \bar{R} \quad ; \quad \bar{R} = [r_f]^{-1} \bar{r} \quad (\text{A4. 68})$$

donde se introdujo la matriz diagonal $[r_f]$, formada por cada una de las velocidades de reacción evaluadas a las condiciones del fluido. La ecuación (A4.68) es equivalente a la expresión siguiente

$$\left(\frac{d\beta}{dx} \right)^{-1} \frac{d}{dx} \left(\alpha [\Delta] \frac{d\bar{y}}{dx} \right) = - [v] [\Phi_f^2] \bar{R} \quad (\text{A4. 69})$$

donde se introdujo la matriz diagonal formada a partir de los módulos de Thiele para cada una de las reacciones definida como

$$[\Phi_f^2] = \frac{LV_p \rho_p}{A_p D_k C_k^f} [r_f] \quad (\text{A4. 70})$$

Al reorganizar la ecuación (A4.69) e integrar entre el centro y la superficie externa de la partícula se tiene

$$[\Delta] \left. \frac{d\bar{y}}{dx} \right|_{x=1} = - [v] [\Phi_f^2] \int_0^1 \bar{R} \left(\frac{d\beta}{dx} \right) dx = - [v] [\Phi_f^2] \bar{\eta} \quad (\text{A4. 71})$$

Aproximación a los factores de efectividad

La expresión adimensional para el problema de difusión-reacción múltiple se tiene en la ecuación (A4.69); la cual es una extensión de la ecuación (A3.8) a sistemas multireaccionantes. El problema se complementa con las condiciones siguientes:

En el centro

$$\left. \frac{d\bar{y}}{dx} \right|_{x=0} = \bar{0} \quad (\text{A4. 72})$$

En la superficie externa

$$\left. \frac{d\bar{y}}{dx} \right|_{x=1} = [Bi] \left(\bar{y}^f - \bar{y} \right)_{x=1} \quad (\text{A4. 73})$$

La extensión a conjuntos de reacciones, de la aproximación a la velocidad de reacción dada por la ecuación (A3.15), tiene la forma siguiente

$$\bar{R} \cong \bar{R} \Big|_{x=1} + \left[\frac{\partial \bar{R}}{\partial y} \right]_{x=1} \left(\bar{y} - \bar{y} \Big|_{x=1} \right) \quad (\text{A4. 74})$$

El equivalente, en sistemas multireaccionantes, de la ecuación (III.1.8), se obtiene de la ecuación (A4.57), lo que da por resultado la expresión

$$\bar{y} - \bar{y} \Big|_{x=1} = [\Delta]^{-1} [\Gamma] [\Delta_b] \left(\bar{y}_b - \bar{y}_b \Big|_{x=1} \right) \quad (\text{A4. 75})$$

La sustitución de la ecuación (A4.75) en la (A4.74) lleva a la forma

$$\bar{R} = \bar{R} \Big|_{x=1} + \left[\frac{\partial \bar{R}}{\partial y} \right]_{x=1} [\Delta]^{-1} [\Gamma] [\Delta_b] \left(\bar{y}_b - \bar{y}_b \Big|_{x=1} \right) \quad (\text{A4. 76})$$

La sustitución en la ecuación (A4.69) de la ecuación (A4.76), y manipulación algebraica, lleva al conjunto siguiente de aproximaciones a las ecuaciones de balance

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d}{dx} \left(\alpha \frac{d\bar{y}_b}{dx} \right) + \frac{1}{\alpha} \frac{d\beta}{dx} [\Delta_b]^{-1} [v_b] [\Phi_f^2] \left[\frac{\partial \bar{R}}{\partial y} \right]_{x=1} [\Delta]^{-1} [\Gamma] [\Delta_b] \bar{y}_b =$$

$$- \frac{1}{\alpha} \frac{d\beta}{dx} [\Delta_b]^{-1} [v_b] [\Phi_f^2] \left\{ \bar{R} \Big|_{x=1} - \left[\frac{\partial \bar{R}}{\partial y} \right]_{x=1} [\Delta]^{-1} [\Gamma] [\Delta_b] \bar{y}_b \Big|_{x=1} \right\} \quad (\text{A4. 77})$$

Se define la matriz de coeficientes

$$[A] = - \frac{1}{\alpha} \frac{d\beta}{dx} [\Delta_b]^{-1} [v_b] [\Phi_f^2] \left[\frac{\partial \bar{R}}{\partial y} \right]_{x=1} [\Delta]^{-1} [\Gamma] [\Delta_b] \quad (\text{A4. 78})$$

Con lo que la ecuación (A4.77) toma la forma

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d}{dx} \left(\alpha \frac{d\bar{y}_b}{dx} \right) - [A] \bar{y}_b = - \frac{1}{\alpha} \frac{d\beta}{dx} [\Delta_b]^{-1} [v_b] [\Phi_f^2] \bar{R} \Big|_{x=1} - [A] \bar{y}_b \Big|_{x=1} \quad (\text{A4. 79})$$

Si se cumple la condición

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\alpha} \frac{d\beta}{dx} \right) = 0 \quad (\text{A4. 80})$$

se obtiene un conjunto de soluciones particulares con la forma

$$\bar{y}_b^p = \frac{1}{\alpha} \frac{d\beta}{dx} [A]^{-1} [\Delta_b]^{-1} [v_b] [\Phi_f^2] \bar{R} \Big|_{x=1} + \bar{y}_b \Big|_{x=1} \quad (\text{A4. 81})$$

Las soluciones complementarias se obtienen del conjunto de ecuaciones homogéneas

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d}{dx} \left(\alpha \frac{d\bar{y}_b^c}{dx} \right) - [A] \bar{y}_b^c = \bar{0} \quad (\text{A4. 82})$$

Si la matriz de coeficientes es similar a una matriz diagonal (Wilkinson, 1999), se tendría la relación

$$[A] = [H] [\delta] [H]^{-1} \quad (\text{A4. 83})$$

donde $[H]$ y $[\delta]$ son la matriz formada por los vectores propios y la matriz diagonal formada con los valores propios de $[A]$, respectivamente. Entonces, la ecuación (A4.82) tendría la expresión

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d}{dx} \left(\alpha \frac{d\bar{y}_b^c}{dx} \right) - [H] [\delta] [H]^{-1} \bar{y}_b^c = \bar{0} \quad (\text{A4. 84})$$

o su equivalente

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d}{dx} \left(\alpha \frac{d}{dx} \left([H]^{-1} \overline{y_b^c} \right) \right) - [\delta] [H]^{-1} \overline{y_b^c} = \overline{0} \quad (\text{A4. 85})$$

Con la definición

$$\overline{f} = [H]^{-1} \overline{y_b^c} \quad (\text{A4. 86})$$

se obtiene el conjunto de ecuaciones no acopladas

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d}{dx} \left(\alpha \frac{d\overline{f}}{dx} \right) - [\delta] \overline{f} = \overline{0} \quad (\text{A4. 87})$$

cuyas soluciones, en general, se pueden expresar de la manera siguiente

$$\overline{f} = [f_1] \overline{C_1} + [f_2] \overline{C_2} \quad (\text{A4. 88})$$

donde las matrices son diagonales. La solución complementaria es

$$\overline{y_b^c} = [H] [f_1] \overline{C_1} + [H] [f_2] \overline{C_2} \quad (\text{A4. 89})$$

Dada la ecuación (A4.81), la solución general es entonces

$$\overline{y_b} = [H] [f_1] \overline{C_1} + [H] [f_2] \overline{C_2} + \overline{y_b^p} \quad (\text{A4. 90})$$

Al sustituir la ecuación (A4.90) en la condición en el centro; esto es, en la ecuación (A4.72); se tiene

$$\left. \frac{d\overline{y_b}}{dx} \right|_{x=0} = [H] \left[\frac{df_1}{dx} \right]_{x=0} \overline{C_1} + [H] \left[\frac{df_2}{dx} \right]_{x=0} \overline{C_2} = \overline{0} \quad (\text{A4. 91})$$

Sustituyendo la ecuación (A4.90) en la condición en la superficie externa, la ecuación (A4.73), resulta

$$\left. \frac{d\overline{y_b}}{dx} \right|_{x=1} = [H] \left[\frac{df_1}{dx} \right]_{x=1} \overline{C_1} + [H] \left[\frac{df_2}{dx} \right]_{x=1} \overline{C_2} = [Bi] \left(\overline{y_b^f} - [H] [f_1]_{x=1} \overline{C_1} - [H] [f_2]_{x=1} \overline{C_2} - \overline{y_b^p} \right) \quad (\text{A4. 92})$$

Al escribir la ecuación (A4.92) con el orden más conveniente

$$\left\{ [Bi]^{-1} [H] \left[\frac{df_1}{dx} \right]_{x=1} + [H] [f_1]_{x=1} \right\} \overline{C_1} + \left\{ [Bi]^{-1} [H] \left[\frac{df_2}{dx} \right]_{x=1} + [H] [f_2]_{x=1} \right\} \overline{C_2} = \overline{y_b^f} - \overline{y_b^p} \quad (\text{A4. 93})$$

el sistema formada por las ecuaciones (A4.91) y (A4.93) lleva a la especificación de las constantes arbitrarias, que resultan ser

$$\begin{aligned} \bar{C}_1 = & \left\{ [Bi]^{-1} [H] \left(\left[\frac{df_1}{dx} \right]_{x=1} - \left[\frac{df_2}{dx} \right]_{x=1} \left[\frac{df_2}{dx} \right]_{x=0}^{-1} \left[\frac{df_1}{dx} \right]_{x=0} \right) \right. \\ & \left. + [H] \left([f_1]_{x=1} - [f_2]_{x=1} \left[\frac{df_2}{dx} \right]_{x=0}^{-1} \left[\frac{df_1}{dx} \right]_{x=0} \right) \right\}^{-1} (\bar{y}_b^f - \bar{y}_b^p) \end{aligned} \quad (\text{A4. 94})$$

y

$$\bar{C}_2 = - \left[\frac{df_2}{dx} \right]_{x=0}^{-1} \left[\frac{df_1}{dx} \right]_{x=0} \bar{C}_1 \quad (\text{A4. 95})$$

Así, el conjunto de velocidades de reacción aproximadas es

$$\begin{aligned} \bar{R} \approx & \left\{ [I] - \left[\frac{\partial \bar{R}}{\partial y} \right]_{x=1} [\Delta]^{-1} [\Gamma] \left\{ [v_b] [\Phi_f^2] \left[\frac{\partial \bar{R}}{\partial y} \right]_{x=1} [\Delta]^{-1} [\Gamma] \right\}^{-1} [v_b] [\Phi_f^2] \right\} \bar{R} \Big|_{x=1} \\ & + \left[\frac{\partial \bar{R}}{\partial y} \right]_{x=1} [\Delta]^{-1} [\Gamma] [\Delta_b] [H] \left([f_1] \bar{C}_1 + [f_2] \bar{C}_2 \right) \end{aligned} \quad (\text{A4. 96})$$

Y el conjunto de factores de efectividad aproximados se da por la expresión

$$\begin{aligned} \bar{\eta} = & \int_0^1 \bar{R} \frac{d\beta}{dx} dx \\ \approx & \left\{ [I] - \left[\frac{\partial \bar{R}}{\partial y} \right]_{x=1} [\Delta]^{-1} [\Gamma] \left\{ [v_b] [\Phi_f^2] \left[\frac{\partial \bar{R}}{\partial y} \right]_{x=1} [\Delta]^{-1} [\Gamma] \right\}^{-1} [v_b] [\Phi_f^2] \right\} \bar{R} \Big|_{x=1} \\ & + \left[\frac{\partial \bar{R}}{\partial y} \right]_{x=1} [\Delta]^{-1} [\Gamma] [\Delta_b] [H] \left(\int_0^1 [f_1] \frac{d\beta}{dx} dx \bar{C}_1 + \int_0^1 [f_2] \frac{d\beta}{dx} dx \bar{C}_2 \right) \end{aligned} \quad (\text{A4. 97})$$

En el caso de mayor interés práctico, cuando se tiene geometría esférica, el vector de concentraciones de los componentes clave tiene la forma

$$\begin{aligned} \bar{y}_b = & [H] \frac{1}{x} \sinh \left[x \sqrt{[\delta]} \right] \left\{ [Bi]^{-1} [H] \left\{ \sqrt{[\delta]} \cosh \left[\sqrt{[\delta]} \right] - \sinh \left[\sqrt{[\delta]} \right] \right\} \right. \\ & \left. + [H] \sinh \left[\sqrt{[\delta]} \right] \right\}^{-1} \left(\bar{y}_b^f - \bar{y}_b \Big|_{x=1} - 3 [A]^{-1} [\Delta_b]^{-1} [v_b] [\Phi_f^2] \bar{R} \Big|_{x=1} \right) \end{aligned}$$

$$+ 3 [A]^{-1} [\Delta_b]^{-1} [\nu_b]^{-1} [\Phi_f^2] \bar{R}|_{x=1} + \bar{y}_b|_{x=1} \quad (\text{A4. 98})$$

y el vector de factores de efectividad aproximados es

$$\begin{aligned} \bar{\eta} = & \left\{ [I] - \left[\frac{\partial \bar{R}}{\partial y} \right]_{x=1} [\Delta]^{-1} [\Gamma] \left\{ [\nu_b] [\Phi_f^2] \left[\frac{\partial \bar{R}}{\partial y} \right]_{x=1} [\Delta]^{-1} [\Gamma] \right\}^{-1} [\nu_b] [\Phi_f^2] \right\} \bar{R}|_{x=1} \\ & + 3 \left[\frac{\partial \bar{R}}{\partial y} \right]_{x=1} [\Delta]^{-1} [\Gamma] [\Delta_b] [H] [\delta]^{-1} \left\{ \sqrt{[\delta]} - \tanh \left[\sqrt{[\delta]} \right] \right\} \times \\ & \left\{ [Bi]^{-1} [H] \left\{ \sqrt{[\delta]} - \tanh \left[\sqrt{[\delta]} \right] \right\} + [H] \tanh \left[\sqrt{[\delta]} \right] \right\}^{-1} \times \\ & \left(\bar{y}_b^f - \bar{y}_b|_{x=1} - 3 [A]^{-1} [\Delta_b]^{-1} [\nu_b] [\Phi_f^2] \bar{R}|_{x=1} \right) \end{aligned} \quad (\text{A4. 99})$$

Así, la solución para el problema de difusión-reacción sólo requiere la evaluación del conjunto de valores y vectores propios de la matriz de coeficientes. En sistemas con varias reacciones dicha evaluación tendría que hacerse por métodos numéricos; sin embargo, se tiene la ganancia de haber reducido el problema de resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales con valores en la frontera – ecuaciones (A4.69) con las condiciones dadas por las ecuaciones (A4.72) y (A4.73) –, al de resolver un conjunto de ecuaciones algebraicas – ecuaciones (A4.71) y A(4.73) con ayuda de la ecuación (A4.99), en el caso de geometría esférica.

Sobre esta parte, aún es necesario

- 1) Buscar ejemplos de aplicación con el fin de evaluar los errores inherentes a la aproximación.
- 2) Extender el análisis a casos en que la matriz de coeficientes no sea similar a una diagonal, sino a una forma de Jordan; esto es que pueda tener multiplicidad de valores propios.
- 3) Extender el análisis al caso en que la matriz de coeficientes sea singular.